

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**SOLUÇÃO TAMPÃO QUE MIMETIZA AS
CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE DO TAMPÃO SMP
EM RESPOSTA À ACIDEZ DE SOLOS BRASILEIROS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jaderson dos Anjos Toledo

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**SOLUÇÃO TAMPÃO QUE MIMETIZA AS
CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE DO TAMPÃO SMP EM
RESPOSTA À ACIDEZ DE SOLOS BRASILEIROS**

Jaderson dos Anjos Toledo

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo.**

Orientador: Prof. João Kaminski

Santa Maria, RS, Brasil

2011

T649s Toledo, Jaderson dos Anjos
Solução tampão que mimetiza as características ácido-base do tampão SMP em
resposta à acidez de solos brasileiros / por Jaderson dos Anjos Toledo. – 2011.
98 f. ; il. ; 30 cm

Orientador: João Kaminski
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de
Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, RS, 2011

1. Ciência do solo 2. Solução TSM 3. Acidez do solo 4. Cromo hexavalente
5. P-nitrofenol I. Kaminski, João II. Título.

CDU 631.4

Ficha catalográfica elaborada por Cláudia Terezinha Branco Gallotti – CRB 10/1109
Biblioteca Central UFSM

©2011

**Todos os direitos autorais reservados a Jaderson dos Anjos Toledo. A
reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com
autorização por escrito do autor.**

**Endereço: Universidade Federal de Santa Maria / Centro de Ciências Rurais /
Departamento de Solos / Av. Roraima, nº 1000, Cidade Universitária, Bairro
Camobi, Santa Maria, RS, 97105-900.**

Fone: (55) 3220-8108; End. Eletr. jaderdat@yahoo.com.br

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

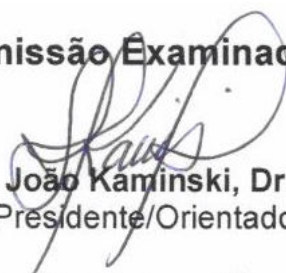
**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

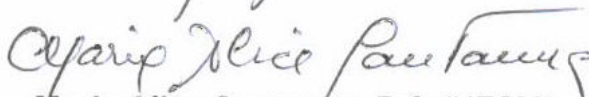
**SOLUÇÃO TAMPÃO QUE MIMETIZA AS CARACTERÍSTICAS
ÁCIDO-BASE DO TAMPÃO SMP EM RESPOSTA À ACIDEZ DE
SOLOS BRASILEIROS**


elaborada por
Jaderson dos Anjos Toledo

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

Comissão Examinadora:


João Kaminski, Dr.
(Presidente/Orientador)


Maria Alice Santanna, Dr.^a (UFSM)


Otávio Antonio de Camargo, Dr. (IAC-CSRA)

Santa Maria, 21 de fevereiro de 2011.

À minha mãe, Lucinda, que sempre me incentivou a estudar, sendo para mim o “alicerce” de tudo, através do apoio afetivo e financeiro, mas principalmente, pelo exemplo de vida.

Ao meu pai, José Lenor, pelo apoio e incentivo.

Ao meu irmão, Kassiano, pelo direcionamento e incentivo nos estudos, muito importantes quando os caminhos a percorrer eram vários e desconhecidos.

À minha namorada, Carla, pelo carinho, apoio e companheirismo, sempre valiosos em todos os momentos...

...dedico este trabalho!

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Maria, ao Departamento de Solos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela possibilidade de realização do curso de mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao incansável professor João Kaminski, pela confiança em mim depositada para a realização das atividades, pela ótima orientação oportunizada no norteamento da busca do conhecimento, discussões e correções, pelos valiosos conselhos e, principalmente, pela grande amizade.

À professora Maria Alice e ao professor Danilo, pelas idéias, conselhos, ajuda, discussões e correções, de extrema valia para o desenvolvimento do trabalho.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelo extremo profissionalismo e dedicação na transmissão dos conhecimentos que consolidaram a base de minha formação no decorrer do curso.

Aos funcionários Luiz Finamor, Alex Giuliani e Heverton Heinz, pela amizade e pelo auxílio sempre necessário no desenrolar das diversas atividades.

Aos colegas de pós-graduação, Fábio Mallmann, Alcione Miotto, Tales Tiecher, Beto Casali, Diovane Moterle, Cledimar Lourenzi, Eduardo Lorensi, Eloi Paulus, Paulo Gubiani, Marcelo Mentges e Davi Vieira, pelo coleguismo, estudos e discussões em grupo, auxílio na execução das atividades de laboratório, momentos de descontração e, principalmente, pela grande amizade cultivada.

Aos colegas e amigos do laboratório de química e fertilidade do solo, Marcos, Fabiano, Rogério e, principalmente, ao Cesar Cella e ao Renan Gonzatto, que foram meu “braço direito” na execução das atividades laboratoriais, aos quais devo os mais sinceros agradecimentos.

A todos, muito obrigado!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

SOLUÇÃO TAMPÃO QUE MIMETIZA AS CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE DO TAMPÃO SMP EM RESPOSTA À ACIDEZ DE SOLOS BRASILEIROS

AUTOR: JADESON DOS ANJOS TOLEDO

ORIENTADOR: JOÃO KAMINSKI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 21 de Fevereiro de 2011.

No Brasil, o tampão SMP vem sendo utilizado desde a década de 60 como o principal método para a estimativa da acidez potencial e/ou da necessidade de calcário do solo. No entanto, em sua composição, a solução SMP apresenta p-nitrofenol e cromato de potássio, substâncias essas com elevado potencial de contaminação ambiental e capazes de promover o desenvolvimento de metahemoglobina e carcinomas aos seus manipuladores, como consequência da exposição continuada. Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma solução tampão livre de substâncias tóxicas, capaz de mimetizar as características ácido-base do tampão SMP, na composição utilizada nos estados do RS e SC (SMP-RS/SC), em resposta à acidez de solos brasileiros. Para o desenvolvimento do novo tampão, utilizaram-se como substitutos ao p-nitrofenol e ao cromato de potássio, o imidazol e o ácido 2-(N-morfolino) etanossulfônico monohidratado (MES), respectivamente. Realizou-se a titulação do tampão SMP-RS/SC com HCl e esses dados de titulação foram utilizados como ponto de partida para que o novo tampão reproduzisse o comportamento potenciométrico do tampão SMP-RS/SC. Para tanto, empregou-se análise de regressão multiparamétrica, considerando como variáveis os valores de pKa e as concentrações dos componentes do novo tampão. A composição final para o novo tampão, denominado Tampão Santa Maria (TSM), foi obtida com: 37,5 mM de trietanolamina; 17,3 mM de imidazol; 30,7 mM de MES; 20,7 mM de acetato de cálcio e 721 mM de cloreto de cálcio; com pH inicial ajustado a 7,5. Para comparação entre o TSM e o SMP-RS/SC, utilizaram-se 42 amostras de solo oriundas de diferentes regiões fisiográficas do Brasil. Ajustou-se regressão linear entre os valores de pH-TSM e pH-SMP, e também, entre a recomendação de calcário por TSM e por SMP, alcançando-se coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,99 em ambos os casos. O TSM apresentou sensibilidade equivalente ao SMP-RS/SC na diferenciação do grau de acidez dos solos estudados, podendo ser utilizado em substituição a esse, sem a necessidade de alteração da rotina e das interpretações laboratoriais já desenvolvidas para a estimativa da acidez potencial ou necessidade de calcário do solo. À temperatura de 22 a 27 °C, o TSM apresenta uma longa vida útil, podendo ser armazenado em recipiente de plástico-polipropileno ou vidro protegido da luz, por um período de 120 a 150 dias. A substituição do tampão SMP-RS/SC pelo TSM é uma alternativa viável para os laboratórios de análise de solo evitarem a geração de resíduos perigosos e reduzirem os riscos à saúde dos técnicos manipuladores.

Palavras-chave: Solução TSM. Acidez do solo. Cromo hexavalente. p-nitrofenol.

ABSTRACT

Master Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

A BUFFER SOLUTION THAT MIMICS THE ACID-BASE CHARACTERISTICS OF THE SMP BUFFER IN RESPONSE TO THE ACIDITY OF BRAZILIAN SOILS

AUTHOR: JADESON DOS ANJOS TOLEDO

ADVISOR: JOÃO KAMINSKI

Date and Place of Defense: Santa Maria, February 21, 2011.

In Brazil, the SMP buffer has been used since the 60's as the main method to estimate the potential acidity and/or the soil lime requirement. However, SMP contains p-nitrophenol and potassium chromate, substances with high potential for environmental contamination and able to promote the development of methemoglobin and carcinomas in lab handlers as a result of continued exposure. This work aimed to develop a buffer solution free of hazardous substances which can mimic the acid-base characteristics of the SMP buffer, with the composition used in the states of RS and SC (SMP-RS/SC), in response to the acidity of Brazilian soils. To develop the new buffer, imidazole and 2-(N-morpholino) ethanesulfonic acid monohydrate (MES) were used as substitutes for p-nitrophenol and potassium chromate, respectively. The titration of the buffer SMP-RS/SC with HCl was carried out and these data were used as the starting point for the new buffer reproduce the potentiometric behavior of SMP-RS/SC buffer. To achieve this, multiparametric regression analysis was used, taking as adjustable parameters the pKa values and the concentrations of the components of the new buffer. The final composition for the new buffer, called Santa Maria buffer (TSM) was obtained with: 37.5 mM of triethanolamine; 17.3 mM of imidazole; 30.7 mM of MES; 20.7 mM of calcium acetate and 721 mM of calcium chloride; with initial pH adjusted to 7.5. For comparison between TSM and SMP-RS/SC, we utilized 42 soil samples collected in different physiographic regions of Brazil. Linear regression was performed with pH-SMP and pH-TSM values, and also, between the lime requirement by SMP and TSM, reaching determination coefficient (R^2) greater than 0.99 in both cases. The TSM had equivalent sensitivity to the SMP-RS/SC in differentiating the acidity degree of soils, and can be used replacing this, without the need for change in routine laboratory and interpretations already developed to estimate the potential acidity or need limestone of soil. At temperature from 22 to 27 °C, the TSM has a long shelf life and can be stored in plastic-polypropylene or glass containers protected from light, for a period of 120 to 150 days. The replacement of SMP-RS/SC buffer by TSM is a viable alternative for soil testing laboratories to avoid the generation of hazardous wastes and to reducing the health risks for the lab handlers.

Key words: TSM solution. Soil acidity. Hexavalent chromium. p-nitrophenol.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre a composição original do tampão SMP e a utilizada nas diferentes regiões do Brasil.....	29
Tabela 2 – Composição para as três misturas de tampões, onde as concentrações foram estimadas a partir do melhor ajuste da equação (16) aos dados de titulação do tampão SMP-RS/SC.	50
Tabela 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.....	51
Tabela 4 – Valores de pH ao longo dos 150 dias de avaliação para os três solos sob cada forma de armazenamento dos tampões.	63
Tabela 5 – Custo total para a realização de um teste no solo utilizando o SMP-RS/SC ou o TSM a partir dos custos individuais de seus componentes.	64

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Curva de titulação do solo A, com baixa capacidade tamponante, e do solo B, com alta capacidade tamponante. As necessidades de calcário desses solos são indicadas (em unidade de centimol de base por quilograma de solo) assumindo correção para atingir pH 6,0. Adaptado de McBride (1994).....31
- Figura 2 – Comportamento potenciométrico teórico do tampão SMP-RS/SC em função da acidez neutralizada. Os círculos escuros representam a soma dos valores de concentração total de cada base neutralizada obtidos segundo a equação (16) para trietanolamina, p-nitrofenol, cromato de potássio e acetato de cálcio.39
- Figura 3 – Comportamento potenciométrico teórico¹ (a) e comportamento potenciométrico experimental² (b) do tampão SMP-RS/SC e de seus componentes individualmente. ¹ Obtido de acordo com a equação (16). ² Obtido a partir da média de 4 titulações do tampão como um todo e de cada um de seus componentes individualmente, com acidez neutralizada obtida a partir do volume de HCl adicionado de acordo com a equação (17).....48
- Figura 4 – Comportamento potenciométrico teórico¹ (a) e comportamento potenciométrico experimental² (b) do Tampão Santa Maria e de seus componentes individualmente. ¹ Obtido de acordo com a equação (16). ² Obtido a partir da média de 4 titulações do tampão como um todo e de cada um de seus componentes individualmente, com acidez neutralizada obtida a partir do volume de HCl adicionado de acordo com a equação (17).....53
- Figura 5 – 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 (4 titulações). O volume de HCl adicionado foi convertido de acordo com a equação (17). Os intervalos de confiança (IC 95%) para o coeficiente

quadrático (a), coeficiente linear (b) e coeficiente independente (c) de cada regressão são apresentados.	54
Figura 6 – 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.....	56
Figura 7 – Comparação entre a recomendação de calcário para atingir pH 6,5 com base no pH-SMP e no pH-TSM 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. Alguns símbolos representam mais do que um valor observado.	57
Figura 8 – Distribuição de frequência da diferença entre a recomendação de calcário com base no pH-SMP e no pH-TSM (SMP - TSM) para os solos estudados.....	58
Figura 9 – Relação entre a acidez potencial a ser corrigida para atingir pH 7,0 e pH 6,5 e os valores de pH-SMP ou pH-TSM dos solos estudados. Intervalos de confiança (95%) para os coeficientes (quadrático – a, linear – b, e independente – c) das equações: H+Al pH 7,0 X pH-SMP (a: 1,718 a 4,076; b: -56,328 a -29,497; c: 123,35 a 198,61); H+Al pH 7,0 X pH-TSM (a: 1,514 a 3,847; b: -53,733 a -26,959; c: 115,98 a 191,68); H+Al pH 6,5 X pH-SMP (a: 1,854 a 3,890; b: -52,814 a -29,653; c: 117,21 a 182,17); e H+Al pH 6,5 X pH-TSM (a: 1,665 a 3,692; b: -50,610 a -27,345; c: 110,55 a 176,33).	60
Figura 10 – Relação entre a acidez potencial a ser corrigida para atingir pH 6,0 e pH 5,5 e os valores de pH-SMP ou pH-TSM dos solos estudados. Intervalos de confiança (95%) para os coeficientes (quadrático – a, linear – b, e independente – c) das equações: H+Al pH 6,0 X pH-SMP (a: 2,119 a 3,959; b: -52,715 a -31,779; c: 118,56 a 177,28); H+Al pH 6,0 X pH-TSM (a: 1,922 a 3,761; b: -50,539 a -29,427; c: 111,92 a 171,62); H+Al pH 5,5 X pH-SMP (a: 2,383 a 3,972; b: -51,633 a -33,547; c: 117,87 a 168,60); e H+Al pH 5,5 X pH-TSM (a: 2,229 a 3,752; b: -49,260 a -31,784; c: 113,09 a 162,50).	61

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Metodologia para a preparação do Tampão Santa Maria (TSM) e obtenção das leituras de pH-TSM.....	77
APÊNDICE B – Local de coleta e atributos físico-químicos relacionados à acidez na camada 0-20 cm dos diferentes solos.	78
APÊNDICE C – Atributos químicos relacionados à acidez dos diferentes solos após a incubação com a dose de 50% da acidez potencial estimada por SMP para pH 6,5.	79
APÊNDICE D – Acidez potencial a ser corrigida para atingir pH em água igual a 7,0; 6,5; 6,0 e 5,5 nos diferentes solos.	80
APÊNDICE E – Local de coleta e atributos físico-químicos relacionados à acidez da camada 0-10* e 0-20** cm dos diferentes solos.	81

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A – Informações de segurança para os produtos químicos componentes das soluções SMP-RS/SC e TSM.....	82
ANEXO B – Quantidades de calcário necessárias para elevar o pH em água do solo a 5,5; 6,0 e 6,5 estimadas pelo índice TSM.	98

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 HIPÓTESES	18
3 OBJETIVOS	19
3.1 Objetivo geral	19
3.2 Objetivos específicos.....	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1 O uso do tampão SMP no Brasil e os problemas relacionados à sua composição	20
4.2 Métodos para estimativa da necessidade de corretivo do solo livres de substâncias tóxicas	23
4.3 Considerações teóricas para o desenvolvimento de soluções tampão.....	29
4.3.1 Características a serem observadas	30
4.3.1.1 Faixa de atuação.....	30
4.3.1.2 Escolha dos componentes tamponantes.....	32
4.3.1.3 Curvas de titulação.....	33
4.3.2 Modelagem do comportamento potenciométrico de soluções tampão em função da neutralização da acidez	34
5 MATERIAL E MÉTODOS	40
5.1 Titulação do tampão SMP-RS/SC e de seus componentes individuais.....	40
5.2 Determinação da composição ótima para o novo tampão	41
5.3 Comparação entre os tampões nas leituras do pH de equilíbrio com o solo	42
5.3.1 Amostras de solo utilizadas.....	42
5.3.2 Leitura de pH de equilíbrio do solo com os tampões.....	43
5.3.3 Estimativa da necessidade de calcário.....	44
5.3.4 Ajuste da relação entre a acidez potencial e os valores do pH de equilíbrio do solo com os tampões	44
5.4 Avaliação da vida útil do novo tampão sob armazenamento	45
5.5 Avaliação dos custos para a composição do novo tampão	45
5.6 Avaliação toxicológica dos componentes dos tampões	46

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1 Desenvolvimento do novo tampão	47
6.2 Comparação entre os tampões nas leituras do pH de equilíbrio com o solo	54
6.3 Avaliação da vida útil do novo tampão sob armazenamento	62
6.4 Avaliação dos custos econômicos para a composição do novo tampão	63
7 CONCLUSÕES	66
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
9 APÊNDICES	77
10 ANEXOS	82

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos solos brasileiros apresenta caráter ácido, possuindo acidez bastante variada. A estimativa da quantidade de corretivo, em geral calcário, a se adicionar ao solo é feita com base em sua acidez potencial, através de métodos que consideram a atividade de íons H^+ na fase líquida (caráter ácido), bem como o tipo e quantidade de substâncias orgânicas ou inorgânicas na fase sólida do solo, responsáveis pela liberação de H^+ (acidez do solo). Deste modo, para garantir a eficiência na correção do solo, um método de estimativa da acidez potencial deve ser confiável, apresentando boa reprodutibilidade e calibração para as condições de solo existentes.

Dentre os vários métodos desenvolvidos para esse fim, o mais comumente utilizado no Brasil é o tampão SMP, originalmente proposto por Shoemaker, Mclean e Pratt em 1961. Sua grande popularidade se deve à simplicidade de preparo e utilização, o que o torna um método prático e, portanto, de grande utilização nos laboratórios de rotina de análise de solo. No entanto, o tampão SMP apresenta a desvantagem de conter p-nitrofenol e cromato de potássio. O p-nitrofenol e o cromo hexavalente (presente no cromato de potássio) são substâncias consideradas tóxicas, pois além do alto potencial de contaminação ambiental, são capazes de provocar o desenvolvimento de metahemoglobina e carcinomas aos seus manipuladores por exposição crônica.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos possui normativas que caracterizam o p-nitrofenol e o cromo hexavalente como resíduos perigosos. Além de regulamentarem as disposições para o armazenamento, transporte, tratamento e descarte desses e outros resíduos, tais normativas também caracterizam as unidades geradoras de resíduos em geral. Nesse sentido, uma vez que o tampão SMP foi elaborado muito antes da implantação destas leis, alguns trabalhos foram desenvolvidos visando a sua substituição, ou simplesmente dos componentes tóxicos em sua constituição. Como exemplo pertinente, pode-se relacionar a solução tampão elaborada por Sikora (2006), que mimetiza o comportamento potenciométrico do tampão SMP, apresentando alta correlação e elevada eficiência na estimativa da necessidade de calcário para solos dos Estados Unidos, podendo

assim ser introduzido nos laboratórios de análise de solo, em substituição ao SMP, sem a necessidade de alteração nas interpretações para recomendação de calcário. No Brasil, a falta de uma legislação específica relacionada ao tratamento e/ou descarte dos resíduos gerados pelos laboratórios de análise de solo e, principalmente, ao enquadramento desses laboratórios como unidades poluidoras, demonstra que muito pouco tem sido feito nesse sentido. Tal constatação se torna um fato preocupante ao considerar-se o grande número e a elevada atividade destes estabelecimentos no País nos últimos anos. Muito embora nos laboratórios de análise de solo, a utilização do tampão SMP não seja a única fonte de resíduos tóxicos, o emprego de tal método certamente contribui com boa parte do volume dos rejeitos gerados periodicamente por esses estabelecimentos, uma vez que a estimativa da acidez potencial é um procedimento importante e rotineiro na análise de solos.

Nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, a composição do tampão SMP utilizada apresenta alterações em relação à original, sendo também diferente da composição empregada nas demais regiões do Brasil. Desta maneira, testes realizados em solos brasileiros demonstraram que o tampão-Sikora não mimetizou o tampão SMP na composição empregada no RS e SC, nesse trabalho denominado SMP-RS/SC. Assim, no sentido de diminuir os possíveis riscos à saúde humana e ao meio ambiente em geral, acredita-se que a busca de alternativas que visem evitar a geração massiva de resíduos tóxicos seja tão ou mais importante do que a criação de leis no intuito de regulamentar o destino dos mesmos. Diante desse panorama, faz-se necessário um estudo visando à busca de uma solução tampão com composição tal que não inclua substâncias tóxicas e que seja adequada ao universo de solos do Brasil.

2 HIPÓTESES

O tampão SMP é o principal método de predição da acidez potencial, bem como da necessidade de corretivo do solo em uso pelos laboratórios de análise de solo no Brasil. No entanto, o elevado potencial de contaminação ambiental torna o seu emprego incompatível com as crescentes preocupações ambientais na atualidade. O funcionamento da solução tampão SMP baseia-se na obtenção da variação do pH do tampão (em relação ao pH de ajuste) quando esse reage com a acidez do solo, sendo essa variação dependente do efeito de cada uma das substâncias químicas tamponantes em sua constituição. O valor de pKa e a concentração de cada uma dessas substâncias tamponantes respondem respectivamente pela faixa de pH de atuação e pelo grau ou capacidade de tamponamento da solução SMP à acidez do solo. Assim, uma alternativa de adequação ambiental seria o desenvolvimento de uma nova solução tampão, a partir da substituição dos componentes perigosos na constituição do tampão SMP por componentes não tóxicos, porém, com valores de pKa semelhantes. Nesse sentido, o grau de tamponamento (a ser definido pela concentração de cada componente) da nova solução tampão, pode ser obtido de maneira a mimetizar a resposta de pH do tampão SMP à acidez do solo, permitindo assim que os estudos de calibração já desenvolvidos para o SMP possam também ser utilizados com a nova solução tampão.

