

## CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS SOLUÇÕES TAMPÃO UTILIZADAS PARA AVALIAR A ACIDEZ DO SOLO \*

R. A. CATANI \*\*  
A. O. JACINTHO \*\*  
A. PIZZINATTO \*\*\*

### RESUMO

Estudou-se o comportamento das soluções tampão SMP, Woodruff original, Woodruff (1+1), (1+2) e (1+3), acetato de cálcio 1,00 N — 0,50 N e 0,25 N, frente a quantidades variáveis de ácidos clorídrico, acético, cítrico e salicílico.

Foram calculados os valores da capacidade ou índice tampão de todas as soluções e as equações de regressão relativas às variações do pH das soluções em função da quantidade de ácido clorídrico adicionada. No caso da solução SMP, foram estabelecidas, também, as equações de regressão para os ácidos acético, cítrico e salicílico.

### INTRODUÇÃO

..

O pH do solo, que indica a atividade do íon hidroxônio ( $H_3O^+$ ), na suspensão aquosa do solo, é uma resultante da ação ou interação dos vários componentes denominados componentes da acidez do solo. Os citados componentes podem ser resumidos em: a) íons hidroxônios  $H_3O^+$ , adsorvidos às partículas coloidais; b) íons monômeros de alumínio  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  e/ou  $[AlH_2O)_5(OH)]^{2+}$  e/ou  $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$  também adsorvidos às partículas coloidais; c) íons polímeros de alumínio  $[Al_m(H_2O)_n(OH)_p]^{(3m-p)^+}$  associados a diversos componentes do solo; d) os hidrogênios dos carboxilos e dos grupos fenóis também denominados por hidrogênio covalente (COLEMAN & THOMAS, 1967; CATANI & ALONSO, 1969a e 1969b).

Apesar dos íons hidroxônio e monômero de alumínio adsorvidos se evidenciarem como os componentes mais ativos da acidez de di-

\* Entregue para publicação em 19/12/1972.

\*\* Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

\*\*\* Bolsista da FAPESP.





— 0,35 — 0,40 — 0,45 e 0,505 N — Preparar por diluição da solução 1,00 N.

7 — Solução de ácido salicílico ou ácido 2-hidroxibenzoico ( $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) 1,00 N — Transferir 34,530 g de material para copo de 400 ml, contendo 180-200 ml de álcool etílico, esperar dissolver, passar para balão volumétrico de 250 ml, completar o volume com álcool etílico e homogeneizar.

8 — Soluções de ácido salicílico 0,10 — 0,15 — 0,20 — 0,25 — 0,30 — 0,35 — 0,40 — 0,45 e 0,50 N — Preparar por diluição da solução 1,00 N.

### **Procedimento:**

a) Transferir, para copos de 50 ml, 1 ml de solução de ácido ( $\text{HCl}$  0,10 — 0,15 — 0,20 — 0,25 — 0,30 — 0,35 — 0,40 — 0,45 e 0,50 N; ácido acético, ácido cítrico e ácido salicílico, com as mesmas normalidades descritas para o ácido clorídrico), 4 ml de água destilada e homogeneizar.

b) Adicionar 10 ml de solução tampão (WOODRUFF original; WOODRUFF (1+1), (1+2) e (1+3); acetato de cálcio 1,00 N; acetato de cálcio 0,50 e 0,25 N) e homogeneizar.

c) Conduzir uma prova em branco para cada solução "tampão" constituída de 5 ml de água destilada e 10 ml da respectiva solução tampão e homogeneizar.

d) Deixar em repouso durante 20 minutos e determinar o pH em potenciômetro provido de escala que acuse 0,05 unidade, após a calibração do aparelho com soluções de pH 7,00 e 4,00.

### **RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos constam dos quadros ns.º 1, 2, 3 e 4. Na primeira coluna dos citados quadros, aparece a concentração do ácido (clorídrico ou acético ou cítrico ou salicílico) adicionado na proporção de 1 ml para 10 ml da solução tampão (Woodruff original, Woodruff (1+1), (1+2) e (1+3), SMP, acetato de cálcio 1 N, 0,50 e 0,25 N) e 4 ml de água destilada, isto é, 1 ml de solução de ácido para um total de 15 ml de solução. Da 2.ª a 9.ª colunas são apresentados os valores do pH determinado.