Deste modo, fundamentado nos trabalhos já desenvolvidos sobre o assunto e nas demais informações de equilíbrio ácido-base disponíveis na literatura, este trabalho apresenta as seguintes hipóteses:

- é possível desenvolver uma solução tampão livre de substâncias tóxicas e que mimetize a resposta de pH do tampão SMP, na composição utilizada nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SMP-RS/SC), à acidez de solos brasileiros; e
- a substituição do tampão SMP-RS/SC pelo novo tampão será uma alternativa viável ambiental e economicamente aos laboratórios de análise de solo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver uma solução tampão livre de substâncias tóxicas, capaz de mimetizar as características ácido-base do tampão SMP-RS/SC em resposta à acidez de solos brasileiros.

3.2 Objetivos específicos

- (a) Determinar a composição ótima para o novo tampão, capaz de reproduzir o comportamento potenciométrico do tampão SMP-RS/SC em solos brasileiros;
- (b) avaliar o desempenho do novo tampão na estimativa da necessidade de calcário de solos brasileiros;
- (c) comparar a relação entre a acidez potencial e o pH de equilíbrio do solo com o novo tampão e o tampão SMP-RS/SC para solos brasileiros;
- (d) avaliar a vida útil do novo tampão sob armazenamento; e
- (e) avaliar os custos econômicos para a confecção do novo tampão.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 O uso do tampão SMP no Brasil e os problemas relacionados à sua composição

Grande parte dos solos brasileiros é ácida, possuindo acidez bastante variada entre si, característica essa que se reflete em alterações nas práticas agrícolas necessárias para sua correção (KAMINSKI et al., 2007). Nesse sentido, a aplicação de corretivos da acidez, geralmente calcário, é uma prática que visa atenuar os efeitos deletérios da acidez do solo. A estimativa da quantidade de calcário a se adicionar ao solo é feita com base em sua acidez potencial, a qual resulta da interação entre a atividade de íons H^+ na fase líquida, com o tipo e a quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas da fase sólida do solo, responsáveis pela liberação de H^+ . Desta maneira, qualquer método que estime a acidez potencial do solo servirá também para estimar sua necessidade de calcário, para um determinado valor de pH a ser atingido (KAMINSKI et al., 2007).

No Brasil, dentre os vários métodos que se destinam a esse fim, o tampão SMP (SHOEMAKER et al., 1961) tem sido amplamente utilizado devido às suas características de simplicidade e praticidade (RAIJ, 1989), o que torna seu emprego muito conveniente em laboratórios de rotina de análise de solos. O princípio de funcionamento da solução tampão SMP baseia-se na aceleração da hidrólise do alumínio pela mistura do solo com uma solução aquosa de bases fracas. Essas bases reagem com os prótons liberados pela hidrólise provocada pelo alumínio, deslocando o equilíbrio da reação até que todo o alumínio hidrolisável tenha reagido. Em consequência, ocorre uma diminuição do pH de equilíbrio em relação à situação inicial (ΔpH), e este ΔpH é medido e correlacionado com os valores de acidez potencial obtidos para um determinado conjunto de solos, gerando uma equação obtida por ajuste matemático.

Deste modo, desde os primeiros registros de sua adoção para solos brasileiros (FREITAS et al., 1968; MIELNICZUK et al., 1969; KAMINSKI, 1974), várias equações foram desenvolvidas e o método SMP vem sendo utilizado com grande eficiência na estimativa da acidez potencial ou da necessidade de calcário

para os solos das regiões Sul, Sudeste, Centro-oeste, Norte e Nordeste do Brasil, segundo vários autores (RAIJ; QUAGGIO, 1983; SOUSA et al., 1989; PEREIRA et al., 1998; ESCOSTEGUY; BISSANI, 1999; SILVA et al., 2000; GAMA et al., 2002; CQFS-RS/SC, 2004; MOREIRA et al., 2004).

Apesar da grande popularidade do tampão SMP, sua composição lhe confere alto poder de contaminação ambiental em virtude da presença de p-nitrofenol ($C_6H_5NO_3$) e cromato de potássio (K_2CrO_4). O p-nitrofenol e o cromo hexavalente (VI), presente no cromato de potássio, são substâncias classificadas como resíduos perigosos e proibidas para descarte sem tratamento de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1980a). Além do seu potencial contaminante, tais substâncias também trazem riscos à saúde humana. No caso do cromo VI, o contato com a pele, a ingestão e a inalação podem ocasionar a irritação e perfuração da pele e mucosas além do desenvolvimento de neoplasias (tumores), dentre outros sintomas (USEPA, 1998). Já com relação ao p-nitrofenol, seu contato com a pele pode provocar irritações e sua ingestão ou inalação pode ocasionar falta de ar, perda da consciência, formação de metahemoglobina além de danos ao fígado e rins por exposição crônica (OSHA, 2007; MSDS, 2009).

Nos Estados Unidos, as leis federais existentes são bem claras quanto a normatização e caracterização da geração de resíduos. Qualquer estabelecimento que produza uma quantidade de resíduos igual ou superior a 100 kg no período de um mês é considerado uma unidade geradora de resíduos, necessitando seguir determinados protocolos para o seu armazenamento, transporte e descarte (USEPA, 1980b). Como exemplo pertinente, pode-se relacionar aqui os laboratórios de rotina de análise de solo que, aliando o uso do tampão SMP à sua grande atividade, podem constituir-se unidades geradoras de resíduos e, portanto, estarem sensíveis às disposições legais quando da necessidade de armazenamento ou descarte do resíduo gerado pela mistura do solo com o tampão. Embora os resíduos gerados pelo uso do tampão SMP não sejam os únicos oriundos dos laboratórios de análise de solo, certamente, o emprego de tal método contribui com grande parte do volume dos rejeitos gerados periodicamente por esses estabelecimentos. Isto porque a estimativa da acidez potencial é um componente de caracterização da análise de solo básica e, portanto, a intensidade de sua utilização é proporcional à demanda do laboratório. Porém, no Brasil ainda não existe uma legislação específica relativa aos

resíduos gerados pelos laboratórios de análise de solo, e nem ao enquadramento destes como unidades poluidoras, o que se torna um fato preocupante dado ao grande número de estabelecimentos deste gênero existentes no País. Apenas no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, atualmente existem 28 laboratórios em atuação cadastrados junto à Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e Tecido Vegetal (ROLAS) (EMBRAPA, 2010). Já em caráter nacional, entre laboratórios de análise de solo públicos e privados que possuem o selo de qualidade do Instituto Agrônomo de Campinas, existem mais 90 estabelecimentos (IAC, 2005). No entanto, nos últimos anos tem se percebido alguns avanços da legislação brasileira nesse sentido, pois através de algumas de suas resoluções, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) veio a tratar sobre resíduos, embora ainda com pouca especificidade. A resolução CONAMA de número 313 de outubro de 2002 trata do inventário dos resíduos industriais e, em seu artigo 4º, menciona que as indústrias, inclusive as que fabricam produtos químicos ou que os manipulam, devem declarar ao órgão estadual correspondente informações sobre a geração, características, armazenamento, transporte e destinação de seus resíduos sólidos (considerados também como semi-sólidos, gasosos contidos e líquidos). A resolução CONAMA de número 330 de abril de 2003 instituiu a câmara técnica de saúde, saneamento ambiental e gestão de resíduos, com a finalidade de, entre outras atribuições, propor normas e critérios para o licenciamento ambiental de atividades potencial ou efetivamente poluidoras. E, a resolução CONAMA de número 420 de dezembro de 2009, em seu anexo II, apresenta valores orientadores de qualidade do solo e de águas subterrâneas quanto à presença de substâncias químicas (dentre elas os fenóis e o cromo), além de dispor sobre critérios e estabelecer diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Dentro desse contexto, a busca de alternativas que visem evitar a geração massiva de resíduos tóxicos, diminuindo os possíveis riscos à saúde humana e ao meio ambiente em geral, por seu caráter preventivo, torna-se tão ou mais importante do que o desenvolvimento de leis no intuito de regulamentar o destino dos resíduos gerados. Para tanto, a percepção do problema pelas instituições de pesquisa e principalmente pelos órgãos governamentais, pode ser considerado como o grande e primeiro passo.

4.2 Métodos para estimativa da necessidade de corretivo do solo livres de substâncias tóxicas

Além da SMP, outras soluções tampão também foram desenvolvidas com a finalidade de estimar a acidez potencial ou a necessidade de calcário para os solos dos Estados Unidos, as quais possuem em comum, além da finalidade e da técnica, a presença de substâncias tóxicas em suas composições. Alguns exemplos são as soluções desenvolvidas por Woodruff (1948), Adams e Evans (1962), Yuan (1974) e Mehlich (1976), que possuem respectivamente p-nitrofenol (nos dois primeiros casos), cromo VI e bário, como alguns de seus componentes. Nesse sentido, após a implantação das leis federais regulamentadas pela USEPA, vários estudos acabaram sendo conduzidos na busca de alternativas para a substituição ou adaptação destes métodos de análise, agora considerados potencialmente poluidores.

Dentre os trabalhos que buscaram evitar a geração de resíduos tóxicos, substituindo o método utilizado para estimar a necessidade de corretivo do solo, pode-se relacionar os desenvolvidos por Liu et al. (2004, 2005) e Kissel et al. (2007). A incubação do solo com a adição de uma base (normalmente carbonato de cálcio ou hidróxido de cálcio), embora seja um procedimento demorado, é considerado um dos métodos mais exatos para a obtenção da acidez potencial e, por conseguinte, da necessidade de corretivo do solo (ALABI et al., 1986; SKOUSEN; Mc DONALD, 2005), sendo por vezes empregado na calibração de métodos baseados em soluções tampão (NOLLA; ANGHINONI, 2004). De acordo com Liu et al. (2004), a necessidade de corretivo pode ser obtida por uma titulação direta do solo com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Tais autores relatam que devido a linearidade da relação entre o pH do solo e a adição de base na faixa de pH de 4,5 a 6,5, a dose de corretivo a se adicionar ao solo (até pH 6,5) pode ser obtida por extrapolação linear a partir dos três primeiros pontos de titulação da curva de neutralização da amostra de solo até pH 7,0. Porém, os autores também afirmam que tal procedimento estima 80% da necessidade de corretivo quando comparado ao método padrão de incubação do solo com Ca(OH)_2 por três dias. Posteriormente, os mesmos autores buscaram aprimorar esta técnica para sua adoção em laboratórios de rotina, visando principalmente diminuir o tempo envolvido no procedimento laboratorial (LIU et al.,

2005). Nesse sentido, os autores indicaram que uma simples adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à amostra de solo seria o suficiente para a obtenção de uma equação de regressão linear entre o pH a atingir e a adição de base, necessitando para tanto, que se realizasse uma leitura de pH do solo antes da adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

De maneira semelhante a Liu et al. (2005), Kissel et al. (2007) também propuseram a determinação da necessidade de corretivo do solo através de uma simples titulação com solução de hidróxido de cálcio. No entanto, a titulação direta igualmente proposta pelos autores acima, muito embora possa garantir elevada correlação na estimativa da necessidade de corretivo do solo com o método ao qual foi comparada (ADAMS; EVANS, 1962), apresenta como desvantagem à sua adoção em laboratórios de rotina de análise de solo, a necessidade de possíveis alterações nas interpretações laboratoriais para a recomendação de calcário.

Por outro lado, dentre os trabalhos que procuraram adaptar ou substituir as soluções tampão existentes, através da eliminação de seus componentes tóxicos, encontram-se os de Huluka (2005), Sikora (2006), Sikora e Moore (2008) e Hoskins e Herich (2008).

Huluka (2005) propôs em seu trabalho a alteração do tampão originalmente desenvolvido por Adams e Evans (AE) em 1962, através da substituição do p-nitrofenol por fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4). Segundo o autor, tal substituição apresenta benefícios ao ambiente e aos procedimentos laboratoriais, uma vez que o KH_2PO_4 possui tamponamento similar ao p-nitrofenol e nenhuma toxicidade conhecida. O tampão de Huluka foi desenvolvido buscando reproduzir um valor de pH equivalente ao do tampão AE após reagir com o solo, no entanto, Sikora e Moore (2008) afirmaram que o tampão desenvolvido por Huluka apresentou baixa precisão em mimetizar o tampão AE. Assim, Sikora e Moore (2008) optaram por desenvolver uma nova solução tampão, denominada Moore-Sikora (MS). Tais autores relatam que o tampão MS foi projetado considerando o uso de produtos químicos não tóxicos e com valores prováveis de pKa na faixa de pH desejada. Deste modo, o tampão MS, composto por ácido bórico, MOPS (ácido 3-(N-morfolino) propanosulfônico), MES (ácido 2-(N-morfolino) etanossulfônico monohidratado), hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de potássio (KCl), apresentou coeficiente de correlação superior a 0,98 (nas leituras do pH de equilíbrio com o solo) com o tampão AE original (SIKORA; MOORE, 2008).

Hoskins e Herich (2008) propuseram a alteração do tampão desenvolvido por Mehlich (1976) através da substituição do cloreto de bário (BaCl_2). De acordo com os autores, o cloreto de bário dissocia-se facilmente a qualquer pH e a sua principal função é agir como trocador divalente na extração da acidez trocável do solo, além de agir como conservante inibindo o desenvolvimento de microorganismos na solução, por ocasião de seu armazenamento. Deste modo, os autores utilizaram três critérios para a adoção de um substituto ao bário. O primeiro foi que o cátion substituto possuísse tamanho semelhante ao do bário, o segundo, que fosse divalente para manter as reações no complexo de troca do solo e o terceiro, que fosse atóxico, elegendo desta maneira o cálcio, suprido através de cloreto de cálcio (CaCl_2). Assim, de acordo com seus autores, o tampão desenvolvido e denominado Mehlich Modificado (MM), foi indicado também como substituto ao tampão SMP, uma vez que apresentou elevada correlação na recomendação de calcário com esse método, além de eliminar os possíveis danos à junção entre o eletrodo de referência e o de vidro no eletrodo combinado de pH, ocasionados pelo uso continuado desse eletrodo em contato com a suspensão de solo-água-solução SMP. Em adição, Wolf et al. (2008) realizaram uma comparação entre os tampões SMP e MM, relatando que o tampão MM foi mais exato que o SMP na predição da necessidade de calcário para os solos da região da Pensilvânia (EUA). No entanto, embora a substituição do tampão SMP pelo MM seja uma alternativa viável, os valores do pH de equilíbrio do solo com o tampão para as duas soluções em questão são diferentes, o que indica a necessidade de um estudo de calibração ou conversão.

Por sua vez, Sikora (2006) buscou desenvolver uma solução tampão que mimetizasse a SMP para os solos dos Estados Unidos, por considerar que esse tampão é utilizado por um maior número de laboratórios, quando comparado aos de Woodroff, Adams-Evans e Mehlich, de acordo com o programa de teste de proficiência norte americano (NAPT) para laboratórios. Na busca de substâncias não tóxicas em substituição ao p-nitrofenol e ao cromato de potássio, Sikora (2006) utilizou os seguintes critérios: as substâncias substituintes deveriam possuir valores de pKa similares aos dos compostos que seriam substituídos, apresentar uma região linear nas curvas de titulação com ácido e serem monoprotonáveis. Por conseguinte, Sikora (2006) utilizou como substitutos ao p-nitrofenol e ao cromato de potássio, respectivamente os componentes imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) e MES ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$). De

acordo com o autor, as concentrações adequadas para os componentes do novo tampão, denominado tampão-Sikora, foram obtidas através de uma técnica de ajuste, com o auxílio do software TableCurve-2D para análise de regressão multiparamétrica. Para tanto, o autor utilizou o modelo matemático de predição do comportamento do tampão SMP na neutralização da acidez, as curvas de titulação do tampão SMP com HCl, e os valores de pKa existentes na literatura para os componentes dos dois tampões.

Utilizando os itens descritos acima, Sikora (2006) relata ter realizado um refinamento dos valores de pKa e das concentrações para os componentes de sua solução tampão, buscando reproduzir a curva de titulação do tampão SMP em HCl, tendo chegado após o terceiro refinamento à seguinte composição: 69,6 mM de trietanolamina; 13,7 mM de imidazol; 31,4 mM de MES; 89,3 mM de ácido acético, 2,0 M de KCl e com pH inicial ajustado a 7,7. Deste modo, o tampão-Sikora apresentou alta correlação com o tampão SMP nas leituras do pH de equilíbrio com o solo, além de elevada eficiência na estimativa da necessidade de calcário para solos dos Estados Unidos. A similaridade nos valores do pH de equilíbrio do solo com os tampões permite que o tampão-Sikora possa ser introduzido nos laboratórios de análise de solo, em substituição ao SMP, sem a necessidade de uma calibração prévia ou de alteração na interpretação dos dados para recomendação de calcário. O tampão-Sikora também apresentou longa vida útil, podendo ser armazenado sem alterações por pelo menos 150 dias. Em outro estudo, Sikora fez uma análise dos custos envolvidos na confecção do seu tampão, onde afirma que embora apresente um custo por amostra de solo cerca de três centavos de dólar superior ao do SMP, esse fato pode ser compensado pela dispensa da necessidade de disposição como resíduo perigoso (SIKORA, 2007).

No Rio Grande do Sul, o método SMP foi introduzido em 1964, por ocasião do acordo UFRGS / Wisconsin University (KAMINSKI et al., 2007). No entanto, a composição do tampão SMP empregado nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SMP-RS/SC) não é exatamente igual à original, conforme descrito em Tedesco et al. (1995), sendo também diferente da utilizada nas demais regiões do Brasil, conforme descrito em Rajj e Quaggio (1983). De acordo com Ciprandi (1993), no trabalho de Murdock et al. (1969) foi constatado que as quantidades de corretivos recomendadas pela tabela original proposta por Shoemaker et al. (1961) eram

aproximadamente duas vezes maiores do que as obtidas por incubação do solo para atingir pH 6,4. Assim, a proporção solo:água:solução SMP foi dobrada em relação à original, bem como a concentração dos componentes da solução tampão, à exceção do acetato de cálcio, que foi mantida igual. A solução SMP modificada foi então adotada para utilização nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, conforme a metodologia descrita por Mielniczuk et al. (1969) e Tedesco et al. (1995). Com base nisso, quando foi testado em solos brasileiros o tampão-Sikora não apresentou a mesma eficiência, pois não mimetizou o tampão SMP-RS/SC para esses solos, indicando a necessidade de alterações em sua composição na busca de tal objetivo (KAMINSKI et al., 2007). Tal constatação já era de se esperar, uma vez que o tampão-Sikora foi desenvolvido para mimetizar o comportamento da solução SMP em sua composição original (SHOEMAKER et al., 1961). Além disso, o tampão-Sikora não foi projetado para solos com acidez elevada, quando o pH de equilíbrio do solo com o tampão se estabeleça abaixo de 5,3 (SIKORA, 2006, 2007), condição essa que representa boa parte dos solos brasileiros que necessitam de calcário. Desta maneira, faz-se necessário um estudo visando à busca de uma solução tampão com composição livre de substâncias perigosas e que se mostre adequada à condição de acidez de solos brasileiros. Para tanto, inicialmente torna-se necessária uma análise dos fundamentos teóricos que explicam o comportamento da solução SMP ao reagir com a acidez, a fim de obter o modelo matemático que represente o comportamento potenciométrico da composição do tampão SMP de interesse.

Em adição ao relatado, um tampão que se destine a substituir o SMP para solos brasileiros deve ser submetido a uma adequada calibração, já que mesmo o SMP apresenta problemas relativos à sua calibração entre as diferentes regiões do Brasil, como relatado por Kaminski et al. (2002). O procedimento no qual se baseia o método SMP para prever a acidez potencial ou a necessidade de corretivo do solo equivale a uma titulação potenciométrica de um só ponto (KAMINSKI et al., 2002). Sendo assim, o ponto de equilíbrio ácido-base que gera um pH da suspensão solo-solução tamponante deve ser adequadamente estabelecido e correlacionado com os valores de acidez potencial reais para a gama de solos utilizada, garantindo assim confiabilidade ao modelo matemático gerado pelo ajuste entre essas duas variáveis. Um claro exemplo de que a calibração realizada para o método SMP dentre as

várias regiões do Brasil não se mostrou adequada são as várias equações desenvolvidas para este fim, dentre as quais se pode relacionar Rajj e Quaggio (1983), Corrêa et al. (1985), Sousa et al. (1989), Pavan et al. (1992), Maeda et al. (1997), Pereira et al. (1998), Escosteguy e Bissani (1999), Silva et al. (2000), Nascimento (2000), Kaminski et al. (2002), Silva et al. (2002), Gama et al. (2002), Sambatti et al. (2003), Moreira et al. (2004), Silva et al. (2006) e Chaves et al. (2007), que mesmo quando são utilizadas para solos semelhantes, apresentam estimativas diferentes, como mostram os dados de Casali et al. (2006).

O motivo de tal variação pode ser atribuído, em um primeiro momento, às diferenças na composição do tampão SMP, expressas nas proporções solo:água:tampão empregadas. Isso acaba por promover variações na concentração dos componentes do tampão SMP que efetivamente reagem com a acidez do solo (Tabela 1), resultando em leituras do pH de equilíbrio do solo com o tampão diferentes para uma mesma acidez potencial. Já em um segundo momento, o motivo para essa variação pode estar relacionado ao procedimento utilizado para a obtenção dos valores de acidez potencial do solo (H+Al). Dentre as 16 equações de estimativa da acidez potencial do solo relacionadas acima, apenas a proposta por Kaminski et al. (2002) foi elaborada com valores de H+Al obtidos por incubação do solo com doses de carbonato de cálcio (CaCO_3). Já os demais autores utilizam na calibração do método SMP valores de H+Al extraídos por acetato de cálcio 0,5 M a pH 7,0. Destacando a elevada correlação entre os métodos SMP e acetato na estimativa da acidez potencial do solo, o que é de se esperar, uma vez que os dois métodos se destinam à mesma finalidade. Porém, já em 1969 Vettori previa a possível subestimação do acetato na extração da acidez potencial do solo, recomendando a adição de 10% ao valor obtido na titulação, o que ainda pode não ser o suficiente para alguns tipos de solo (principalmente os mais tamponados), como mostraram os trabalhos de Ernani e Almeida (1986) e Kaminski et al. (2002). Assim, o uso desse procedimento acaba por gerar estimativas equivocadas da real acidez potencial do solo, amplificando o problema quando se utilizam tais estimativas visando o cálculo da CTC a pH 7,0 e da saturação por bases do solo.

Tabela 1 – Comparação entre a composição original do tampão SMP e a utilizada nas diferentes regiões do Brasil.