Um exame geral dos dados dos quadros ns.º 1 a 4 evidencia que a solução SMP apresentou uma amplitude da variação do pH maior do que as demais soluções tampão, quando tratadas pelos vários ácidos. Tanto as soluções diluídas de WOODRUFF (1+1), (1+2) e (1+3) como as de acetato de cálcio 0,50 e 0,25 N, não apresentaram varia-

QUADRO 1 — Variação do pH de várias soluções tampão quando 10 ml de cada uma delas receberam 4 ml de água destilada e 1 ml de solução de ácido clorídrico de concentração variável entre 0,10 e 0,50 N.

Concentração de solução de HCl adicionada (1 ml)	S o l u ç õ e s t a m p ã o									
	WOODRUFF			SMP			Acetato de cálcio			
	original	(1 + 1)	(1 + 2)	(1 + 3)	pH	pH	1 N	0,50 N	0,25 N	pH
P. branco	pH 7,00	pH 7,00	pH 7,00	pH 7,00	pH 7,45	pH 7,00	pH 7,00	pH 7,00	pH 7,00	pH 7,00
0,10 N	6,70	6,35	6,15	5,90	6,70	6,30	6,05	5,90	5,80	5,80
0,15 N	6,55	6,10	5,85	5,60	6,40	6,15	5,90	5,90	5,60	5,60
0,20 N	6,40	5,85	5,60	5,40	5,95	6,05	5,75	5,75	5,45	5,45
0,25 N	6,25	5,65	5,40	5,25	5,65	5,95	5,65	5,65	5,35	5,35
0,30 N	6,10	5,55	5,25	5,10	5,25	5,85	5,55	5,55	5,25	5,25
0,35 N	5,95	5,45	5,15	5,00	4,85	5,80	5,50	5,50	5,20	5,20
0,40 N	5,85	5,35	5,05	4,90	4,50	5,75	5,45	5,45	5,15	5,15
0,45 N	5,75	5,25	5,00	4,80	4,15	5,70	5,40	5,40	5,10	5,10
0,50 N	5,65	5,15	4,95	4,75	3,70	5,65	5,35	5,35	5,05	5,05

QUADRO 2 — Variação do pH de várias soluções "tampão" quando 10 ml de cada uma delas receberam 4 ml de água destilada e 1 ml de solução de ácido acético de concentração variável entre 0,10 e 0,50 N.

Concentração de solução de ác. acético adicionada (1 ml)	S o l u ç õ e s t a m p ã o									
	original	WOODRUFF			SMP	Acetato de cálcio				
		(1 + 1)	(1 + 2)	(1 + 3)		1 N	0,50 N	0,25 N		
	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
P. branco	7,00	7,00	7,00	7,45	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
0,10 N	6,70	6,40	6,20	6,80	5,95	6,35	6,10	6,35	6,10	5,85
0,15 N	6,55	6,10	5,90	6,45	5,70	6,20	5,95	6,20	5,95	5,70
0,20 N	6,40	5,90	5,70	6,10	5,50	6,05	5,85	6,05	5,85	5,55
0,25 N	6,25	5,75	5,55	5,85	5,35	6,00	5,75	6,00	5,75	5,45
0,30 N	6,15	5,60	5,40	5,55	5,25	5,95	5,65	5,95	5,65	5,35
0,35 N	6,05	5,50	5,30	5,35	5,15	5,90	5,60	5,90	5,60	5,30
0,40 N	5,95	5,40	5,25	5,10	5,10	5,85	5,55	5,85	5,55	5,25
0,45 N	5,85	5,35	5,20	4,95	5,05	5,80	5,50	5,80	5,50	5,20
0,50 N	5,75	5,30	5,15	4,85	5,00	5,75	5,45	5,75	5,45	5,15

QUADRO 3 — Variação do pH de várias soluções tampão quando 10 ml de cada uma delas receberam 4 ml de água destilada e 1 ml de solução de ácido cítrico de concentração variável entre 0,10 e 0,50 N.

Concentração de solução de ác. cítrico adicionada (1 ml)	S o l u ç õ e s t a m p ã o									
	original	WOODRUFF			SMP	Acetato de cálcio			pH	
		(1 + 1)	(1 + 2)	(1 + 3)		1 N	0,50 N	0,25 N		
P. branco	Hd	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
0,10 N	7,00	7,00	7,00	7,00	7,45	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
0,15 N	6,80	6,40	6,15	5,95	6,75	6,30	6,10	6,10	6,10	5,85
0,20 N	6,65	6,15	5,85	5,60	6,40	6,20	5,95	5,80	5,80	5,70
0,25 N	6,50	5,90	5,65	5,40	6,05	6,10	5,80	5,70	5,70	5,60
0,30 N	6,35	5,70	5,45	5,25	5,70	6,00	5,70	5,70	5,70	5,50
0,35 N	6,20	5,55	5,30	5,15	5,35	5,90	5,60	5,60	5,60	5,40
0,40 N	6,05	5,45	5,20	5,05	5,00	5,85	5,55	5,55	5,55	5,30
0,45 N	5,95	5,35	5,10	4,95	4,75	5,80	5,50	5,50	5,50	5,20
0,50 N	5,85	5,25	5,05	4,85	4,55	5,75	5,45	5,45	5,45	5,15
0,50 N	5,75	5,15	5,00	4,80	4,40	5,70	5,40	5,40	5,40	5,10