Substância	Shoemaker et al. (1961)			Raij e Quaggio (1983)*			Tedesco et al. (1995) [†]		
	g l ⁻¹	mM	mM ⁽¹⁾	g l ⁻¹	mM	mM ⁽¹⁾	g l ⁻¹	mM	mM ⁽¹⁾
Trietanolamina (d=1,12 g ml ⁻¹)	2,8	18,8	12,5	5,6	37,5	6,3	5,6	37,5	12,5
p-nitrofenol	1,8	12,9	8,6	3,6	25,9	4,3	3,6	25,9	8,6
Cromato de K	3,0	15,5	10,3	6,0	30,9	5,2	6,0	30,9	10,3
Acetato de Ca (anidro)	2,0	12,6	8,4	4,0	25,2	4,2	2,0	12,6	4,2
Cloreto de Ca (dihidratado)	53,1	361,2	240,8	106,2	722,4	120,4	106,0	721,0	240,3
Proporção	Solo 1	Água 1	Tampão 2	Solo 1	Água ⁽²⁾ 2,5	Tampão 0,5	Solo 1	Água 1	Tampão 0,5
pH inicial	7,5			7,5			7,5		

⁽¹⁾ Concentração na suspensão solo-água-tampão. * Composição utilizada para estimativa da acidez potencial em solos das regiões Sudeste (SP, RJ, MG, incluindo o PR), Centro-oeste (MS, GO), Norte (AM, PA) e Nordeste (PB, PE) do Brasil. [†] Composição utilizada para estimativa da acidez potencial em solos da região Sul (RS, SC) do Brasil. ⁽²⁾ Ou solução 0,01M de CaCl₂.

Deste modo, ao considerar-se o conceito puramente químico de acidez, pode-se descrevê-lo como sendo igual à quantidade de uma base necessária para sua neutralização até que o pH do meio seja neutro, como definido por Volkweis (1969). Nesse sentido, embora trabalhosa e demorada, a titulação direta realizada através da incubação com adição de uma base é o método mais exato para a determinação da acidez potencial do solo, dado a diversidade de solos existentes e as propriedades neles ocorrentes (KAMINSKI et al., 2002). Por fim, sabendo que a equação de calibração de uma solução tampão é função do grupo de solos utilizado, em sua construção torna-se imprescindível que se utilize uma gama de solos que contemple todas as faixas de acidez ocorrentes, desde as mais baixas até as mais elevadas.

4.3 Considerações teóricas para o desenvolvimento de soluções tampão

Com base no exposto até aqui, verifica-se que no desenvolvimento da curva de calibração de uma solução tampão, ao se utilizar como valores de acidez potencial de referência aqueles obtidos por meio de incubação do solo com adição

de uma base, pode-se aliar a exatidão de um método com a rapidez e simplicidade do outro. No entanto, a eficiência no funcionamento de uma solução tampão não se resume apenas à sua adequada calibração para as condições de solo e acidez existentes. Quando se busca desenvolver uma solução tampão, algumas considerações teóricas devem ser observadas no intuito de que a solução mostre-se adequada em diferenciar o grau de acidez dos solos para os quais será empregada. Além disso, se o objetivo é que a solução a ser desenvolvida mimetize o funcionamento de outra já existente, um aspecto importante é a obtenção ou definição do comportamento dessa solução ao reagir com a acidez, a fim de que a nova solução possa reproduzir o mesmo comportamento.

4.3.1 Características a serem observadas

4.3.1.1 Faixa de atuação

De acordo com Stoll e Blanchard (1990), o fato de que soluções parcialmente neutralizadas de ácidos ou bases fracas oferecem resistência à mudança de pH quando da adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes, leva ao conceito de tamponamento. Deste modo, uma solução tampão de determinada substância consiste de um ácido e sua base conjugada, ou de uma base e seu ácido conjugado.

O pKa de um tampão pode ser entendido como o valor de pH em que as concentrações do ácido ou base conjugados são iguais. Assim, o poder ou capacidade tamponante de uma solução tampão é dependente da quantidade total do ácido e da base disponíveis (SILVA; SIMONI, 2000) e, em geral, limita-se às situações em que a proporção entre base (A^-) e ácido (HA) conjugados se encontra na faixa:

$$1/10 < (A^-/HA) < 10/1,$$

o que corresponde, pela equação de Henderson-Hasselbalch (HARRIS, 2001), às condições em que o pH da solução tampão esteja situado no intervalo:

$$(pKa) - 1 < pH < (pKa) + 1.$$

Deste modo, ao considerar que os solos diferentes possuem acidez diferente, é necessário empregar uma solução tampão que apresente poder tamponante em uma larga faixa de pH. Isso pode ser mais bem compreendido quando se analisa a figura 1, onde a capacidade de tamponamento da acidez pelo solo pode ser entendida como a quantidade de calcário (base) adicionada que promove a variação de uma unidade de pH. O pH do solo sobe linearmente com a quantidade de calcário (ou base) adicionada, deste modo, a curva de titulação (Figura 1) ilustra que no solo existem várias formas de ácidos fracos (principalmente grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e o alumínio trocável dos argilominerais), cada um com uma faixa de pH efetiva em particular para o tamponamento. Ao contrário dos ácidos simples, o solo não revela um ponto final de titulação, reagindo lentamente com a base adicionada e sua capacidade de tamponamento à acidez irá depender do tipo e da quantidade das formas de ácidos fracos presentes.

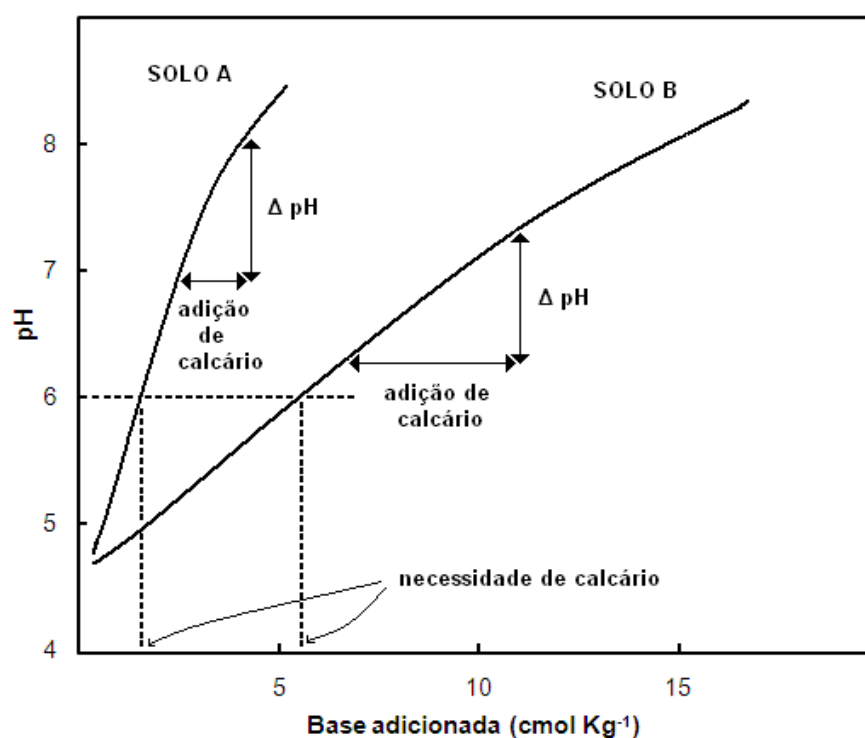


Figura 1 – Curva de titulação do solo A, com baixa capacidade tamponante, e do solo B, com alta capacidade tamponante. As necessidades de calcário desses solos são indicadas (em unidade de centímol de base por quilograma de solo) assumindo correção para atingir pH 6,0. Adaptado de McBride (1994).

Assim, para ampliar a faixa de tamponamento da solução tampão, emprega-se uma mistura constituída de três ou quatro bases fracas. Essas bases devem ser escolhidas de modo que seus pK_a s sejam distintos, mas próximos o suficiente para que a faixa de pH em que a mistura apresente poder tamponante englobe a região de pH dos solos a serem analisados. De maneira geral, a faixa de pH para solos da região sul (RHEINHEIMER et al., 2000) e demais estados brasileiros (ABREU Jr. et al., 2003) pode ser identificada como de 4,5 a 6,0, englobando valores de pH-SMP de 4,9 a 6,7 aproximadamente. Desse modo, uma solução tampão adequada às condições de acidez dos solos brasileiros deverá ser composta de uma mistura de bases com valores de pK_a que contemplem de maneira mais abrangente possível a faixa de pH ocorrente, à exemplo da SMP, em que as bases atuantes possuem em força iônica 0,5 M, pK_a s de 7,9 para trietanolamina (SMITH; MARTEL, 1975); 6,85 para o p-nitrofenol (MARTELL; SMITH, 1977); 5,81 para o cromato de potássio (SMITH; MARTEL, 1976) e 4,5 para o acetato de cálcio (MARTELL; SMITH, 1977).

4.3.1.2 Escolha dos componentes tamponantes

De acordo com Woodruff (1948), uma propriedade desejável em uma solução tamponada é que a combinação de substâncias químicas não reaja desfavoravelmente com o solo. Uma vez que o potencial de tamponamento máximo ocorre quando o pH é igual ao pK_a , utilizando tal critério para se atingir a faixa de pH normalmente ocorrente em solos, pode-se lançar mão de uma série de substâncias tamponantes, como por exemplo aquelas relacionadas por Harris (2001). No entanto, algumas dessas substâncias não agem somente tamponando o pH, mas apresentam outras interações com os componentes do solo, sendo a complexação de metais uma delas (STOLL; BLANCHARD, 1990). Assim, de acordo com Sikora (2006), se um composto possui elevada afinidade por alumínio (Al), ele pode dissolver esse componente potencialmente da fase sólida do solo e disponibilizar mais Al em solução do que apenas a fração trocável. Além disso, o Al complexado pode alterar a capacidade prevista do tampão em reagir com a acidez do solo, encobrindo-a ou mascarando-a. Por esta razão, a gama de componentes tamponantes para uma solução tampão fica limitada aos monoprotonáveis, ou seja,

àqueles que reagem com apenas um H^+ . Adicionalmente, a seleção de substâncias químicas não tóxicas para a preparação de soluções tampão, de acordo com Good et al. (1966), deve atender às seguintes exigências:

- possuir máxima solubilidade em água, para permitir a utilização de estoques concentrados;
- a temperatura, bem como a composição iônica do meio e a concentração da substância tamponante, devem exercer influência mínima no seu grau de dissociação;
- na busca de simplicidade, as substâncias tamponantes não devem formar complexos, porém, caso isto ocorra, os complexos formados devem ser solúveis em água e as constantes de ligação dos mesmos devem ser conhecidas;
- as substâncias tamponantes devem ser tão estáveis quimicamente quanto possível e resistir à degradação enzimática promovida pela ação microbiana;
- não devem absorver luz nas regiões do visível ou ultravioleta do espectro, evitando assim a fotossensibilidade; e
- suas soluções devem ser facilmente preparáveis e de preferência, a partir de materiais de baixo custo.

4.3.1.3 Curvas de titulação

Considerando-se o exemplo de uma titulação hipotética de 10 ml de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M com ácido clorídrico (HCl) na mesma concentração, onde se monitora a variação de pH de acordo com a adição do ácido. Pode-se prever que o pH do titulado antes da adição do ácido será igual a 13 (pois, $pOH = -\log [OH^-] = 1$, logo $pH = 14 - pOH = 13$). Deste modo, à medida que se adiciona HCl ocorre redução no valor de pH, onde pode-se inferir que quando forem adicionados 10 ml de HCl, ocorrerá o ponto final de titulação ou de equivalência, e o pH da solução tenderá a 7,0. A partir daí, o pH da solução decairá rapidamente quando da adição de HCl, indicando não haver mais resistência à variação no pH e a predominância do ácido.

De maneira semelhante, quando se realiza a titulação com HCl de uma solução tampão formada pela mistura de bases tamponantes com pK_a s distintos,

porém próximos em uma seqüência, pode-se inferir que a medida que a base tamponante de pKa mais elevado chega ao seu ponto de equivalência, a de pKa imediatamente inferior começa a agir. Desta forma, à medida que o pH desta solução tampão tende a baixar pela adição de ácido, e se aproximar ao pKa de cada base tamponante em sua constituição, ocorrerá resistência à variação no pH da solução e o prolongamento da curva de titulação, até que todas as bases tamponantes cheguem ao seu ponto de equivalência. Sendo assim, o prolongamento da curva de titulação de uma solução tampão será dependente da concentração das bases que a compõem e o decréscimo de pH em função da adição de ácido será tão linear quanto mais próximos forem os valores de pKa de cada base tamponante, em uma escala decrescente.

Deste modo, no desenvolvimento de uma solução tampão, a linearidade de reação com a acidez deve ser mantida na faixa de pH que englobe os solos em estudo, para que o valor preditivo da acidez do solo possa ser facilmente avaliado pela diminuição do valor de pH (SIKORA, 2006). Contudo, de acordo com Woodruff (1948), na faixa de pH de interesse, vários formatos desejados na curva de titulação de uma solução tampão podem ser obtidos, passando de côncava a linear ou convexa, por alteração na proporção de seus componentes tamponantes.

4.3.2 Modelagem do comportamento potenciométrico de soluções tampão em função da neutralização da acidez

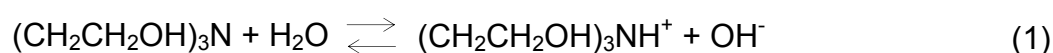
Para que se possa definir o comportamento de uma solução tampão ao reagir com a acidez, torna-se importante o conhecimento dos princípios químicos que regem a dissociação, bem como o efeito de cada um de seus componentes de acordo com o pH do meio. Com tal intuito, o desenvolvimento de um modelo teórico baseado na aplicação desses princípios torna-se uma importante ferramenta, uma vez que permite a simulação do real comportamento de uma solução tampão, além de permitir que se realizem alterações em sua composição, assegurando que as mesmas promovam o efeito desejado.

Para este desenvolvimento teórico, utilizou-se como exemplo a solução tampão SMP-RS/SC. Sua composição, que não é exatamente igual à originalmente

proposta por Shoemaker et al. (1961), encontra-se definida como segue (TEDESCO et al., 1995): trietanolamina ($149,19 \text{ g mol}^{-1}$) – 37,5 mM; p-nitrofenol ($138,11 \text{ g mol}^{-1}$) – 25,9 mM; cromato de potássio ($194,19 \text{ g mol}^{-1}$) – 30,9 mM; acetato de cálcio anidro ($158,17 \text{ g mol}^{-1}$) – 12,6 mM; e cloreto de cálcio dihidratado ($147,01 \text{ g mol}^{-1}$) – 721,0 mM. O pH inicial do tampão SMP-RS/SC é ajustado a 7,5 com NaOH e seus componentes, à exceção do cloreto de cálcio, formam um complexo de quatro bases tamponantes que resistem a variação no pH inicial da solução tampão quando reagem com a acidez do solo. Deste modo, a solução tampão experimenta maior ou menor alteração no pH após sua adição à suspensão solo-água, de acordo com o grau de acidez do solo. O cloreto de cálcio, presente em concentração bem mais elevada do que os demais componentes, exerce a função de sal de fundo ou eletrólito de suporte. Ele atua mantendo constante a força iônica da solução e, simultaneamente, na liberação da acidez trocável, através da ação do cálcio divalente no deslocamento do alumínio trocável ligado à superfície da matriz ou às partículas coloidais do solo. De acordo com Tedesco et al. (1995), no procedimento de obtenção do índice SMP (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. Deste modo, quando na suspensão solo-água-tampão, a concentração dos componentes do tampão SMP-RS/SC encontra-se sob um fator de diluição de 0,333. Sob tais condições, sua força iônica (I^1) é calculada como 0,72 M.

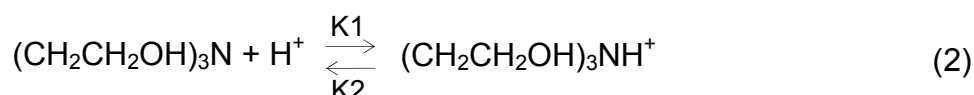
Para a modelagem do comportamento potenciométrico do tampão SMP-RS/SC que se segue, adotou-se força iônica igual a 0,5 M. Esse valor foi adotado uma vez que a equação de Davies (STUMM; MORGAN, 1995), utilizada para a representação de dados experimentais em altas concentrações de eletrólitos, permite a obtenção de coeficientes de atividade individuais a $I \leq 0,5 \text{ M}$, não existindo outra equação que seja adequada à estimativa de coeficientes de atividade para soluções com $I > 0,5 \text{ M}$.

A reação abaixo descreve o comportamento da trietanolamina, uma das quatro bases do tampão SMP-RS/SC, quando em solução aquosa.



¹ $I = 0,5(\sum C_i Z_i^2)$, onde: C_i = concentração molar do íon e Z_i = carga do íon.

Considerando tal comportamento, a reação (2) define o equilíbrio quando esta base reage com a acidez do solo, onde K1 pode ser descrito como a constante de velocidade da reação correspondente à associação e formação do ácido conjugado da base quando esta aceita o próton. Do mesmo modo, K2 pode ser entendido como a constante de velocidade da reação de dissociação da forma ácida conjugada.



Assim, a velocidade da reação de formação do ácido conjugado, $d[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]/dt$, é dependente da constante de velocidade da reação de associação (K1) e das concentrações de trietanolamina $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]$ e de íons hidrogênio $[\text{H}^+]$ no meio.

$$\frac{d[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]}{dt} = \text{K1} [\text{H}^+] [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] \quad (3)$$

Do mesmo modo, a velocidade da reação de dissociação da forma ácida conjugada, $d[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]/dt$, é dependente de K2 e da concentração do ácido conjugado existente $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]$.

$$\frac{d[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]}{dt} = \text{K2} [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] \quad (4)$$

Na condição de equilíbrio, as velocidades das reações de associação e de dissociação correspondentes às equações (3) e (4) são iguais, podendo ser expressas como:

$$\text{K1} [\text{H}^+] [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] = \text{K2} [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] \quad (5)$$

ou,

$$\frac{\text{K1}}{\text{K2}} = \text{K} = \frac{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]}{[\text{H}^+] [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]} \quad (6)$$

ou,

$$\frac{\text{K2}}{\text{K1}} = \text{Ka} = \frac{[\text{H}^+] [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]}{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]} \quad (7)$$

onde, K é a constante de equilíbrio que define a formação de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+$ e K_a , é a constante de equilíbrio que define a reação reversa, onde ocorre a dissociação de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+$. Rearranjando a expressão de equilíbrio da equação (7), onde a concentração de íons hidrogênio é expressa em função de K_a e das concentrações de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+$ e $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$ obtém-se:

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

A equação de Handerson-Hasselbach (HARRIS, 2001) explica a relação entre pH, pKa e ação tampão em qualquer ácido ou base e seus produtos (base ou ácido conjugados). Deste modo, uma vez que o valor de pH pode ser definido como o logaritmo negativo da concentração de íons hidrogênio, similarmente, o valor de pKa também pode ser definido como o logaritmo negativo de K_a . Assim, aplicando-se a expressão $-\log$ na equação (8) obtém-se:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \left[\frac{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]}{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]} \right] \quad (9)$$

Quando a atividade é levada em conta, temos que pH é igual ao logaritmo negativo da atividade de H^+ . Uma vez que a atividade de H^+ é igual ao produto do coeficiente de atividade (γ_{H^+} ²) pela concentração de H^+ , tem-se a expressão:

$$\text{pH} = -\log (\gamma_{\text{H}^+}) - \log [\text{H}^+] \quad (10)$$

Isolando $-\log [\text{H}^+]$ na expressão (10) e substituindo na equação (9) obtém-se:

$$\text{pKa} - \log (\gamma_{\text{H}^+}) - \text{pH} = \log \left[\frac{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]}{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]} \right] \quad (11)$$

De acordo com a equação de Davies (STUMM; MORGAN, 1995), o valor do γ_{H^+} é calculado como 0,733, resultando em:

$$8,03 - \text{pH} = \log \left[\frac{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]}{[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]} \right] \quad (12)$$

² $(\log \gamma_{\text{H}^+}) = -AZ^2[(\sqrt{I}/1 + \sqrt{I}) - 0,3I]$, onde: $A=0,509$ para água a 25°C; Z =carga do íon; e I =força iônica.

Assim, segundo a equação (12), quando o pH for igual a 8,03 a concentração de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+$ será igual a de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$ e a trietanolamina terá o seu máximo potencial de tamponamento do pH.

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

$$T_{\text{TEA}} = [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] + [(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+] \quad (13)$$

Isolando na equação (13) a forma ácida conjugada, substituindo na equação (11) 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:

$$[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}] = T_{\text{TEA}} \left(1 / \{1 + 10^{[\text{pka} - \log(\gamma \text{H}^+) - \text{pH}]}\} \right) \quad (14)$$

Na equação (12), ao considerarmos a condição de pH inicial (pH_i) a qual a solução tampão SMP é ajustada (7,5), o lado direito da igualdade será positivo, indicando que a concentração de ácido conjugado é maior que a de base. Deste modo, a diferença entre a concentração de base no pH inicial e a concentração de base após o tampão reagir com a acidez do solo (modificando o valor de pH para pH_r), representa a concentração de base neutralizada ($[\text{Bneut.}]$) pela acidez do solo, conforme abaixo:

$$[\text{Bneut.}] = T_{\text{TEA}} \left(1 / \{1 + 10^{[\text{pka} - \log(\gamma \text{H}^+) - \text{pH}_i]}\} - 1 / \{1 + 10^{[\text{pka} - \log(\gamma \text{H}^+) - \text{pH}_r]}\} \right) \quad (15)$$

A trietanolamina é apenas uma das bases que compõem o tampão SMP-RS/SC. Deste 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:

$$[\text{Total B neut.}] = \sum_{i=1}^4 T_i \left(1 / \{1 + 10^{[\text{pka} - \log(\gamma \text{H}^+) - \text{pH}_i]}\} - 1 / \{1 + 10^{[\text{pka} - \log(\gamma \text{H}^+) - \text{pH}_r]}\} \right) \quad (16)$$

Os fundamentos teóricos utilizados no desenvolvimento do modelo acima são similares aos empregados por Onufriev et al. (2001), Sikora (2006) e Sikora e Moore (2008). Na figura 2 encontra-se a representação gráfica do comportamento potenciométrico teórico do tampão SMP-RS/SC em função da neutralização da acidez. Para tanto, utilizou-se na equação (16) 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 pKa 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 de pH).

O modelo matemático representado pela equação (16) ganha aplicação quando se desejam realizar alterações na composição do tampão SMP-RS/SC, como por exemplo, a substituição de seus componentes tóxicos. Com base em tal modelo pode-se definir a concentração ótima para novos componentes que possam substituir os do SMP-RS/SC, assegurando assim que a nova composição reproduza a mesma curva de neutralização da acidez que a original. Cabe ressaltar que o procedimento descrito acima pode ser utilizado para a modelagem do comportamento potenciométrico de soluções tampão com várias características ácido-base, podendo ser empregado para o desenvolvimento de soluções tampão com diferentes capacidades de tamponamento em resposta à adição de ácido em uma determinada faixa de pH.

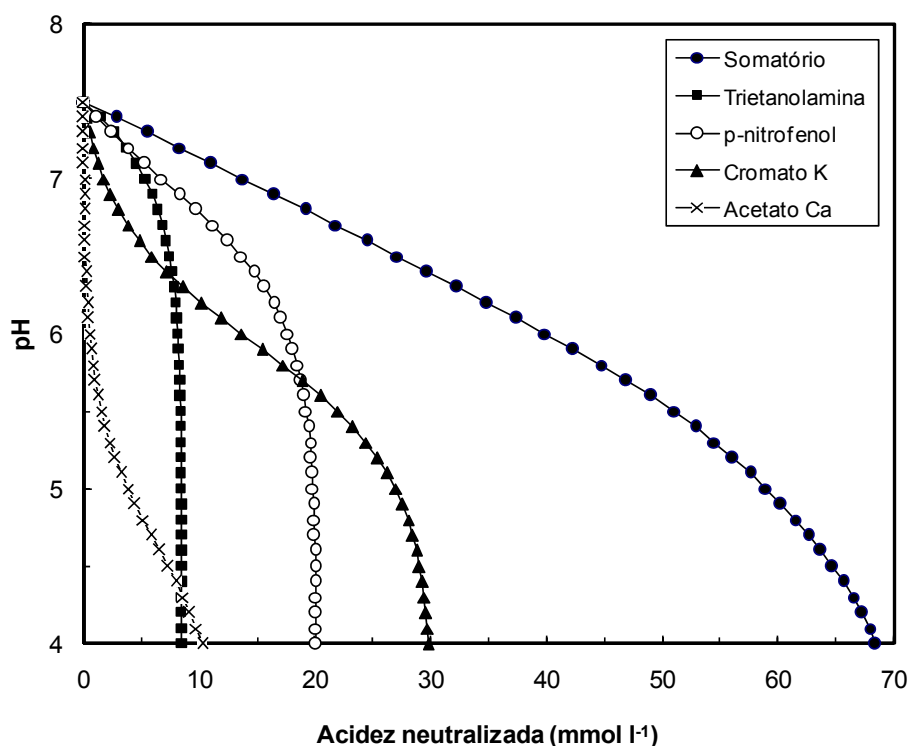


Figura 2 – Comportamento potenciométrico teórico do tampão SMP-RS/SC em função da acidez neutralizada. Os círculos escuros representam a soma dos valores de concentração total de cada base neutralizada obtidos segundo a equação (16) para trietanolamina, p-nitrofenol, cromato de potássio e acetato de cálcio.

5 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, localizado no Departamento de Solos do Centro de Ciências Rurais da Universidade Federal de Santa Maria, em Santa Maria, Rio Grande do Sul.

Todas as leituras de pH foram realizadas com o auxílio de um peagâmetro de bancada Digimed (DMPH-2), utilizando um eletrodo combinado de pH de vidro Analyser (2A13-MH), com junção de cerâmica e sistema de referência Ag/AgCl. Para a calibração do peagâmetro, que foi realizada sempre antes das medições, utilizaram-se soluções tampão padrão com pH 4,0 e 7,0, ambas com desvio padrão de 0,02 unidades de pH. Todos os procedimentos laboratoriais foram realizados à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

A construção do novo tampão se realizou a partir da solução SMP-RS/SC (TEDESCO et al., 1995) e da solução de Sikora (2006), sendo que as considerações teóricas definidas no item 4.3 deste trabalho embasaram as etapas experimentais seguintes.

5.1 Titulação do tampão SMP-RS/SC e de seus componentes individuais

Para o procedimento de titulação, o tampão SMP-RS/SC foi preparado de acordo com as concentrações e o procedimento descritos em Tedesco et al. (1995). Na titulação, utilizou-se ácido clorídrico 0,2645 M (padronizado) e, com o objetivo de manter as proporções descritas em Tedesco et al. (1995), empregou-se 10 ml do tampão SMP-RS/SC e 20 ml de água destilada. O pH da mistura de tampão e água destilada foi registrado antes do início da titulação e posteriormente, a cada 0,1 ml de HCl adicionados, finalizando-se a titulação quando a leitura de pH do meio estabilizava-se em torno de 4,0.

Do mesmo modo, realizou-se a titulação individual de cada um dos componentes do tampão SMP-RS/SC. Para tanto, preparou-se solução individual de cada componente, mantendo-se a mesma 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 pKa. 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, sendo que 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 convertidos em mmol de acidez neutralizada por litro a partir dos valores médios, conforme a expressão abaixo:

$$\text{Acidez neutralizada (mmol l}^{-1}\text{)} = \left[\frac{V_1 * M}{(V_1 + V_2)} \right] * 1000 \quad (17)$$

onde: V_1 = volume de titulante adicionado (em litros); V_2 = volume de tampão empregado (em litros); M = concentração molar do titulante e; 1000 = fator de conversão para mmol.

5.2 Determinação da composição ótima para o novo tampão

Na composição do novo tampão, utilizaram-se os componentes originais do tampão SMP, trietanolamina e acetato de cálcio, e como substitutos aos seus componentes tóxicos, o imidazol e o MES, conforme proposto por Sikora (2006).

Para determinar a concentração (T_i) ideal aos componentes do novo tampão, a equação (16) (Item 4.3.2) 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 (SS, Inc. 2002) como ferramenta para análise de regressão. Em uma primeira etapa, utilizaram-se os valores de pKa iniciais em força iônica 0,5 M de 7,90 e 4,50 para trietanolamina e acetato de cálcio, respectivamente (SMITH; MARTELL, 1975; MARTELL; SMITH, 1977). Os valores de pKa iniciais para o imidazol e o MES foram estimados ser, em força iônica 0,5 M, 6,95 e 6,10, respectivamente (STOLL; BLANCHARD, 1990). Com base nos valores de T_i estimados através da regressão anterior preparou-se a nova mistura de tampões, a qual teve o pH ajustado a 7,5 com NaOH (40% p/p) e foi titulada mantendo-se o mesmo procedimento que para o tampão SMP-RS/SC. 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 (16), obtendo-se novos valores de pKa para os seus componentes.

Utilizando o procedimento de retro-ajuste, os valores de pKa 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 mM de trietanolamina; 17,3 mM de imidazol; 30,7 mM de MES; 20,7 mM de acetato de cálcio e 721 mM de cloreto de cálcio, com pH ajustado a 7,5 (Apêndice A).

Para efeitos comparativos, o TSM e cada um dos seus componentes foram titulados empregando-se o mesmo procedimento descrito para o SMP-RS/SC. Utilizando-se a acidez neutralizada como variável independente e o pH dos tampões como variável dependente, obtiveram-se as equações de regressão de melhor ajuste 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 (16) e os valores finais estimados de T_i e pKa de cada componente.

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

5.3.1 Amostras de solo utilizadas

Para a realização dos testes de comparação entre o tampão SMP-RS/SC e o novo tampão (TSM), utilizaram-se 21 amostras de solo oriundas de diferentes regiões fisiográficas do Brasil. Desse total, 7 amostras foram provenientes de terras altas (região da Serra) e 10 de terras baixas (regiões de várzea) do estado do Rio Grande do Sul, sendo 4 provenientes da região do Cerrado brasileiro.

Todas as amostras de solo foram coletadas na camada 0-20 cm de áreas nativas, as quais não possuíam histórico de calagem. Após a coleta, o solo das amostras foi seco ao ar, moído e tamisado em malha de 2 mm, sendo em seguida caracterizado quanto aos atributos físicos e químicos relacionados à acidez (Apêndice B). Para obtenção da acidez potencial ($H+Al$), quatro repetições de cada amostra de solo (1,0 kg) foram acondicionadas em sacos de polietileno, umedecidas

em torno de 90% de sua capacidade de campo e submetidas à incubação com CaCO_3 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). Para cada solo, os valores de H+Al a pH 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0 foram obtidos pelas doses de CaCO_3 adicionadas que proporcionaram a elevação de seu pH em água a tais valores, ao final da incubação (\pm 130 dias). Realizou-se também a análise dos atributos químicos relacionados à acidez nas amostras em que se adicionou CaCO_3 (dose equivalente a 50% da acidez potencial estimada por SMP para pH 6,5), após o período de incubação (Apêndice C).

5.3.2 Leitura de pH de equilíbrio do solo com os tampões

As leituras do pH de equilíbrio do solo com o tampão SMP-RS/SC (pH-SMP) e com o novo tampão (pH-TSM) foram determinadas nas amostras de solo sem adição CaCO_3 , e também, nas amostras em que se adicionou CaCO_3 (50% do H+Al estimado por SMP para pH 6,5), totalizando 42 amostras. Para tanto, 10 cm^3 de solo e 10 ml de água destilada foram adicionados em copos plásticos, agitados com bastão de vidro e mantidos em repouso por 30 minutos. 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 minutos. Em seguida, agitou-se novamente e efetuou-se a leitura de pH-SMP ou pH-TSM da suspensão imediatamente. Todas as leituras de pH foram efetuadas em quatro repetições e os resultados apresentados como a média das mesmas. Ajustou-se regressão linear entre os valores de pH-TSM e os valores de pH-SMP. Assim, foi possível comparar estatisticamente a reta de regressão com a linha 1:1 (onde o pH-SMP é exatamente igual ao pH-TSM), através dos intervalos de confiança (95%) para os coeficientes da regressão.

5.3.3 Estimativa da necessidade de calcário

A estimativa da quantidade de calcário a se adicionar ao solo a partir das leituras de pH-SMP e pH-TSM foi obtida com base na recomendação de calcário pelo índice SMP para se elevar o pH em água do solo até 6,5 à profundidade de 20 cm, considerando PRNT de 100% (CQFS-RS/SC, 2004). Ajustou-se regressão linear entre a recomendação de calcário com base nos valores de pH-TSM e de pH-SMP. Assim, foi possível comparar estatisticamente a reta de regressão com a linha 1:1 (onde as recomendações são exatamente iguais), através dos intervalos de confiança (95%) para os coeficientes da regressão.

5.3.4 Ajuste da relação entre a acidez potencial e os valores do pH de equilíbrio do solo com os tampões

Para o ajuste da relação entre a acidez potencial do solo e os valores de pH-SMP e pH-TSM (calibração dos tampões), utilizaram-se os valores de H+Al a pH 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0 para as amostras de solo sem e com adição de CaCO_3 (Apêndice D). Para a obtenção dos valores de H+Al de cada solo, quando a dose de CaCO_3 adicionada não proporcionou elevação do pH em água ao exato valor desejado, realizou-se interpolação entre as doses adicionadas que proporcionaram pH em água imediatamente inferior e superior ao desejado. Para as amostras de solo em que se adicionou CaCO_3 , os valores de H+Al foram obtidos diminuindo-se da dose de CaCO_3 que proporcionou pH em água igual a 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0, a correspondente dose adicionada (50% do H+Al estimado por SMP para pH 6,5). Correlacionando-se os valores de pH-SMP e pH-TSM com os valores de H+Al ao respectivo pH de referência, através de análise de regressão, obteve-se o modelo matemático de estimativa da acidez potencial ou necessidade de corretivo do solo de melhor ajuste aos dados. Os resultados foram comparados estatisticamente através dos intervalos de confiança (95%) para os coeficientes das equações obtidas pela calibração dos tampões.

5.4 Avaliação da vida útil do novo tampão sob armazenamento

Para avaliar a vida útil do TSM por ocasião do armazenamento, o tampão foi acondicionado à temperatura ambiente (22 a 27 °C), de acordo com a seguinte combinação:

- (a) recipiente de plástico (polipropileno) leitoso (coloração esbranquiçada);
- (b) recipiente de plástico leitoso protegido da luz;
- (c) recipiente de vidro transparente; e
- (d) recipiente de vidro transparente protegido da luz.

Para efeitos comparativos, avaliou-se também a vida útil do tampão SMP-RS/SC, o qual foi armazenado em recipiente plástico leitoso protegido da luz e à temperatura ambiente (TEDESCO et al., 1995). Nas formas de armazenamento dos dois tampões em que houve proteção contra a luz, os recipientes foram envoltos com papel alumínio.

Utilizando-se o mesmo protocolo descrito anteriormente (Item 5.3.2), efetuaram-se as leituras de pH-SMP e pH-TSM logo após a preparação dos tampões e posteriormente, a cada 30 dias, por um período total de 150 dias. Para tanto, utilizaram-se três amostras de solo coletadas nos municípios de São Gabriel – RS, Selbach – RS e Pato Branco – PR. Após a coleta, o solo das amostras foi seco ao ar, moído e tamisado em malha de 2 mm, sendo em seguida caracterizado quanto aos atributos físicos e químicos relacionados à acidez (Apêndice E). Todas as leituras de pH-SMP e pH-TSM foram realizadas em três repetições e os resultados apresentados como a média das mesmas.

5.5 Avaliação dos custos para a composição do novo tampão

Para a avaliação de custos, obteve-se a cotação dos produtos químicos empregados na composição do TSM e do SMP-RS/SC no período de 2009/2010 junto a cinco empresas diferentes, todas fornecedoras de reagentes químicos no Brasil. Utilizando-se os menores preços observados para cada reagente dentre os cinco orçamentos analisados, efetuou-se o cálculo do custo individual para cada componente dos dois tampões. Com base na quantidade de cada reagente utilizada,

expressou-se o custo envolvido para a realização de um teste no solo com o TSM em comparação ao SMP-RS/SC.

5.6 Avaliação toxicológica dos componentes dos tampões

No intuito de manterem-se em um único trabalho todas as informações pertinentes relacionadas aos componentes do TSM e do SMP-RS/SC, realizou-se um levantamento bibliográfico (apresentado no Anexo A). Para tanto, procurou-se relacionar as informações de segurança de cada produto químico, bem como suas propriedades físico-químicas e ação toxicológica, quando existente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Desenvolvimento do novo tampão

Para o desenvolvimento do novo tampão, inicialmente procurou-se avaliar o desempenho do modelo matemático definido pela equação (16) em prever o comportamento do tampão SMP-RS/SC em resposta à acidez. Na figura 3 encontra-se a representação gráfica do comportamento potenciométrico experimental do tampão SMP-RS/SC e de seus componentes individualmente, em comparação ao comportamento potenciométrico teórico.

O comportamento potenciométrico experimental (Figura 3b), obtido individualmente para cada um dos componentes do tampão SMP-RS/SC, mostrou-se muito próximo daquele obtido através do cálculo individual para cada um de seus componentes (Figura 3a) de acordo com equação (16). No comportamento potenciométrico obtido experimentalmente, o efeito tamponante para cada componente do tampão 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 através das regiões de linearidade nas curvas que representam a variação do pH em função da neutralização da acidez para cada componente (Figura 3b), sendo que de acordo com o relatado nas etapas anteriores deste trabalho, o prolongamento desse efeito tamponante mostrou-se dependente da concentração de cada componente. Deste 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.

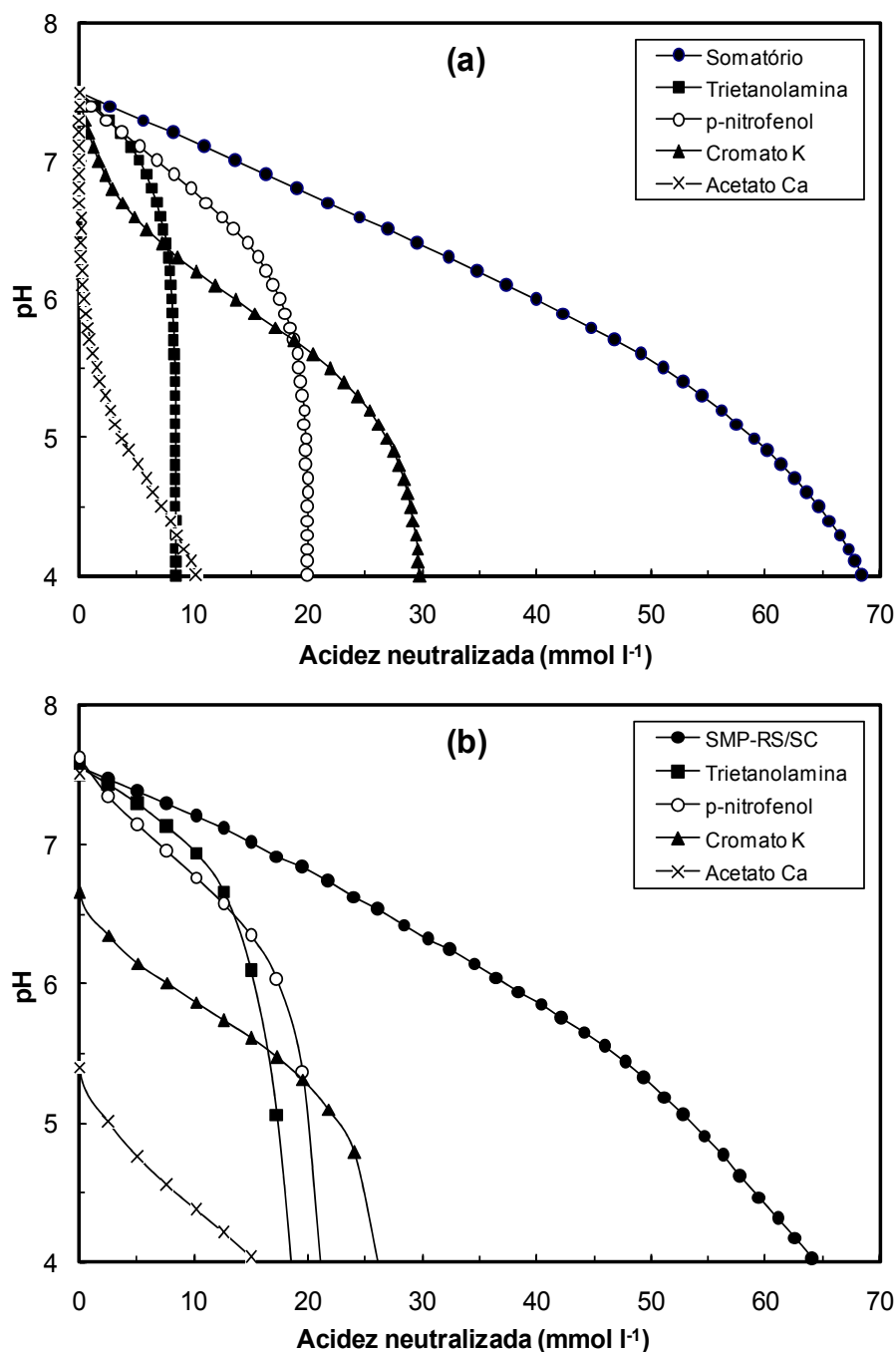


Figura 3 – Comportamento potenciométrico teórico¹ (a) e comportamento potenciométrico experimental² (b) do tampão SMP-RS/SC e de seus componentes individualmente. ¹ Obtido de acordo com a equação (16). ² Obtido a partir da média de 4 titulações do tampão como um todo e de cada um de seus componentes individualmente, com acidez neutralizada obtida a partir do volume de HCl adicionado de acordo com a equação (17).

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 pelos respectivos valores de pKa, uma comparação mais segura se

estabelece entre as curvas que representam o comportamento potenciométrico teórico e experimental do tampão como um todo. Deste modo, verifica-se que a curva que representa o comportamento potenciométrico teórico do tampão foi ligeiramente superior em seu terço final quando comparada com aquela obtida experimentalmente. No entanto, essa pequena diferença pode ser atribuída ao fato de que experimentalmente, a cada adição de titulante (0,1 ml) registrou-se a variação ocorrida no pH da solução, estando-se sujeito ao erro experimental inerente a uma titulação feita com bureta. Já através do modelo, a concentração de acidez neutralizada foi obtida a cada variação exata de 0,1 unidade de pH, desde 7,5 até 4,0. A partir dessa análise pode-se concluir que a equação (16) proporcionou uma predição satisfatória do comportamento do tampão ao reagir com a acidez, mostrando-se uma ferramenta adequada para a obtenção da concentração ideal dos componentes do novo tampão.

Na construção do novo tampão (TSM) empregaram-se em substituição ao p-nitrofenol ($pK_a = 6,85$) e ao cromato de potássio ($pK_a = 5,81$), as substâncias químicas imidazol ($pK_a = 6,95$) e MES ($pK_a = 6,10$), devido à similaridade de seus valores de pK_a . Essas substâncias são comumente empregadas como tamponantes em estudos na área da bioquímica (STOLL; BLANCHARD, 1990). O imidazol é frequentemente usado em análises de proteínas (MOLINA et al., 1996), possuindo também utilização farmacológica, uma vez que seus derivados são empregados clinicamente para o tratamento de micoses (SHEEHAN et al., 1999). Já o MES é um tampão normalmente utilizado em pesquisas biológicas (GOOD et al., 1966), como por exemplo, na seleção de estirpes de rizóbio ácido tolerantes (HOWIESON, 1985). No imidazol, a ação tamponante se deve ao átomo de nitrogênio heterocíclico, que na posição 1 do anel (N-1) atua como doador de prótons, e na posição 3 (N-3), comoceptor de prótons (VIDENOVA-ADRABINSKA, 2002). Já no MES, o átomo de nitrogênio heterocíclico protonado apresenta carga positiva e o grupamento sulfônico, carga negativa (VEGA; BATES, 1976). Com relação à ação complexante, o imidazol não apresenta capacidade de complexação de cátions divalentes (KAPINOS et al., 1998) e o MES não possui capacidade de complexação de metais (KANDEGEDARA; RORABACHER, 1999), sendo que para ambos não foram encontrados valores ou registros especificamente para a complexação de alumínio (SIKORA, 2006). Com base nessas informações, verifica-se que o imidazol e o MES mostram-se adequados à

utilização como componentes do novo tampão. Informações adicionais sobre os componentes do SMP-RS/SC e do TSM são apresentadas no Anexo A.

Na tabela 2 encontram-se as concentrações para os componentes da primeira mistura de tampões (solução-1), obtidas através do ajuste da equação (16) aos dados de titulação do SMP-RS/SC, considerando os valores iniciais de pKa de cada componente. Pelos dados da tabela 3, verifica-se que os valores de pH a cada adição de titulante para a solução-1 foram semelhantes aos do SMP-RS/SC. No entanto, com ligeiras oscilações para mais até a primeira metade da titulação, e para menos a partir da segunda metade. Deste modo, os valores de concentração e os dados de titulação da solução-1 foram empregados para um novo ajuste da equação (16), onde se refinou os valores de pKa de seus componentes. Os valores de pKa assim obtidos foram novamente utilizados para o ajuste da equação (16) aos dados de titulação do SMP-RS/SC, onde se obteve novos valores de concentração para os componentes da segunda mistura de tampões (solução-2) (Tabela 2). Os valores de concentração estimados para a solução-2 e posteriormente para a solução-3 foram semelhantes, de modo que seus dados de titulação foram também bastante similares (Tabela 3). Assim, a composição obtida para a terceira mistura de tampões foi utilizada para se prosseguir com a avaliação.

Tabela 2 – Composição para as três misturas de tampões, onde as concentrações foram estimadas a partir do melhor ajuste da equação (16) aos dados de titulação do tampão SMP-RS/SC.

	Inicial	Solução-1	---- Solução-2 ----	---- Solução-3 ----		
<u>Componentes das soluções</u>	pKa	mol l⁻¹ ⁽¹⁾	pKa⁽²⁾	mol l⁻¹ ⁽¹⁾	pKa⁽³⁾	mol l⁻¹ ⁽¹⁾
Trietanolamina	7,90	0,0576	7,94	0,0368	7,82	0,0375
Imidazol	6,95	0,0065	7,94	0,0180	7,82	0,0173
MES	6,10	0,0282	6,47	0,0301	6,25	0,0307
Acetato de Ca	4,50	0,0186	4,79	0,0233	4,55	0,0207
Cloreto de Ca		0,721		0,721		0,721
<u>Características das soluções</u>						
<i>I</i> (mol l ⁻¹)		2,16		2,16		2,16
pH da solução		7,20		6,97		7,02
Gotas NaOH 40 % (p/p)*		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

⁽¹⁾ Estimadas com base na equação (16) a partir da titulação do SMP-RS/SC. ⁽²⁾ Estimados com base na equação (16) a partir da titulação da solução-1. ⁽³⁾ Estimados com base na equação (16) a partir da titulação da solução-2. * Para elevar o pH de 100 ml de solução até 7,5.

Tabela 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 M	SMP-RS/SC ⁽¹⁾	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

⁽¹⁾ Média do valor de pH ± desvio padrão a cada adição de titulante (4 titulações).

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 (7,5) pela adição de 4 a 7 gotas de hidróxido de sódio (40% p/p) para um volume de 100 ml de solução (Tabela 2), o que corresponde aproximadamente de 1 a 2 ml da base necessários para o ajuste do pH de 1 litro de solução (Apêndice A). 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 (Tabela 3). Esse comportamento também foi verificado por Sikora (2006) após a diluição dos tampões SMP e Sikora com água destilada. No entanto, não se espera que isso afete o pH de ajuste quando da adição dos tampões à mistura de solo e água destilada, situação em que a tendência geralmente observada é de que o pH de equilíbrio se estabeleça abaixo de 7,5.

Nas etapas seguintes de avaliação, o comportamento potenciométrico obtido experimentalmente a partir das titulações do TSM (solução-3) e de seus componentes individualmente, foi comparado ao comportamento potenciométrico teórico, obtido com base na equação (16). De maneira semelhante ao observado para o tampão SMP-RS/SC (Figura 3), o comportamento potenciométrico teórico (Figura 4a) e experimental (Figura 4b) do TSM e de cada um de seus componentes mostraram concordância, indicando que a equação (16) foi eficiente em prever o comportamento do TSM ao reagir com a acidez. Porém, o objetivo principal do uso da equação (16) foi a obtenção da concentração ótima para cada um dos componentes do TSM, de forma que esse pudesse mimetizar o tampão SMP-RS/SC na neutralização da acidez. Nesse sentido, de acordo com os dados da figura 5, 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, uma vez que a sobreposição dos intervalos de confiança (95%) para os coeficientes de cada regressão demonstra não haver diferença estatística entre as titulações dos tampões.

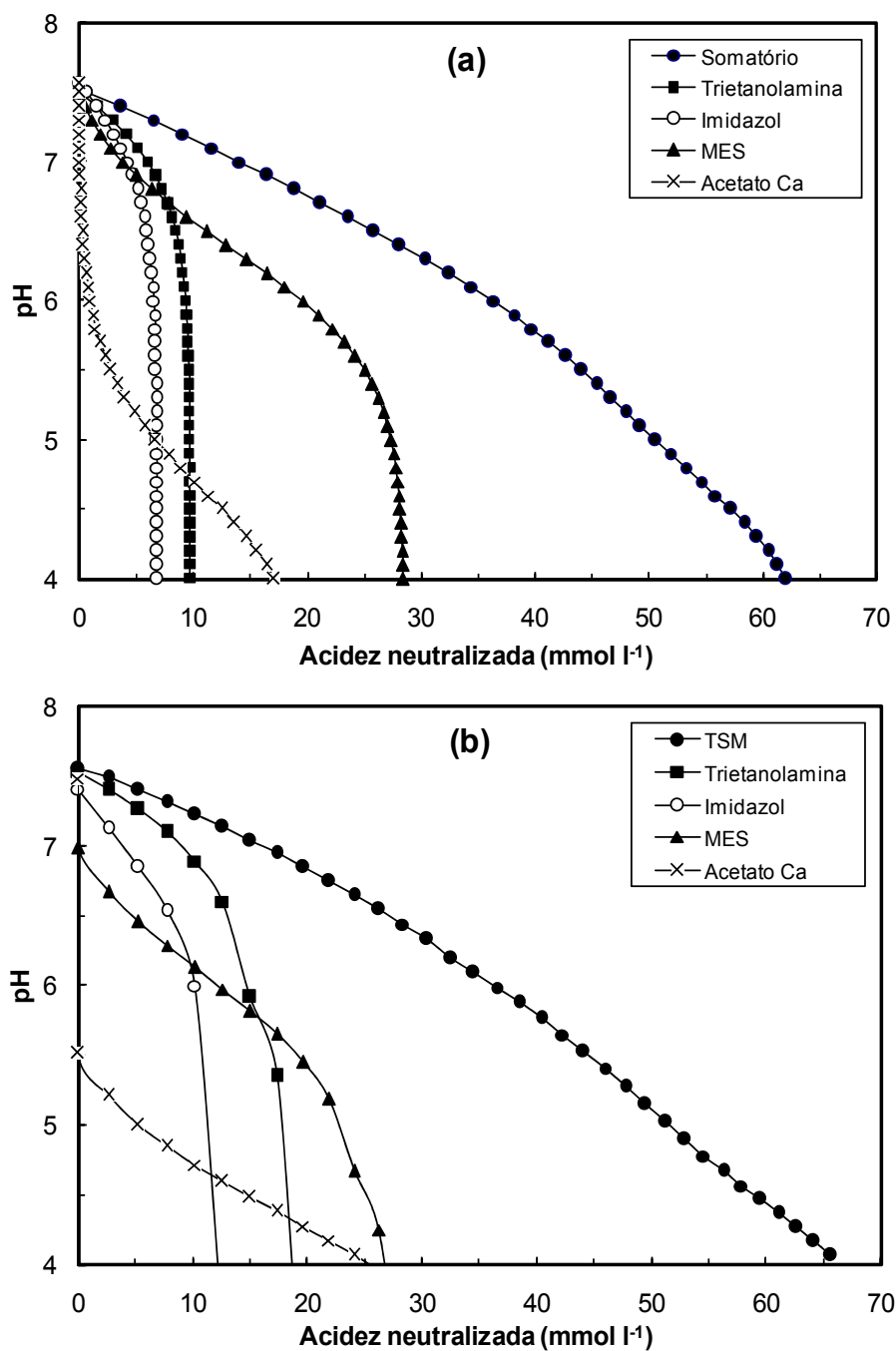


Figura 4 – Comportamento potenciométrico teórico¹ (a) e comportamento potenciométrico experimental² (b) do Tampão Santa Maria e de seus componentes individualmente. ¹Obtido de acordo com a equação (16). ²Obtido a partir da média de 4 titulações do tampão como um todo e de cada um de seus componentes individualmente, com acidez neutralizada obtida a partir do volume de HCl adicionado de acordo com a equação (17).

A partir dessa análise pode-se inferir que o TSM foi capaz de mimetizar o comportamento potenciométrico do tampão SMP-RS/SC em sua faixa de pH normal de atuação, identificada como sendo de 7,5 a 4,0. Entretanto, cabe ressaltar que os

resultados da figura 5 basearam-se em titulações empregando-se um ácido padrão, situação que facilita o acesso dos prótons às formas básicas conjugadas dos componentes dos dois tampões. Já o comportamento da reação de neutralização pode ser um pouco diferente no solo, pois alguns sítios ácidos de sua matriz podem não ser facilmente ou igualmente acessíveis às bases. Em função disso, o TSM foi testado comparativamente ao SMP-RS/SC em diferentes solos para avaliar a similaridade entre os tampões na diferenciação do grau de acidez dos mesmos.

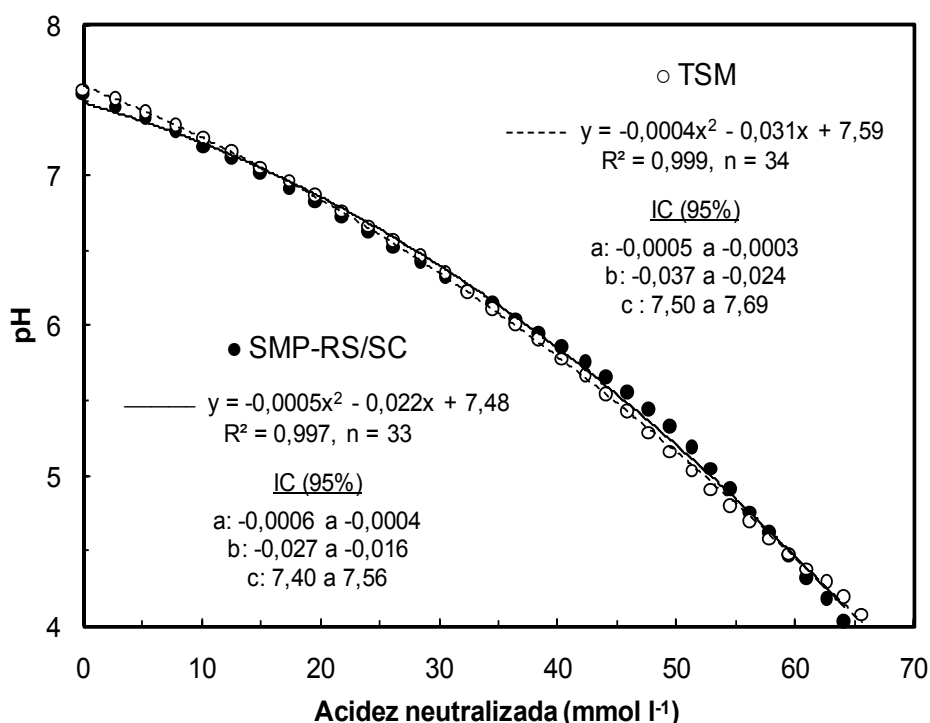


Figura 5 – Comportamento potenciométrico experimental do TSM em comparação ao do SMP-RS/SC. Os círculos claros (TSM) e escuros (SMP-RS/SC) representam a média do valor de pH obtido a cada adição de titulante (4 titulações). O volume de HCl adicionado foi convertido de acordo com a equação (17). Os intervalos de confiança (IC 95%) para o coeficiente quadrático (a), coeficiente linear (b) e coeficiente independente (c) de cada regressão são apresentados.

6.2 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. Os teores de matéria orgânica variaram de 11 a 82 g kg⁻¹, já os teores de argila oscilaram de 56 a 624 g kg⁻¹

(Apêndice B). Para as amostras em que não se adicionou CaCO_3 , os valores de pH em água variaram de 4,0 a 5,4, já os teores de alumínio trocável oscilaram entre zero e $4,65 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Apêndice B). Contudo, o cenário que hoje se apresenta é o de que a maioria dos solos de uso agrícola já sofreu calagem e, para melhor avaliar o desempenho do TSM, utilizaram-se as amostras de solo em que se adicionou CaCO_3 na dose de 50% de sua acidez potencial estimada por SMP para pH 6,5 (Apêndice C). Deste modo, 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 $32,63 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Apêndice D).

Quando testados nos diferentes solos, o TSM e o SMP-RS/SC apresentaram decréscimos similares nos valores de pH. Para as amostras de solo em que não se adicionou CaCO_3 , os valores de pH-TSM variam de 4,3 a 6,7 e os de pH-SMP de 4,4 a 6,8 (Apêndice B). Já para as amostras de solo em que se adicionou CaCO_3 , os valores de pH-TSM variaram de 5,1 a 7,1, enquanto os de pH-SMP de 5,0 a 7,0 (Apêndice C). Analisando-se individualmente os valores de pH-TSM e pH-SMP para todas as amostras de solo, verificou-se que as diferenças entre os dois tampões (pH-SMP menos pH-TSM) variaram de - 0,2 a 0,1 unidade de pH (Apêndices B e C). Estes resultados mostram-se similares àqueles obtidos por Sikora (2007), que obteve uma diferença entre os tampões (pH-SMP menos pH-Sikora) de $\pm 0,25$ unidades de pH. A figura 6 representa a comparação entre os valores de pH-TSM e pH-SMP para as 42 amostras de solo utilizadas. 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. Adicionalmente os intervalos de confiança (95%) para o coeficiente angular (a) e coeficiente linear (b) demonstram não haver diferença estatística entre a reta obtida com os pontos experimentais e a linha 1:1 (correspondente à reta $y = x$), indicando que as oscilações observadas entre os dois tampões podem ser atribuídas ao erro procedimental. Assim, os resultados até aqui obtidos demonstram que o TSM apresentou sensibilidade equivalente à do SMP-RS/SC em diferenciar o grau de acidez dos solos estudados.

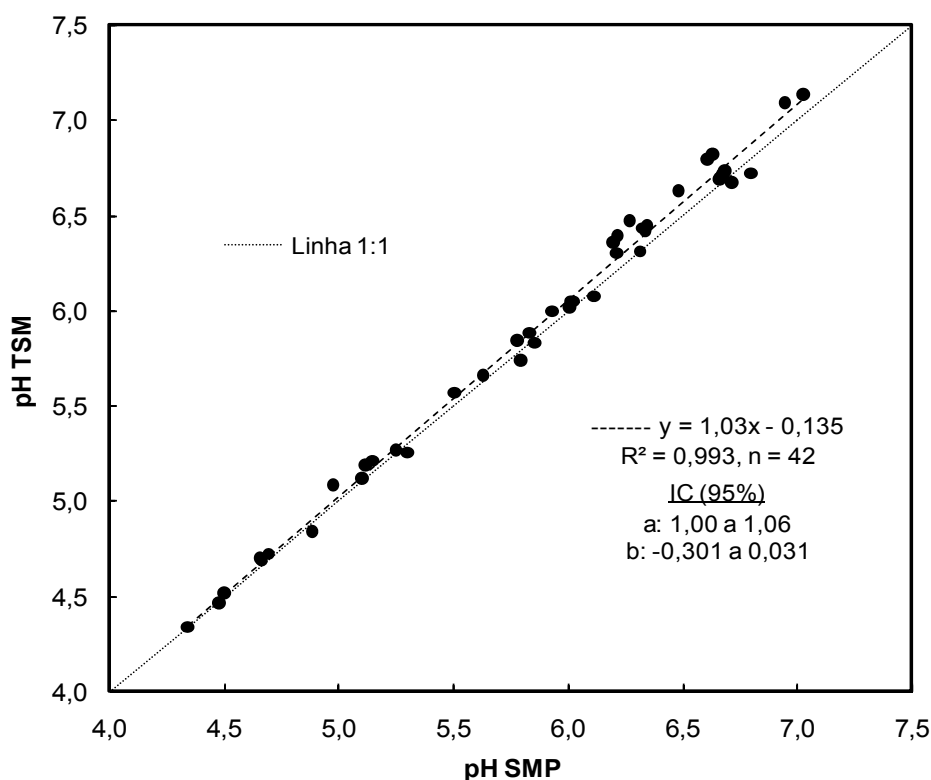


Figura 6 – Comparação entre os valores de pH-TSM e pH-SMP para os solos estudados. Os intervalos de confiança (IC 95%) para o coeficiente angular (a) e coeficiente linear (b) da reta de regressão são apresentados.

Da mesma forma que para os valores de pH-SMP e pH-TSM, obteve-se também um bom ajuste na estimativa da necessidade de calcário, com base na tabela adotada pela CQFS/RS-SC (2004). Alcançou-se coeficiente de determinação (R^2) de 0,994 para regressão linear entre a recomendação de calcário a partir dos dois tampões (Figura 7), sendo que a recomendação de calcário foi equivalente entre o SMP-RS/SC e o TSM para 42,9% do total de amostras de solo. O intervalo de confiança (95%) para o coeficiente linear (b) da equação obtida a partir dos pontos experimentais demonstra que esse parâmetro tendeu a ser inferior a zero (Figura 7), indicando que a recomendação de calcário a partir dos valores de pH-TSM tendeu a ser menor do que a recomendação com base nos valores de pH-SMP. A figura 8 apresenta a distribuição de frequência da diferença observada entre a recomendação de calcário pelo SMP e pelo TSM (SMP-TSM) para cada amostra de solo. Verifica-se que do total de 42 amostras de solo, a maior parte (57,1%) apresentou diferença na recomendação de calcário na ordem de 0 a 0,5 Mg ha^{-1} , sendo que 28,6% apresentaram uma diferença que permaneceu entre 0,501 e 1,0

Mg ha⁻¹. Para apenas 7,1 % do total das amostras de solo, a diferença na recomendação de calcário foi superior a $\pm 1,0$ Mg ha⁻¹, o que indica que para um total de 92,9% das amostras de solo, a diferença na recomendação de calcário foi menor que $\pm 1,0$ Mg ha⁻¹. Essa não é uma diferença agronomicamente significativa, pois recomendações de uma megagrama por hectare são muitas vezes de efeito imperceptível nos atributos da acidez, principalmente para os solos mais tamponados. Em nenhum caso a diferença observada foi superior a $\pm 1,5$ Mg ha⁻¹. Esses resultados são melhores do que os encontrados por Sikora (2006), que obteve uma diferença de 2,8 Mg ha⁻¹ quando a recomendação de calcário com base no tampão-Sikora foi maior do que a com base no SMP, e uma diferença de 2,5 Mg ha⁻¹ quando a recomendação com base no tampão-Sikora foi menor do que a com base no SMP. Deste modo, pode-se inferir que, em relação ao SMP-RS/SC, o TSM apresentou diferenças pouco importantes para a finalidade a que o método se destina.

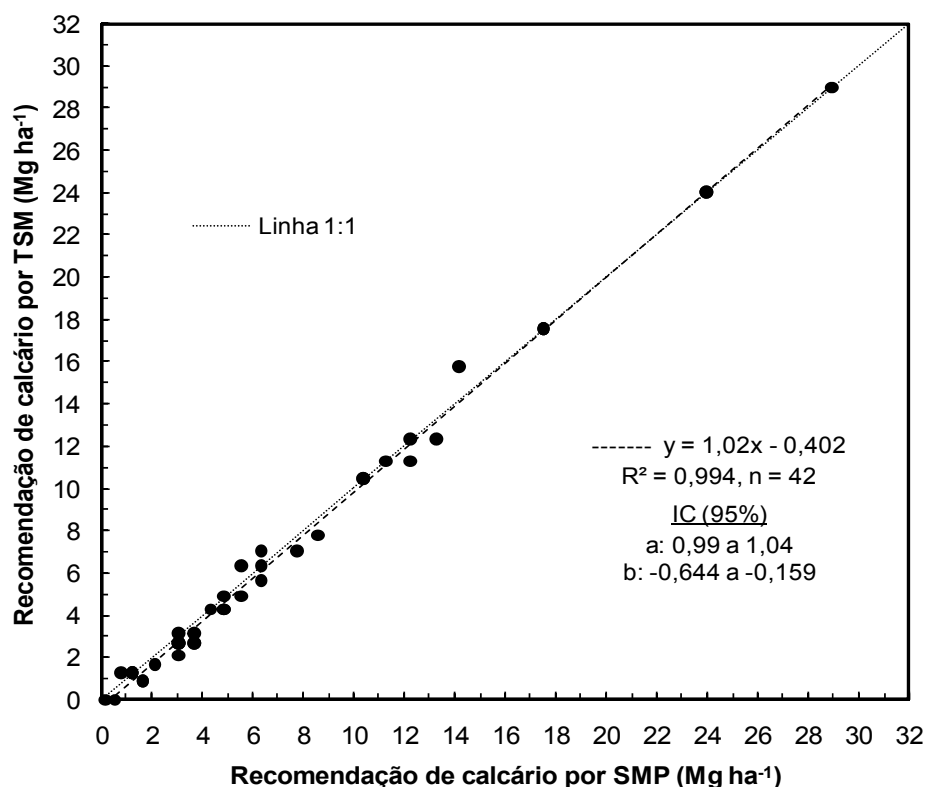


Figura 7 – Comparação entre a recomendação de calcário para atingir pH 6,5 com base no pH-SMP e no pH-TSM para os solos estudados. Os intervalos de confiança (IC 95%) para o coeficiente angular (a) e coeficiente linear (b) da reta de regressão são apresentados. Alguns símbolos representam mais do que um valor observado.

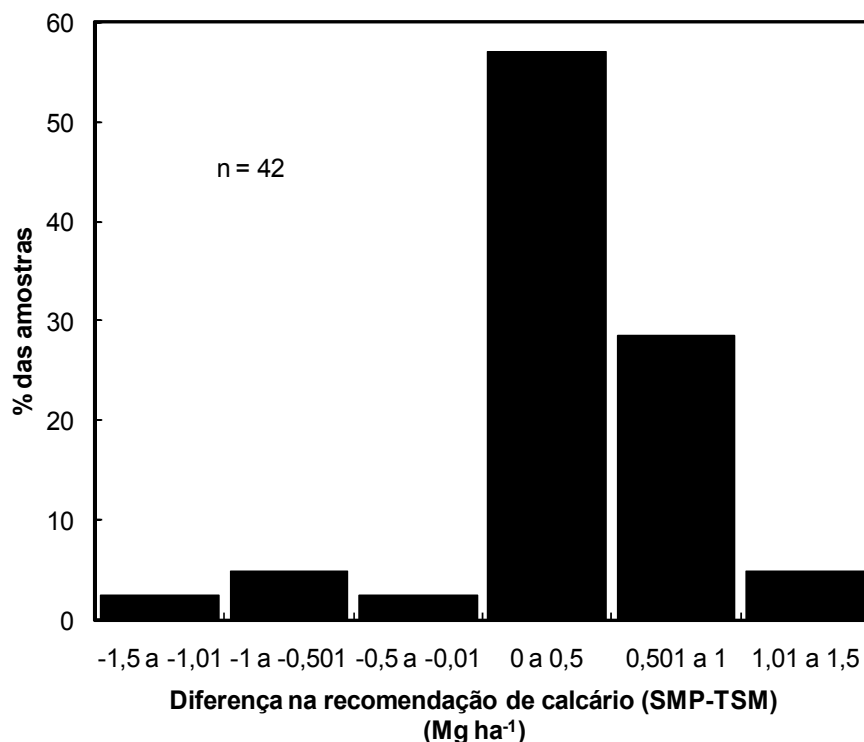


Figura 8 – Distribuição de frequência da diferença entre a recomendação de calcário com base no pH-SMP e no pH-TSM (SMP - TSM) para os solos estudados.

O TSM foi desenvolvido buscando mimetizar a resposta de pH do tampão SMP-RS/SC à acidez do solo, no intuito de que pudesse ser empregado em substituição a esse sem a necessidade de um estudo de calibração. Essa forma de substituição facilita a adoção do TSM para toda a rede de laboratórios de análise de solo que utiliza o tampão SMP na mesma composição que a descrita por Tedesco et al. (1995), já que evita eventuais alterações na rotina e nas interpretações laboratoriais já existentes para a estimativa da acidez potencial e recomendação de calcário ao solo. Nas figuras 9 e 10, encontra-se a relação entre a acidez potencial do solo a ser corrigida para atingir pH 7,0; 6,5; 6,0 e 5,5 e os valores de pH-SMP e pH-TSM para as 42 amostras de solo estudadas. Verifica-se que os valores de pH-SMP e pH-TSM mostraram a mesma relação com a acidez potencial dos diferentes solos, a qual decaiu quadraticamente com o aumento dos valores de pH-SMP e pH-TSM, para todos os valores de pH de referência. O coeficiente de determinação das equações que relacionam os valores de pH-SMP e pH-TSM com a acidez potencial ao respectivo pH de referência foi superior a 0,93 em todos os casos, indicando o

bom ajuste entre as variáveis. Em adição, a sobreposição dos intervalos de confiança para os coeficientes quadrático (a), angular (b) e independente (c) demonstra que não há diferença estatística entre as equações obtidas pela calibração dos dois tampões (Figuras 9 e 10). Deste modo, esses resultados demonstram que o TSM pode ser empregado em substituição ao SMP-RS/SC sem a necessidade de uma calibração prévia, ou que as equações e interpretações já desenvolvidas para a estimativa da acidez potencial e necessidade de corretivo do solo com base no SMP-RS/SC podem ser utilizadas com o TSM mantendo a mesma eficiência. Cabe aqui ressaltar que as equações apresentadas nas figuras 9 e 10 podem ser empregadas para a estimativa da acidez potencial e necessidade de corretivo do solo com base nos valores de pH-TSM para as demais regiões do Brasil, sem a necessidade de alterações, desde que seja mantido o procedimento laboratorial utilizado neste trabalho.

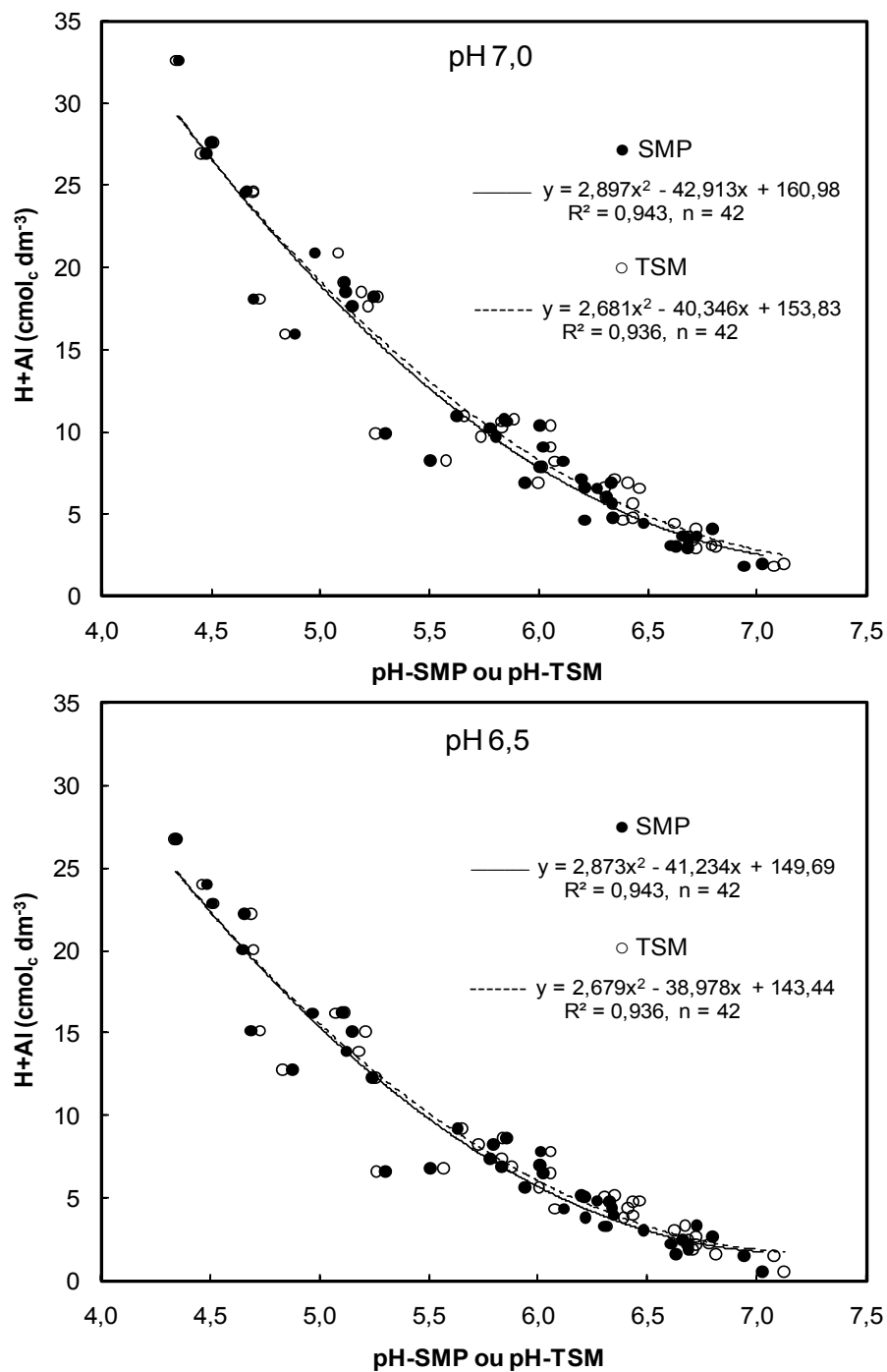


Figura 9 – Relação entre a acidez potencial a ser corrigida para atingir pH 7,0 e pH 6,5 e os valores de pH-SMP ou pH-TSM dos solos estudados. Intervalos de confiança (95%) para os coeficientes (quadrático – a, linear – b, e independente – c) das equações: H+Al pH 7,0 X pH-SMP (a: 1,718 a 4,076; b: -56,328 a -29,497; c: 123,35 a 198,61); H+Al pH 7,0 X pH-TSM (a: 1,514 a 3,847; b: -53,733 a -26,959; c: 115,98 a 191,68); H+Al pH 6,5 X pH-SMP (a: 1,854 a 3,890; b: -52,814 a -29,653; c: 117,21 a 182,17); e H+Al pH 6,5 X pH-TSM (a: 1,665 a 3,692; b: -50,610 a -27,345; c: 110,55 a 176,33).

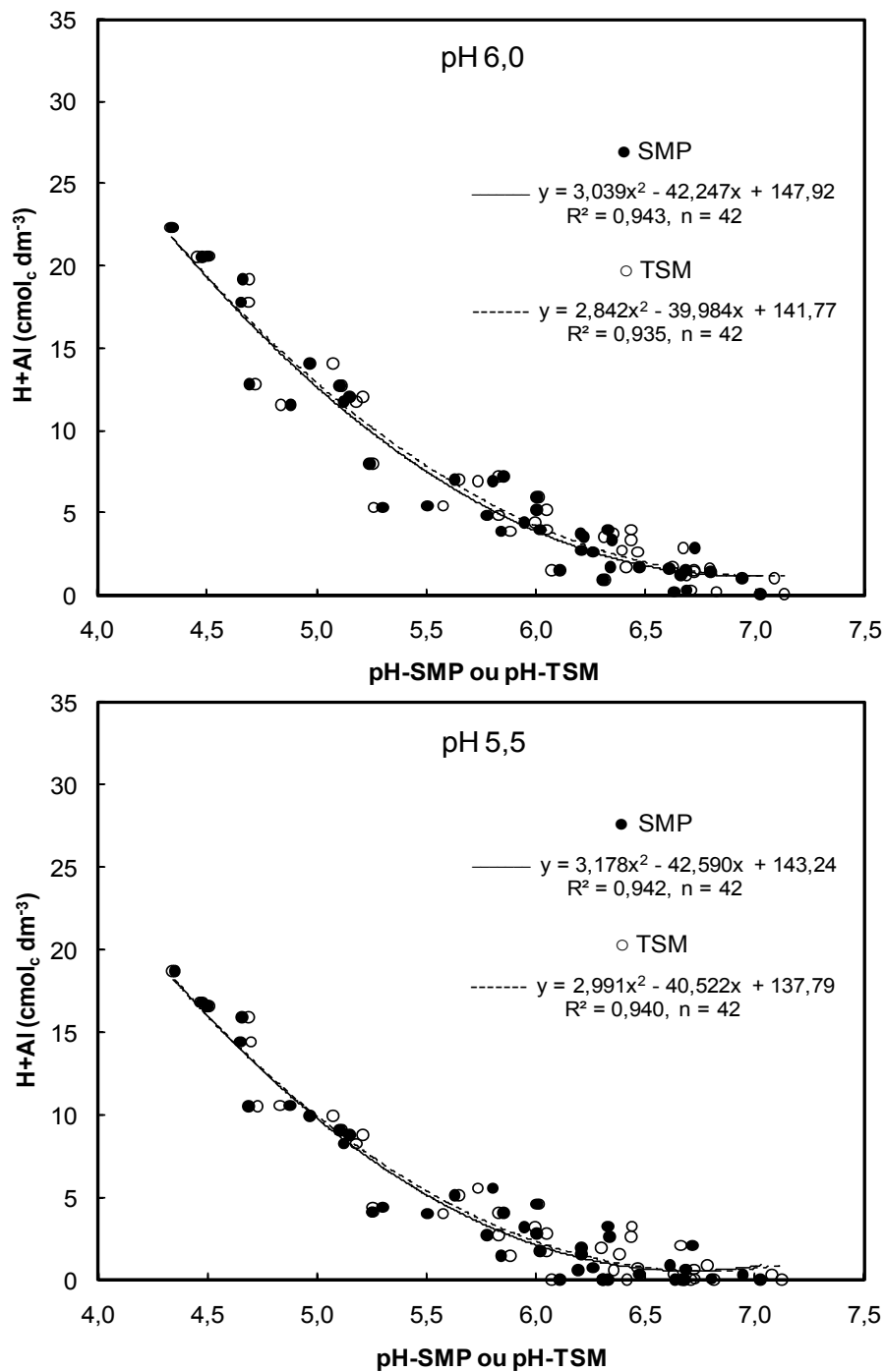


Figura 10 – Relação entre a acidez potencial a ser corrigida para atingir pH 6,0 e pH 5,5 e os valores de pH-SMP ou pH-TSM dos solos estudados. Intervalos de confiança (95%) para os coeficientes (quadrático – a, linear – b, e independente – c) das equações: H+Al pH 6,0 X pH-SMP (a: 2,119 a 3,959; b: -52,715 a -31,779; c: 118,56 a 177,28); H+Al pH 6,0 X pH-TSM (a: 1,922 a 3,761; b: -50,539 a -29,427; c: 111,92 a 171,62); H+Al pH 5,5 X pH-SMP (a: 2,383 a 3,972; b: -51,633 a -33,547; c: 117,87 a 168,60); e H+Al pH 5,5 X pH-TSM (a: 2,229 a 3,752; b: -49,260 a -31,784; c: 113,09 a 162,50).

6.3 Avaliação da vida útil do novo tampão sob armazenamento

No tampão SMP, a presença do cromo e a elevada força iônica são fatores que atuam na inibição do desenvolvimento microbiano (STASINAKIS et al., 2002; MOHAM; DAS, 2009), auxiliando na conservação da solução. Embora no TSM tenha-se mantido força iônica equivalente à do SMP-RS/SC, os seus componentes trietanolamina, imidazol e MES podem atuar como fonte de carbono e nitrogênio, favorecendo o desenvolvimento de microrganismos tolerantes a potenciais osmóticos elevados, podendo contribuir para a deterioração do tampão. Nesse sentido, buscou-se avaliar o aparecimento ou não de microrganismos no tampão ao longo do tempo. Para tanto, as diferentes formas de armazenamento da solução TSM utilizadas nesse trabalho buscaram representar distintos níveis de exposição à luz, isolando-se também o possível efeito do material constituinte, devido às diferenças na resistência ao ataque químico e choque mecânico (ANDRADE et al., 2001).

Na tabela 4 encontram-se os valores de pH-SMP e pH-TSM (sob as diferentes formas de armazenamento) para os três solos utilizados ao longo do período de avaliação. Verifica-se que durante os 150 dias de avaliação, as diferentes formas de armazenamento do TSM não proporcionaram alteração nos valores de pH-TSM para os três solos, uma vez que a variação ocorrida em todos os casos foi de $\pm 0,1$ unidade de pH em relação a primeira avaliação (0 dias). Variação essa que foi idêntica à observada com o tampão SMP-RS/SC. É importante ressaltar que, embora não tenham ocorrido alterações importantes nas leituras de pH durante o tempo de avaliação, quando o TSM foi armazenado em recipiente de vidro transparente, percebeu-se visivelmente o desenvolvimento de microrganismos a partir dos 60 dias de armazenamento. Já quando o TSM foi armazenado em recipiente plástico leitoso, o desenvolvimento de microrganismos foi verificado a partir dos 90 dias de armazenamento. Provavelmente, esse desenvolvimento microbiano tenha sido facilitado pela exposição do tampão à luz, uma vez que nas formas de armazenamento em que o TSM foi protegido com papel alumínio, isso não foi percebido até o final das avaliações. Deste modo, pode-se concluir que o TSM apresentou uma vida útil longa, podendo ser armazenado à temperatura ambiente (22 a 27 °C) por 120 a 150 dias. Período de tempo mais que suficiente ao

considerar-se o volume de solução a ser estocada em função da demanda de um laboratório de rotina de análise de solo. No entanto, para evitar o desenvolvimento de microrganismos, recomenda-se que o TSM seja armazenado em recipiente protegido da luz.

Tabela 4 – Valores de pH ao longo dos 150 dias de avaliação para os três solos sob cada forma de armazenamento dos tampões.

Local de coleta do solo (cidade/estado)	Forma de armazenamento*	Tempo (dias)					
		0	30	60	90	120	150
		----- pH -----					
São Gabriel/RS	A	5,9	5,8	5,9	5,9	5,9	5,9
	B	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,8
	C	5,9	5,9	5,9	5,9	5,8	5,9
	D	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
	E	5,9	5,8	5,9	5,9	5,9	5,9
Selbach/RS	A	5,2	5,2	5,3	5,3	5,2	5,2
	B	5,2	5,2	5,2	5,3	5,2	5,2
	C	5,2	5,2	5,2	5,3	5,1	5,2
	D	5,2	5,2	5,3	5,2	5,2	5,3
	E	5,2	5,2	5,2	5,3	5,2	5,2
Pato Branco/PR	A	4,7	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8
	B	4,7	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8
	C	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,8
	D	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8	4,8
	E	4,7	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8

A – TSM plástico leitoso; B – TSM plástico leitoso protegido da luz; C – TSM vidro transparente; D – TSM vidro transparente protegido da luz; e E – SMP-RS/SC plástico leitoso protegido da luz. * O tampão SMP-RS/SC e o TSM (sob as diferentes formas de armazenamento) foram mantidos à temperatura ambiente (22 a 27 °C).

6.4 Avaliação dos custos econômicos para a composição do novo tampão

Na tabela 5 encontra-se a comparação dos custos para a realização de um teste no solo entre o TSM e o SMP-RS/SC. Verifica-se que no SMP-RS/SC, o componente com maior contribuição no custo total é o p-nitrofenol (cerca de 3 centavos). Em contrapartida, no TSM, o MES é o componente responsável pela maior parte do custo total do tampão (cerca de 13 centavos). Deste modo, o tampão

SMP-RS/SC apresentou um custo total aproximado de 5 centavos de reais por amostra de solo, já para o TSM, esse custo aproximou-se de 15 centavos.

Tabela 5 – Custo total para a realização de um teste no solo utilizando o SMP-RS/SC ou o TSM a partir dos custos individuais de seus componentes.

Substância	Quantidade para 1 litro	Fabricante	Preço/Quantidade	Custo para um teste no solo* (R\$)
<u>SMP-RS/SC</u>				
Cloreto de Ca (2H ₂ O)	106,0 g	Vetec	R\$ 14,20 / 500g	0,015
Acetato de Ca (H ₂ O)	2,22 g	Vetec	R\$ 14,50 / 500g	<0,001
Cromato de K	6,0 g	Vetec	R\$ 56,95 / 500g	0,003
p-nitrofenol	3,6 g	Vetec	R\$ 40,20 / 25 g	0,029
Trietanolamina	5,0 ml	Nuclear	R\$ 46,80 / 1000 ml	0,001
Hidróxido de sódio (40% p/p)	1,5 ml	Nuclear	R\$ 6,70 / 1000 ml	<0,001
Total =				0,049
<u>TSM</u>				
Cloreto de Ca (2H ₂ O)	106,0 g	Vetec	R\$ 14,20 / 500g	0,015
Acetato de Ca (H ₂ O)	3,65 g	Vetec	R\$ 14,50 / 500g	0,001
MES	6,55 g	Vetec	R\$ 388,05 / 100g	0,127
Imidazol	1,18 g	Vetec	R\$ 79,95 / 100g	0,005
Trietanolamina	5,0 ml	Nuclear	R\$ 46,80 / 1000 ml	0,001
Hidróxido de sódio (40% p/p)	1,5 ml	Nuclear	R\$ 6,70 / 1000 ml	<0,001
Total =				0,149

*Custo com base em 5 ml de cada tampão utilizados por teste.

Do ponto de vista do serviço prestado pelos laboratórios de análise de solo, analisando apenas o uso do tampão SMP, não há como deixar de gerar resíduos no processo e o descarte indiscriminado dos mesmos é inconcebível, pois prejudica o meio ambiente e gera custos ambientais. Estes custos, segundo Campos (1996), apresentam-se difíceis de mensurar por serem muitas vezes intangíveis e encarados como externalidades pelas empresas ou organizações, algo que na atualidade não pode ser negligenciado. No entanto, nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina o cenário é preocupante, uma vez que de acordo com o levantamento realizado por Assunção (2008), os resíduos gerados pelos laboratórios de análise

de solo ligados à ROLAS (considerando aqui apenas a solução SMP e o solo após o contato com o tampão) não recebem manejo adequado ou nenhuma prática de manejo em 12 dos laboratórios integrantes da rede. Deste modo, embora o TSM apresente um custo adicional em relação ao SMP-RS/SC de 10 centavos de reais por amostra de solo, acredita-se que a sua adoção seja uma alternativa viável aos laboratórios de análise de solo, uma vez que o TSM não necessita de disposição como resíduo perigoso, além de eliminar os possíveis riscos à saúde do manipulador.

7 CONCLUSÕES

O Tampão Santa Maria (TSM) não possui substâncias tóxicas e mimetiza a resposta de pH do tampão SMP-RS/SC à acidez do solos estudados.

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

Em temperatura ambiente (22 a 27 °C), o TSM apresenta uma longa vida útil, podendo ser armazenado em recipiente (plástico-polipropileno ou vidro) protegido da luz, por um período de 120 a 150 dias.

A substituição do tampão SMP-RS/SC pelo TSM é uma alternativa viável para os laboratórios de análise de solo evitarem a geração de resíduos perigosos e reduzirem os riscos à saúde dos técnicos manipuladores.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU Jr., C. H.; MURAOKA, T.; LAVORANTE, A. F. Relationship between acidity and chemical properties of Brazilian soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 2, p. 337-343, apr./june. 2003.

ADAMS, F.; EVANS, C. E. A rapid method for measuring lime requirement of red-yellow podzolic soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 26, n. 4, p. 355-357, 1962.

ALABI, K. E. et al. Comparison of several lime requirement methods on coarse-textured soils of northeastern Nebraska. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, n. 4, p. 937-941, 1986.

ANDRADE, C. A.; FERREIRA, M. E.; BATAGLIA, O. C. Procedimentos básicos em um laboratório de análise. In: RAIJ, B. V.; ANDRADE, C. A.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Eds.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. São Paulo: Instituto Agronômico de Campinas, 2001. p. 40-56.

ASSUMÇÃO, J. C. M. **Uma proposta de implantação de gestão ambiental no laboratório de análises de solos da UFSM**. 2008. 202 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

CAMPOS, L. M. S. **Um estudo para definição e identificação de custos da qualidade ambiental**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

CASALI, C. A. et al. Calibração da estimativa da acidez potencial em solos. IN: FERTBIO, Bonito. **Anais...**, Bonito: SBCS/SBM, Documentos 82, 2006. 1 CD-ROM.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de Produtos Químicos. Guia Técnico**. São Paulo, 2003. 29p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/g_tecnico.pdf>. Acesso em: 30 de nov. 2010.

CHAVES, L. H. G.; CHAVES, I. B.; VASCONCELOS, A. C. F. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos da Microrregião Homogênea Brejo Paraibano. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 4, p. 398-403, jul./ago. 2007.

CIPRANDI, M. A. O. **Avaliação da metodologia de determinação da acidez ativa e potencial em solos do Rio Grande do Sul**. 1993. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Resolução n. 313, de 29 de outubro de 2002**. Dispõe sobre o inventário nacional de resíduos sólidos industriais. Publicada no DOU n. 226, de 22 de novembro de 2002. Seção 1, páginas 85-91. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>>. Acesso em: 9 de fev. 2010.

_____. **Resolução n. 330, de 25 de abril de 2003**. Institui a câmara técnica de saúde, saneamento ambiental e gestão de resíduos. Publicada no DOU n. 82, de 30 de abril de 2003. Seção 1, p. 197. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=352>>. Acesso em: 9 de fev. 2010.

_____. **Resolução n. 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Publicada no DOU n. 249, de 30/12/2009, p. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 9 de fev. 2006.

CORRÊA, J. B. et al. Avaliação de H + Al pelo método SMP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 12., 1985, Caxambu. **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Café, 1985. p. 111-112.

CQFS-RS/SC. Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: Núcleo Regional Sul - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2004. 400 p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

_____. Centro Nacional de Pesquisa de Trigo. **Programa de controle de qualidade de análises de solo da ROLAS-NRS-SBCS**. 2010. Disponível em: <<http://chuchu.cnpt.embrapa.br:8090/ServletsProducao/rolas.publico.pLaboratorios>>. Acesso em 16 de nov. 2010.

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, v. 12, n. 2, p.143-150, 1986.

ESCOSTEGUY, P. A.; BISSANI, C. A. Estimativa de H + Al pelo pH SMP em solos do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p.175-179, 1999.

FREITAS, L. M. M.; PRATT, P. F.; VETTORI, L. Testes rápidos para estimar as necessidades de calcário em alguns solos de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 3, p. 159-164, 1968.

GAMA, M. A. P.; PROCHNOW, L. I.; GAMA, J. R. N. F. Estimativa da acidez potencial pelo método SMP em solos ocorrentes no nordeste paraense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 1093-1097, 2002.

GOOD, N. E. et al. Hydrogen ion buffers for biological research. **Biochemistry**, v.5, n. 2, p. 467-477, Feb. 1966.

HARRIS, D. C. **Exploring chemical analysis**. New York: W. H. Freeman and Company, 2001. 607 p.

HOSKINS, B. R.; HERICH, M. S. Modification of the Mehlich lime buffer test. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, n. 15-16, p. 2270-2281, Sept. 2008.

HOWIESON, J. G. Use of organic buffer for the selection of acid tolerant *Rhizobium meliloti* strains. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 88, n. 3, p. 367-376, Oct. 1985.

HULUKA, G. A. Modification to the Adams-Evans soil buffer determination solution. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, n. 15-16 p. 2005-2014, Sept. 2005.

IAC. Instituto Agronômico de Campinas. **Páginas azuis - Controle de qualidade das análises de solos: IAC elaborou e mantém programa**. O Agrônomo, v. 57, n. 2, p. 5-8, 2005. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/OAgronomico/57_2/PaginasAzuis.pdf>. Acesso em 15 de jul. 2010.

KAMINSKI, J. **Fatores de acidez e necessidade de calcário em solos do Rio Grande do Sul**. 1974. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1974.

KAMINSKI, J. et al. Determinação da acidez potencial dos solos com a solução tampão Sikora como alternativa à solução SMP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCS - Núcleo Regional Sul, 2007. 1 CD-ROM.

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**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 1107-1113, 2002.

KAMINSKI, J.; SILVA, L. S.; CERETTA, C. A.; RENHEIMER, D. S. 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. p. 307-332.

KANDEGEDARA, A.; RORABACHER, D. B. Noncomplexing tertiary amines as “better” buffers covering the range of pH 3-11. Temperature dependence of their acid dissociation constants. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 71, n. 15, Aug. 1999.

KAPINOS, L. E.; SONG, B.; SIGEL, H. Metal ion-coordinating properties of imidazole and derivatives in aqueous solution: interrelation between complex stability and ligand basicity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 280, n. 1-2, p. 50-56, Oct. 1998.

KISSEL, D. E. et al. Implementation of soil lime requirement by a single-addition titration method. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 38, n. 9-10, p. 1341-1352, May. 2007.

LIU, M. et al. Soil lime requirement by direct titration with calcium hydroxide. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 69, n. 2, p. 522-530, Mar. 2005.

LIU, M. et al. Soil lime requirement by direct titration with calcium hydroxide. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, n. 4, p. 1228-1233, July. 2004.

MAEDA, S. et al. **Estimativa da acidez potencial, pelo método do pH SMP, em solos do Mato Grosso do Sul**. Dourados: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997. 25 p. (Boletim de Pesquisa, 3).

MARTELL, A. E.; SMITH, R. M. **Critical stability constants**. Vol. 3: Other organic ligands. New York: Plenum Press, 1977. 495 p.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MEHLICH, A. New buffer ph method for rapid estimation of exchangeable acidity and lime requirement of soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 7, n. 7, p. 637-652, 1976.

MIELNICZUK, J.; LUDWICK, A.; BOHNEN, H. **Recomendações de adubo e calcário para os solos e culturas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1969. 29p. (Boletim técnico, 2).

MOHAN, Y.; DAS, D. Effect of ionic strength, cation exchanger and inoculum age on the performance of microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 34, n. 17, p. 7542-7546, Sept. 2009.

MOLINA, F. et al. Determination of proteins in the presence of imidazole buffers. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v.14, n. 3, p. 273-280, Jan. 1996.

MOREIRA, A. et al. Acidez potencial pelo método do pH SMP no estado do Amazonas. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 89-92, Jan. 2004.

MSDS. **Material Safety Data Sheets - Calcium acetate monohydrate**. J. T. Baker, Americas, 2009. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/C0264_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

_____. **Calcium chloride dihydrate**. J. T. Baker, Americas, 2009. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/C0352_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

_____. **Imidazole**. J. T. Baker, Americas, 2008. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/I0080_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

_____. **MES**. J. T. Baker, Americas, 2008. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/M1640_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

_____. **p-nitrophenol**. J. T. Baker, Americas, 2009. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/N6040_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

_____. **Potassium chromate**. J. T. Baker, Americas, 2008. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/P5642_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

_____. **Sodium hydroxide**. J. T. Baker, Americas, 2009. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/S4034_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

_____. **Triethanolamine**. J. T. Baker, Americas, 2008. Disponível em: <http://www.mallbaker.com/americas/msds/english/T5291_msds_us_Default.pdf>. Acesso em: 05 de out. 2010.

MURDOCK, J. et al. **Determinação quantitativa da calagem**. Porto Alegre: Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1969. 20p. (Informativo interno, 4).

NASCIMENTO, C. W. A. Acidez potencial estimada pelo pH SMP em solos do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 679-682, 2000.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Métodos utilizados para a correção da acidez do solo no Brasil. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, Guarapuava, v. 6, n. 1, p. 97-111, jan./jun. 2004.

ONUFRIEV, A.; CASE, D. A.; ULLMANN, G. M. A novel view of pH titration in biomolecules. **Biochemistry**, Washington, v. 40, n. 12, p. 3413-3419, Mar. 2001.

OSHA. Occupational Safety and Health Administration. **Chemical sampling information p-nitrophenol**. United States department of labor, 2007. Disponível em: <http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_257770.html>. Acesso em: 29 de jul. 2009.

PAVAN, M. A. et al. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 1992. 39 p. (IAPAR Circular, 76).

PEREIRA, M. G. et al. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 159-162, 1998.

RAIJ, B. V. Acidez e calagem. In: KAMINSKI, J.; VOLKWEISS, J.; BECKER, F. C.; (Coordenadores). **Anais do II seminário sobre corretivos da acidez do solo**. Santa Maria: UFSM, 1989. p. 74-100.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81).

RHEINHEIMER, D. S. et al. **Acidez do solo e consumo potencial de calcário no estado do Rio Grande do Sul**. Santa Maria: Departamento de Solos, Universidade Federal de Santa Maria, 2000. 32p. (Boletim técnico, 1).

SAMBATTI, J. A. et al. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos da formação caiuíá - noroeste do estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 257-264, mar./abr. 2003.

SHEEHAN, D. J. Current and emerging azole antifungal agents. **Clinical Microbiology Reviews**, Washington, v. 12, n. 1, p. 40-79, Jan. 1999.

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.

SIKORA, F. J. A buffer that mimics the SMP buffer for determining lime requirement of soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, n. 2, p. 474-486, Mar. 2006.

SIKORA, F. J.; MOORE, K. P. The Moore-Sikora buffer for lime requirement determinations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 72, n. 4, p. 1163-1173, July. 2008.

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>. Acesso em: 10 jun. 2010.

SILVA, C. A.; AVELLAR, M. L.; BERNARDI, A. C. C. Estimativa da acidez potencial pelo pH SMP em solos do semi-árido do nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 689-692, 2000.

SILVA, C. R.; SIMONI, J. A. Avaliação da capacidade tamponante – um experimento participativo. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 405-409, maio/jun. 2000.

SILVA, E. B.; COSTA, H. A. O.; FARNEZI, M. M. M. Acidez potencial estimada pelo método do pH SMP em solos da região do Vale do Jequitinhonha no estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 4, p. 751-757, jul./ago. 2006.

SILVA, E. B. et al. Estimativa da acidez potencial pelo pH SMP em solos da região norte do estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 6, p. 561-565, 2002.

SKOUSEN J.; MCDONALD, L. **Liming principles and lime products**. Extension service, West Virginia University, 2005. Disponível em: <<http://www.anr.ext.wvu.edu/r/download/44896>>. Acesso em: 4 de mar. 2010.

SMITH, R. M.; MARTELL, A. E. **Critical stability constants**. Vol. 2: Amines. New York: Plenum Press, 1975. 415 p.

_____. **Critical stability constants**. Vol. 4: Inorganic complexes. New York: Plenum Press, 1976. 257 p.

SOUZA, D. M. G. et al. Métodos para determinar as necessidades de calagem em solos dos Cerrados. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Campinas, v.13, p.193-198, 1989.

SS, Inc. Systat Software Incorporation. **TableCurve 2D 5.01 for Windows User's Manual**. United States of America: Copyright Systat Software Incorporation, 2002.

STASINAKIS, A. S. et al. Effect of chromium (VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge. **Water Research**, New York, v. 36, n. 13, p. 3341-3349, July. 2002.

STOLL, V. S.; BLANCHARD, J. S. Buffers: principles and practice. **Methods in Enzymology**, v. 182, p. 24-38, 1990.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**, 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1022p.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de solos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p. (Boletim Técnico 5).

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Title 40. Protection of Environment. Part 261 - Identification and listing of hazardous wastes**. Federal Region, Washington, v. 25, p. 29-265, 1980a. Disponível em: <<http://frwebgate3.access.gpo.gov/cgi-bin/PDFgate.cgi?WAISdocID=VEA7II/50/2/0&WAISaction=retrieve>>. Acesso em: 24 de jul. 2010.

_____. **Title 40. Protection of Environment. Part 262 – Standards applicable to generators of hazardous waste**. Federal Region, Washington, v. 25, p. 265-330, 1980b. Disponível em: <<http://frwebgate2.access.gpo.gov/cgi-bin/PDFgate.cgi?WAISdocID=QXSfOg/93/2/0&WAISaction=retrieve>>. Acesso em: 24 de jul. 2010.

_____. **Toxicological Review of Hexavalent Chromium**. Washington DC, 70 p. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0144tr.pdf>>. Acesso em: 24 de jul. 2010.

VEGA, C. A.; BATES. R. G. Buffers for the physiological pH range: thermodynamic constants of four substituted aminoethanesulfonic acids from 5 to 50°C. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 48, n. 9, Aug. 1976.

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

VIDENOVA-ADRABIN'SKA, V. Ring templated nanochannel architecture of imidazolium phosphonoacetate. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 12, n. 10, p. 2931-2935, Aug. 2002.

WOLF, A. M.; BEEGLE, D. B.; HOSKINS, B. Comparison of Shoemaker-McLean-Pratt and modified Mehlich buffer tests for lime requirement on Pennsylvania soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, n. 11-12, p. 1848-1857, Jun. 2008.

VOLKWEIS, S. J.; Química da acidez dos solos. In: KAMINSKI, J.; VOLKWEISS, J.; BECKER, F. C.; (Coordenadores). **Anais do II Seminário sobre corretivos da acidez do solo**. Santa Maria: Edições UFSM, 1989. p. 7-38.

WOODRUFF, C.M. Testing soils for lime requirement by means of a buffered solution and the glass electrode. **Soil Science**, Baltimore, v. 66, n.1, p. 53-63, July. 1948.

YUAN, T.L. A double buffer method for determination of lime requirement of acid soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 38, n. 3, p. 437-440, 1974.

9 APÊNDICES

APÊNDICE A – Metodologia para a preparação do Tampão Santa Maria (TSM) e obtenção das leituras de pH-TSM

Para a preparação de 1 litro de solução, utilizar as seguintes quantidades das substâncias abaixo relacionadas (considerando pureza de 99%):

- 1º) cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $147,01 \text{ g mol}^{-1}$): 106,0 g;
- 2º) acetato de cálcio monohidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $176,17 \text{ g mol}^{-1}$): 3,65 g;
- 3º) MES [ácido 2-(N-morfolino) etanosulfônico monohidratado] ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $213,25 \text{ g mol}^{-1}$): 6,55 g;
- 4º) imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ – $68,08 \text{ g mol}^{-1}$): 1,18 g; e
- 5º) trietanolamina ($(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$ – $d = 1,12 \text{ g ml}^{-1}$ – $149,19 \text{ g mol}^{-1}$): 5,0 ml.

Adicionar o cloreto de cálcio em um béquer de 1 litro contendo aproximadamente 600 ml de água destilada, dissolver completamente com o auxílio de um bastão de vidro e aguardar alguns minutos até que a temperatura da mistura retorne aos 25-27 °C. Adicionar os demais componentes do tampão na ordem acima, sempre agitando com bastão de vidro entre cada adição até garantir a completa dissolução do respectivo componente. Com água destilada, elevar o volume da solução até aproximadamente 950 ml e, em seguida, ajustar o pH a 7,5 com NaOH (40 % p/p) (20 a 30 gotas ou 1 a 2 ml). Transferir o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 1 litro, completar o volume com água destilada e agitar para a perfeita homogeneização. Em temperatura ambiente (22 a 27 °C), o TSM apresenta vida útil de 120/150 dias se armazenado em recipiente (plástico - polipropileno ou vidro) protegido da luz.

Para a determinação do pH-TSM, medir 10 cm³ de solo colocando-o em um frasco; adicionar 10 ml de água destilada e agitar com bastão de vidro. Deixar 30 minutos em repouso; agitar novamente e efetuar a leitura de pH em água imediatamente. Em seguida, adicionar 5 ml de TSM e agitar com bastão de vidro. Deixar 20 minutos em repouso; agitar e imediatamente efetuar a leitura do pH ou índice TSM. Para a estimativa da necessidade de calcário do solo com base no índice TSM, sugere-se o uso da tabela apresentada no anexo B.

APÊNDICE B – Local de coleta e atributos físico-químicos relacionados à acidez na camada 0-20 cm dos diferentes solos.

Localização do solo	Cidade/estado de coleta	Argila ⁽¹⁾ ---- g kg ⁻¹ ----	MO ⁽¹⁾	pH H ₂ O ⁽²⁾	pH SMP ⁽²⁾	pH TSM	Ca ⁽²⁾ ----- cmol _c dm ⁻³ -----	Mg ⁽²⁾	Al ⁽²⁾
Terras baixas (várzeas)	Cacequi/RS	84	11	4,9	6,3	6,4	1,01	0,30	0,55
	Restinga Seca/RS	160	15	4,1	5,5	5,6	0,41	0,09	2,00
	São Gabriel/RS	206	27	4,4	5,6	5,7	5,94	1,63	0,98
	Santa Maria/RS	195	17	4,4	5,8	5,7	3,34	1,14	1,38
	Dom Pedrito/RS	377	22	5,1	5,9	5,8	12,33	3,74	0,43
	Rosário do Sul/RS	56	12	4,5	6,7	6,7	0,28	0,16	0,43
	Paraíso do Sul/RS	59	13	5,4	6,8	6,7	1,59	0,77	0,00
	Sto A. Patrulha/RS	164	23	4,6	6,0	6,0	2,55	0,84	0,70
	Boca do Monte/RS	64	15	4,6	6,3	6,4	1,59	0,71	0,45
Santa Maria/RS	139	18	4,4	5,9	6,0	1,71	0,79	0,88	
Terras altas (Serra Gaúcha)	Caxias do Sul/RS	375	57	4,1	4,9	4,8	3,98	1,33	1,75
	S. F. de Paula/RS	479	63	4,0	4,5	4,5	2,3	1,07	3,90
	F. da Cunha/RS	497	82	4,4	4,4	4,3	1,49	0,83	4,65
	Ipê/RS	531	52	4,1	4,7	4,7	2,41	1,43	2,75
	Vila Seca/RS	480	42	4,3	4,7	4,7	1,93	1,01	3,55
	Bom Jesus/RS	544	58	4,0	4,5	4,5	2,55	1,69	4,03
	Bom Jesus/RS	497	63	4,3	4,7	4,7	2,84	1,71	2,93
Cerrado brasileiro	Tasso Fragoso/MA	601	40	5,2	5,8	5,9	3,20	1,51	0,10
	Balsas/MA	230	23	5,0	6,2	6,3	1,90	0,54	0,23
	Balsas/MA	293	29	4,9	6,0	6,1	2,48	1,09	0,30
	Diamantina/MT	624	33	5,2	6,0	6,1	3,10	1,00	0,10

⁽¹⁾ Determinado conforme EMBRAPA (1997). ⁽²⁾ Determinado conforme Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE C – Atributos químicos relacionados à acidez dos diferentes solos após a incubação com a dose de 50% da acidez potencial estimada por SMP para pH 6,5.

Localização do solo	Cidade/estado de coleta	pH H ₂ O ⁽¹⁾	pH SMP ⁽¹⁾	pH TSM	Ca ⁽¹⁾ ----- cmol _c dm ⁻³ -----	Mg ⁽¹⁾	Al ⁽¹⁾
Terras baixas (várzeas)	Cacequi/RS	5,0	6,6	6,8	3,01	0,36	0,15
	Restinga Seca/RS	6,0	6,6	6,8	4,78	0,10	0,00
	São Gabriel/RS	5,5	6,3	6,5	10,27	1,59	0,00
	Santa Maria/RS	5,4	6,5	6,6	7,86	1,15	0,00
	Dom Pedrito/RS	5,7	6,2	6,4	15,12	3,67	0,00
	Rosário do Sul/RS	5,4	6,9	7,1	1,76	0,17	0,10
	Paraíso do Sul/RS	6,4	7,0	7,1	3,16	0,55	0,00
	Sto A. Patrulha/RS	5,0	6,2	6,4	5,31	0,84	0,13
	Boca do Monte/RS	5,1	6,7	6,7	3,10	0,72	0,00
	Santa Maria/RS	5,6	6,7	6,7	4,35	0,76	0,00
Terras altas (Serra Gaúcha)	Caxias do Sul/RS	4,4	5,3	5,3	9,69	1,33	0,43
	S. F. de Paula/RS	4,4	5,1	5,1	9,12	1,01	0,65
	F. da Cunha/RS	4,7	5,3	5,3	14,94	0,88	0,20
	Ipê/RS	4,3	5,1	5,2	8,76	1,42	0,65
	Vila Seca/RS	4,8	5,8	5,8	9,40	1,04	0,15
	Bom Jesus/RS	4,3	5,0	5,1	8,01	1,71	1,03
	Bom Jesus/RS	4,4	5,2	5,2	9,54	1,77	0,73
Cerrado brasileiro	Tasso Fragoso/MA	5,7	6,1	6,1	5,06	1,44	0,00
	Balsas/MA	5,9	6,7	6,7	3,97	0,47	0,00
	Balsas/MA	5,6	6,3	6,4	4,82	1,00	0,00
	Diamantina/MT	5,9	6,3	6,3	5,26	0,93	0,00

⁽¹⁾ Determinado conforme Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE D – Acidez potencial a ser corrigida para atingir pH em água igual a 7,0; 6,5; 6,0 e 5,5 nos diferentes solos.

	Cidade/estado de coleta do solo	H+Al*			
		pH 7,0	pH 6,5	pH 6,0	pH 5,5
		----- cmol _c dm ⁻³ -----			
Sem adição de CaCO ₃	Cacequi/RS	5,54	4,70	4,00	3,29
	Restinga Seca/RS	8,16	6,75	5,45	4,07
	São Gabriel/RS	10,87	9,16	6,97	5,10
	Santa Maria/RS	9,65	8,16	6,86	5,62
	Dom Pedrito/RS	10,66	8,58	7,18	4,03
	Rosário do Sul/RS	3,69	3,26	2,82	2,14
	Paraíso do Sul/RS	4,05	2,61	1,35	0,11
	Sto A. Patrulha/RS	7,80	6,90	5,89	4,65
	Boca do Monte/RS	4,71	3,99	3,28	2,55
	Santa Maria/RS	6,85	5,55	4,33	3,13
	Caxias do Sul/RS	15,96	12,70	11,51	10,60
	S. F. de Paula/RS	26,84	24,04	20,48	16,88
	F. da Cunha/RS	32,63	26,70	22,40	18,65
	Ipê/RS	24,60	20,08	17,85	14,46
	Vila Seca/RS	18,12	15,18	12,74	10,50
	Bom Jesus/RS	27,55	22,89	20,64	16,52
	Bom Jesus/RS	24,67	22,14	19,12	15,84
	Tasso Fragoso/MA	10,67	6,84	3,92	1,44
	Balsas/MA	6,51	4,98	3,48	1,92
	Balsas/MA	10,33	7,86	5,15	2,74
Diamantina/MT	9,11	6,46	4,00	1,68	
Adição de CaCO ₃ (50% H+Al estimado por SMP para pH 6,5)	Cacequi/RS	3,09	2,25	1,55	0,84
	Restinga Seca/RS	2,96	1,55	0,25	0,00
	São Gabriel/RS	6,57	4,86	2,67	0,80
	Santa Maria/RS	4,45	2,96	1,66	0,42
	Dom Pedrito/RS	7,16	5,08	3,68	0,53
	Rosário do Sul/RS	1,84	1,41	0,97	0,29
	Paraíso do Sul/RS	1,90	0,46	0,00	0,00
	Sto A. Patrulha/RS	4,65	3,75	2,74	1,50
	Boca do Monte/RS	2,86	2,14	1,43	0,70
	Santa Maria/RS	3,70	2,40	1,18	0,00
	Caxias do Sul/RS	9,81	6,55	5,36	4,45
	S. F. de Paula/RS	18,99	16,19	12,63	9,03
	F. da Cunha/RS	18,13	12,20	7,90	4,15
	Ipê/RS	18,45	13,93	11,70	8,31
	Vila Seca/RS	10,27	7,33	4,89	2,65
	Bom Jesus/RS	20,90	16,24	13,99	9,87
	Bom Jesus/RS	17,57	15,04	12,02	8,74
	Tasso Fragoso/MA	8,22	4,39	1,47	0,00
	Balsas/MA	3,36	1,83	0,33	0,00
	Balsas/MA	6,83	4,36	1,65	0,00
Diamantina/MT	5,96	3,31	0,85	0,00	

* Valores obtidos por incubação do solo com CaCO₃.

APÊNDICE E – Local de coleta e atributos físico-químicos relacionados à acidez da camada 0-10* e 0-20 cm dos diferentes solos.**

Cidade/estado de coleta do solo	Argila ⁽¹⁾ ---- g kg ⁻¹ ----	MO ⁽¹⁾	pH H ₂ O ⁽²⁾	pH SMP ^{(2)¶}	pH TSM [¶]	Ca ⁽²⁾ ----- cmol _c dm ⁻³ -----	Mg ⁽²⁾	Al ⁽²⁾
São Gabriel/RS*	128	23	5,2	5,9	5,9	14,74	9,55	1,30
Selbach/RS**	546	22	4,8	5,2	5,2	1,25	0,56	3,02
Pato Branco/PR*	692	66	4,4	4,7	4,7	1,32	1,77	1,93

⁽¹⁾ Determinado conforme EMBRAPA (1997). ⁽²⁾ Determinado conforme Tedesco et al. (1995).

¶ Valores obtidos na primeira avaliação.

10 ANEXOS

ANEXO A – Informações de segurança para os produtos químicos componentes das soluções SMP-RS/SC e TSM.

ACETATO DE CÁLCIO (MSDS, 2009)

1) Identificação do produto

Sinônimos: acetato de cálcio hidratado; diacetato de cálcio.

Nº CAS: 5743-26-0 (monohidratado).

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: acetato de cálcio.

Peso molecular: 176,19 g.

Concentração: mínimo 98%.

Fórmula química: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$

3) Identificação dos perigos

Classificação: não perigoso.

Inflamabilidade: leve.

Reatividade: leve.

Inalação: não se espera danos à saúde por inalação.

Ingestão: não se espera danos à saúde por ingestão.

Contato com a pele: não se espera danos à saúde em decorrência do contato com a pele.

Contato com os olhos: nenhum efeito adverso esperado.

Exposição crônica: nenhuma informação encontrada.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: remover para ar fresco. Se apresentar dificuldade de respiração procurar orientação médica.

Após ingestão: beber bastante água, provocar o vômito. Se grandes quantidades foram ingeridas, obter aconselhamento médico.

Após contato com a pele: lavar a área exposta com água e sabão. Consulte um médico em caso de irritação.

Após contato com os olhos: lavar o local com bastante água corrente. Consulte um médico em caso de irritação.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: pó branco.

Odor: ligeiro odor de ácido acético.

Solubilidade: solúvel em água.

Densidade: 1,50.

pH: 7,6 (solução aquosa 0,2 M).

Ponto de ebulição: nenhuma informação foi encontrada.

Ponto de fusão: > 160 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento. Muito higroscópico.

Produtos de decomposição perigosos: vapor de acetona (inflamável, explosivo) em temperaturas acima de 160 °C.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: DL₅₀⁽³⁾ (oral, rato): 4280 mg kg⁻¹ (monohidratado).

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: não estão disponíveis dados quantitativos sobre os efeitos ecológicos deste produto.

Toxicidade ambiental: nenhuma informação encontrada.

⁽³⁾DL50 – Dose Letal cinquentá: é a dose calculada de um agente em um meio que causa mortalidade em cinquenta por cento (50%) da população animal em condições bem definidas, por qualquer via de administração, exceto por inalação (CETESB, 2003).

CLORETO DE CÁLCIO (MSDS, 2009)

1) Identificação do produto

Sinônimos: dicloreto de cálcio.

Nº CAS: 10035-04-8 (dihidratado).

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: cloreto de cálcio.

Peso molecular: 147,01g.

Concetração: mínimo 96%.

Fórmula química: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3) Identificação dos perigos

Classificação: irritante.

Inflamabilidade: nenhuma.

Reatividade: moderada.

Inalação: não representa um risco significativo (material granular), porém, a inalação do pó pode causar irritação no trato respiratório com sintomas de tosse e falta de ar.

Ingestão: material de baixa toxicidade, mas a ingestão pode causar irritação grave das mucosas devido ao calor da hidrólise. Grandes quantidades podem causar transtornos gastrointestinais, vômito, dor abdominal.

Contato com a pele: pode causar irritação leve na pele seca, soluções fortes ou sólidos em contato com a pele podem causar graves irritações, até mesmo queimaduras.

Contato com os olhos: o perigo pode ser por abrasão mecânica ou, mais grave, por queimaduras devido ao calor da hidrólise e irritação.

Exposição crônica: nenhuma informação encontrada.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: remover para ar fresco. Se apresentar dificuldade de respiração procurar orientação médica.

Após ingestão: induzir o vômito imediatamente e procurar orientação médica.

Após contato com a pele: limpar o excesso e lavar o local imediatamente com água em abundância durante pelo menos 15 minutos.

Após contato com os olhos: lavar o local com água em abundância por pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras superiores e inferiores ocasionalmente. Procure um médico imediatamente.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: pó branco grosseiro ou granulado de médio porte.

Odor: inodoro.

Solubilidade: muito solúvel em água, com liberação de calor.

Densidade: 0,835.

pH: 8 - 9 (solução aquosa).

Ponto de ebulição: > 1600 °C.

Ponto de fusão: 260 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento.

Produtos de decomposição perigosos: emite vapores tóxicos de cloro quando aquecido. Pode formar cloreto de hidrogênio na presença de ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, ou também com a água, em temperaturas elevadas.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: DL₅₀ (cutânea, rato): 2630 mg kg⁻¹, DL₅₀ (oral, rato): 1000 mg kg⁻¹.

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: ação nociva sobre os organismos aquáticos apenas em concentrações elevadas (*Daphnia magna* (pulga da água): CE₅₀⁽⁴⁾ 52 mg l⁻¹/48 horas para monohidratado).

⁽⁴⁾ CE₅₀ – Concentração Efetiva cinquenta: exprime a toxicidade a curto prazo de uma substância que por inalação em condições bem definidas afeta 50% de um grupo de seres vivos em teste, mencionando-se também a duração da exposição ao agente tóxico (CETESB, 2003).

CROMATO DE POTÁSSIO (MSDS, 2008)

1) Identificação do produto

Sinônimos: ácido crômico, sal dipotássico, cromato dipotássico.

Nº CAS: 7789-00-6.

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: cromato de potássio.

Peso molecular: 194,19 g.

Concentração: mínimo 99%.

Fórmula química: K_2CrO_4

3) Identificação dos perigos

Classificação: tóxico.

Inflamabilidade: nenhuma.

Reatividade: severa (forte oxidante).

Inalação: corrosivo. Extremamente destrutivo aos tecidos das membranas e mucosas do trato respiratório superior.

Ingestão: corrosivo. A ingestão pode causar queimaduras severas da boca, garganta e estômago, levando à morte.

Contato com a pele: corrosivo. O contato com a pele pode causar úlceras. A absorção pela pele pode causar intoxicação renal sistêmica e afetar as funções do fígado.

Contato com os olhos: corrosivo. O contato pode causar queimaduras graves nos tecidos, ocasionando lesões na córnea que podem levar à visão embaçada ou cegueira.

Exposição crônica: pode causar ulceração e perfuração do septo nasal, irritação das vias respiratórias, danos ao fígado e rins e ulceração da pele. Essas ulcerações podem penetrar ao tecido ósseo produzindo os chamados "buracos de cromo".

Conhecido por ser carcinogênico a humanos.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: remover para ar fresco e procurar orientação médica.

Após ingestão: NÃO INDUZIR O VÔMITO. Dê grandes quantidades de água. Procurar orientação médica imediatamente.

Após contato com a pele: lavar o local imediatamente com água em abundância durante pelo menos 15 minutos, removendo as vestes contaminadas. Procurar orientação médica.

Após contato com os olhos: lavar o local com bastante água corrente e procurar orientação médica.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: cristais amarelos.

Odor: inodoro.

Solubilidade: 69,9 g/100 g de água (20 °C).

Densidade: 2,73.

pH: alcalino ao tornassol.

Ponto de ebulição: nenhuma informação encontrada.

Ponto de fusão: 975 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento.

Produtos de decomposição perigosos: a queima pode produzir óxido de cromo.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: DL₅₀ (oral, rato): 180 mg kg⁻¹. Toxicidade sub-aguda a crônica: em experiências realizadas com animais em condições similares às condições de trabalho, a substância mostrou-se cancerígena. A comprovada ação mutagênica verificada em ensaios com mamíferos leva à conclusão fundamentada de que a exposição de seres humanos a esta substância venha a provocar lesões transmissíveis aos descendentes.

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: quando liberado no solo pode contaminar a água subterrânea. Substância sem evaporação significativa e passível de bioacumulação.

Toxicidade ambiental: perigoso para o ambiente. Muito tóxico para os organismos aquáticos podendo causar efeitos adversos ao ambiente aquático.

HIDRÓXIDO DE SÓDIO (MSDS, 2009)

1) Identificação do produto

Sinônimos: soda cáustica, hidrato de sódio.

Nº CAS: 1310-73-2.

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: hidróxido de sódio.

Peso molecular: 40,00 g.

Concentração: mínimo 98%.

Fórmula química: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3) Identificação dos perigos

Classificação: corrosivo.

Inflamabilidade: nenhuma.

Reatividade: moderada.

Inalação: irritação severa. Efeitos da inalação do pó variam de irritação leve a graves danos à parte superior do trato respiratório, dependendo da gravidade da exposição.

Ingestão: corrosivo. A ingestão pode causar queimaduras severas da boca, garganta e estômago, podendo levar à morte. Os danos podem aparecer dias após a exposição.

Contato com a pele: corrosivo. O contato com a pele pode causar irritação ou queimaduras graves e cicatrizes com exposições maiores.

Contato com os olhos: corrosivo. Provoca irritação e com maior exposição pode causar queimaduras que podem levar à cegueira.

Exposição crônica: o contato prolongado com soluções diluídas ou pó tem efeito destruidor (corrosivo) sobre os tecidos.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: remover para ar fresco. Se apresentar dificuldade de respiração procurar orientação médica.

Após ingestão: NÃO INDUZIR O VÔMITO. Dê grandes quantidades de água ou leite, se disponível. Procurar orientação médica imediatamente.

Após contato com a pele: lavar o local imediatamente com água em abundância durante pelo menos 15 minutos, removendo as vestes contaminadas. Procure um médico.

Após contato com os olhos: lavar o local com água em abundância por pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras superiores e inferiores ocasionalmente. Procure um médico imediatamente.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: pó ou flocos de coloração esbranquiçada.

Odor: inodoro.

Solubilidade: 111g/100g de água.

Densidade: 2,13.

pH: 13 - 14 (solução 0,5 %).

Ponto de ebulição: 1390 °C.

Ponto de fusão: 318 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento. Muito higroscópico. Pode recuperar lentamente a umidade do ar e reagir com dióxido de carbono formando carbonato de sódio.

Produtos de decomposição perigosos: óxido de sódio. A decomposição por reação com certos metais libera gás hidrogênio inflamável e explosivo.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: não estão disponíveis dados quantitativos relativos à toxicidade do produto. Testes de irritação da pele (coelho): irritação grave (500mg/24h). Testes de irritação dos olhos (coelho): irritação grave (50 µg/24h).

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: nenhuma informação encontrada.

Toxicidade ambiental: nenhuma informação encontrada.

IMIDAZOL (MSDS, 2008)

1) Identificação do produto

Sinônimos: glioxalina.

Nº CAS: 288-32-4.

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: imidazol.

Peso molecular: 68,08 g.

Concetração: mínimo 90%.

Fórmula química: C₃H₄N₂

3) Identificação dos perigos

Classificação: corrosivo.

Inflamabilidade: leve.

Reatividade: nenhuma.

Inalação: corrosivo aos tecidos das membranas e mucosas do trato respiratório.

Ingestão: corrosivo. A ingestão pode causar queimaduras severas da boca, garganta e estômago, podendo levar à morte.

Contato com a pele: corrosivo. Pode causar vermelhidão, dor e queimaduras severas.

Contato com os olhos: corrosivo. Pode causar queimaduras severas dos tecidos, podendo levar à cegueira.

Exposição crônica: pode ocasionar danos à pele e ao sistema respiratório.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: remover para ar fresco. Se apresentar dificuldade de respiração procurar orientação médica.

Após ingestão: NÃO INDUZIR O VÔMITO. Dê grandes quantidades de água. Procurar orientação médica imediatamente.

Após contato com a pele: lavar o local imediatamente com água em abundância durante pelo menos 15 minutos, removendo as vestes contaminadas. NÃO APLIQUE CREMES OU POMADAS. Procure um médico.

Após contato com os olhos: lavar o local com água em abundância por pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras superiores e inferiores ocasionalmente. Procure um médico imediatamente.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: flocos de coloração esbranquiçada.

Odor: nenhuma informação encontrada.

Solubilidade: solúvel em água.

Densidade: 0,6.

pH: nenhuma informação encontrada.

Ponto de ebulição: 256 °C.

Ponto de fusão: 89 - 91 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento.

Produtos de decomposição perigosos: a queima pode produzir monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxido de nitrogênio.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: DL₅₀ (oral, rato): 220 mg kg⁻¹.

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: nenhuma informação encontrada.

Toxicidade ambiental: nenhuma informação encontrada.

MES (MSDS, 2008)

1) Identificação do produto

Sinônimos: ácido 2-(N-morfolino) etanosulfônico monohidratado, ácido 4-(N-morfolino) etanosulfônico monohidratado.

Nº CAS: 145224-94-8 (monohidratado).

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: ácido 2-(N-morfolino) etanosulfônico.

Peso molecular: 213,25 g.

Concetração: mínimo 98%.

Fórmula química: $C_6H_{13}NO_4S \cdot H_2O$

3) Identificação dos perigos

Classificação: irritante.

Inflamabilidade: leve.

Reatividade: nenhuma.

Inalação: pode causar irritação ao trato respiratório.

Ingestão: pode causar irritação ao trato gastrointestinal.

Contato com a pele: pode causar irritação com vermelhidão e dor. Pode ser absorvido através da pele com possíveis efeitos sistêmicos.

Contato com os olhos: pode causar irritação, vermelhidão e dor.

Exposição crônica: nenhuma informação foi encontrada.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: remover para ar fresco. Se apresentar dificuldade de respiração procurar orientação médica.

Após ingestão: beber bastante água. Procurar orientação médica imediatamente.

Após contato com a pele: lavar o local imediatamente com água em abundância durante pelo menos 15 minutos, removendo as vestes contaminadas. Procure um médico.

Após contato com os olhos: lavar o local com água em abundância por pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras superiores e inferiores ocasionalmente. Procure um médico imediatamente.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: pó branco cristalino.

Odor: inodoro.

Solubilidade: solúvel em água.

Densidade: nenhuma informação encontrada.

pH: nenhuma informação encontrada.

Ponto de ebulição: nenhuma informação encontrada.

Ponto de fusão: > 300 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento.

Produtos de decomposição perigosos: pode formar óxidos de enxofre, carbono e nitrogênio quando aquecido até a decomposição.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: nenhuma informação encontrada relacionada às rotas normais de exposição ocupacional.

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: nenhuma informação encontrada.

Toxicidade ambiental: nenhuma informação encontrada.

p-NITROFENOL (MSDS, 2009)

1) Identificação do produto

Sinônimos: 4-nitrofenol, 4-hidroxinitrobenzeno.

Nº CAS: 100-02-7.

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: p-nitrofenol.

Peso molecular: 139,11 g.

Concentração: mínimo 90%.

Fórmula química: $C_6H_5NO_3$

3) Identificação dos perigos

Classificação: tóxico.

Inflamabilidade: ligeira.

Reatividade: ligeira.

Inalação: causa irritação ao trato respiratório.

Ingestão: nocivo por ingestão. Pode causar a formação de metahemoglobina, resultando em cianose (lábios azuis), dores de cabeça, tonturas e colapso.

Contato com a pele: causa irritação à pele. Os sintomas incluem vermelhidão, coceira e dor. Pode causar queimaduras e ser absorvido através da pele com possíveis efeitos sistêmicos.

Contato com os olhos: causa irritação, vermelhidão e dor. Pode causar queimaduras.

Exposição crônica: pode causar formação de metahemoglobina e danos ao fígado e rins.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: remover para ar fresco. Se apresentar dificuldade de respiração procurar orientação médica.

Após ingestão: induzir o vômito imediatamente. Procurar orientação médica imediatamente.

Após contato com a pele: lavar o local imediatamente com água em abundância durante pelo menos 15 minutos, removendo as vestes contaminadas. Procure um médico.

Após contato com os olhos: lavar o local com água em abundância por pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras superiores e inferiores ocasionalmente. Procure um médico imediatamente.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: cristais incolores a ligeiramente amarelos.

Odor: inodoro.

Solubilidade: ligeiramente solúvel em água fria.

Densidade: 1,27.

pH: nenhuma informação encontrada.

Ponto de ebulição: 279 °C.

Ponto de fusão: 113 - 114 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento.

Produtos de decomposição perigosos: a queima pode produzir monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxido de nitrogênio.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: DL₅₀ (oral, rato): 202 mg kg⁻¹.

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: é prontamente biodegradável quando liberado no solo, apresentando meia-vida de menos de um dia. Quando lançado na água é prontamente biodegradável, apresentando uma meia-vida entre 1 e 10 dias. Quando liberado no ar pode ser moderadamente degradado por fotólise. Não espera-se bioacumulação significativa.

Toxicidade ambiental: invertebrados – CE₅₀/48h (*Daphnia magna*) 22 mg l⁻¹. Peixes – CL₅₀⁽⁵⁾/96h (*Lepomis macrochirus*) 5,8 mg l⁻¹.

TRIETANOLAMINA (MSDS, 2009)

1) Identificação do produto

Sinônimos: 2,2,2-Nitriлотrietanol, TEA, trietilolamina.

Nº CAS: 102-71-6.

2) Composição/informação sobre os ingredientes

Ingrediente: trietanolamina.

Peso molecular: 149,19 g.

Concentração: mínimo 99%.

Fórmula química: (CH₂CH₂OH)₃N

3) Identificação dos perigos

Classificação: irritante.

Inflamabilidade: ligeira.

Reatividade: ligeira.

Inalação: nenhum efeito adverso é esperado em baixa pressão de vapor.

⁽⁵⁾ CL50 – Concentração Letal cinquenta: é a concentração de um agente em um meio que causa mortalidade em cinquenta por cento (50%) da população exposta, durante um determinado período de tempo (CETESB, 2003).

Ingestão: pode causar queimaduras na boca, faringe e esôfago, dor abdominal, náuseas, vômitos e diarreia.

Contato com a pele: pode causar irritação, vermelhidão e dor, especialmente em contato prolongado ou repetido.

Contato com os olhos: corrosivo. Causa irritação grave, queimaduras, vermelhidão e dor.

Exposição crônica: a ingestão repetida causa danos ao fígado e rins em animais.

4) Medidas de primeiros socorros

Após inalação: não se espera que sejam necessárias medidas de primeiros socorros.

Após ingestão: NÃO PROVOCAR O VÔMITO. Dê grandes quantidades de água e procure um médico imediatamente.

Após contato com a pele: lave imediatamente o local com bastante água e sabão. Remova as vestes contaminadas e procure orientação médica.

Após contato com os olhos: lavar o local com água em abundância por pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras superiores e inferiores ocasionalmente. Procure um médico imediatamente.

5) Propriedades físicas e químicas

Aparência: líquido viscoso incolor.

Odor: ligeiro odor de amônia.

Solubilidade: solúvel.

Densidade: 1,12 – 1,13.

pH: 10,5.

Ponto de ebulição: 335 °C.

Ponto de fusão: 21,6 °C.

Estabilidade: estável em condições normais de uso e armazenamento. Escurece por exposição ao ar ou à luz.

Produtos de decomposição perigosos: a queima pode produzir monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxido de nitrogênio.

6) Informação toxicológica

Toxicidade aguda: DL₅₀ (oral, rato): 4920 mg kg⁻¹, DL₅₀ (pele, coelho): > 20 ml kg⁻¹.

7) Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos: é prontamente biodegradável quando liberado no solo, apresentando meia-vida entre 1 e 10 dias. Quando liberado no solo não evapora significativamente, podendo contaminar a água subterrânea. Quando liberado na água é prontamente biodegradável, apresentando meia-vida entre 1 e 10 dias. Quando liberado no ar deve ser facilmente degradado pela reação com radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente, apresentando uma meia-vida entre 1 e 10 dias. Não espera-se bioacumulação significativa.

Toxicidade ambiental: invertebrados – CE₅₀/24h (*Daphnia magna*) 1386 mg l⁻¹.

Peixes – CL₅₀/96h (*Lepomis macrochirus*) 450 a 1000 mg l⁻¹.

ANEXO B – Quantidades de calcário necessárias para elevar o pH em água do solo a 5,5; 6,0 e 6,5 estimadas pelo índice TSM.

Índice TSM	pH do solo desejado		
	5,5	6,0	6,5
	Mg/ha ⁽¹⁾		
≥ 4,4	15,0	21,0	29,0
4,5	12,5	17,3	24,0
4,6	10,9	15,1	20,0
4,7	9,6	13,3	17,5
4,8	8,5	11,9	15,7
4,9	7,7	10,7	14,2
5,0	6,6	9,9	13,3
5,1	6,0	9,1	12,3
5,2	5,3	8,3	11,3
5,3	4,8	7,5	10,4
5,4	4,2	6,8	9,5
5,5	3,7	6,1	8,6
5,6	3,2	5,4	7,8
5,7	2,8	4,8	7,0
5,8	2,3	4,2	6,3
5,9	2,0	3,7	5,6
6,0	1,6	3,2	4,9
6,1	1,3	2,7	4,3
6,2	1,0	2,2	3,7
6,3	0,8	1,8	3,1
6,4	0,6	1,4	2,6
6,5	0,4	1,1	2,1
6,6	0,2	0,8	1,6
6,7	0	0,5	1,2
6,8	0	0,3	0,8
6,9	0	0,2	0,5
7,0	0	0	0,2
7,1	0	0	0

⁽¹⁾ Calcário com PRNT 100%.

Quantidades de calcário compiladas de CQFS-RS/SC (2004).