ção em seu pH de mesma magnitude da solução SMP, quando submetidas ao tratamento com os diversos ácidos. Em outras palavras, a capacidade ou índice tampão (BUTLER, 1964; DAY & UNDERWOOD, 1967), da solução SMP é menor do que a das demais soluções estudadas. Calculando-se a capacidade tampão\* ( $C_t$ ) para as soluções SMP, Woodruff original, Woodruff (1+1) e (1+2) em função das quantidades 0,10 — 0,20 — 0,30 — 0,40 e 0,50 e.mg ou milimol de HCl adicionado ou contido de 15 ml de solução e as respectivas variações de pH obtidas, os dados conseguidos constam do quadro 5.

Os dados do quadro 5 esclarecem que a capacidade tampão da solução SMP revelou-se constante quando se adicionou de 0,0 a 0,50 e.mg HCl por 15 ml de solução, apesar de apresentar um valor igual a metade do obtido com a solução de Woodruff original. A solução de Woodruff original mostrou também um comportamento relativamente uniforme, isto é, o valor da capacidade ou índice tampão variou apenas quando se adicionou 0,40 e 0,50 e.mg de HCl por 15 ml. As demais soluções (Woodruff (1+1), (1+2) e (1+3) e as de acetato de cálcio) mostraram-se variáveis em sua capacidade tampão quando havia variação na quantidade de HCl adicionada.

QUADRO 5 — Capacidade tampão ( $C_t$ ) calculada em função das quantidades 0,10 — 0,20 — 0,30 — 0,40 e 0,50 e.mg ou milimol de HCl, contido em 15 ml de várias soluções tampão e das respectivas variações de pH.

Soluções tampão	Adição de HCl em e.mg/15 ml de solução				
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
	$C_t$	$C_t$	$C_t$	$C_t$	$C_t$
SMP	0,0089	0,0089	0,0091	0,0090	0,0089
Woodruff original	0,0222	0,0221	0,0222	0,0232	0,0247
Woodruff (1 + 1)	0,0103	0,0116	0,0138	0,0167	0,0180
Woodruff (1 + 2)	0,0078	0,0095	0,0114	0,0137	0,0163

\* A capacidade tampão de uma solução pode ser definida pelo número de equivalentes-gramas de uma base ou de um ácido forte que deve ser adicionado a 1 litro de uma solução para provocar uma variação de uma unidade do pH, isto é,  $C_t = \frac{db}{dpH}$  ou  $-\frac{da}{dpH}$  para a adição de base e de ácido, respectivamente.

O comportamento da solução SMP pode ser apreciado de um modo mais adequado, quando se coloca no eixo das abcissas o número de equivalentes-miligramas de HCl adicionado a 15 ml de solução final (10 ml de solução tampão SMP e 4 ml de água destilada) e no eixo das ordenadas o valor do pH obtido, conforme mostra a figura 1.

A figura 1 mostra uma relação linear entre o pH e o número de equivalentes-miligramas de HCl adicionado à solução tampão SMP, cuja equação de regressão é representada pela expressão 1, onde X é o número de equivalentes-miligramas de HCl adicionado.

$$\text{pH} = - 7,46 X + 7,47 \quad (1)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

É evidente que da equação 1 pode-se estabelecer a 2, isto é, o valor do número de equivalentes-miligramas de HCl ou de H<sup>+</sup> em função do pH da solução.

$$X = - 0,134 \text{ pH} + 1,00 \quad (2)$$

A solução SMP mostrou também uma variação linear em seu pH, quando tratada com quantidades crescentes dos ácidos acético, cítrico e salicílico. A partir dos dados dos quadros 1, 2, 3 e 4, foram calculadas as equações de regressão 3, 4 e 5, para os ácidos acético, cítrico e salicílico, respectivamente.

Ácido acético:

$$\text{pH} = - 4,93 X + 7,15 \quad (3)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

Ácido cítrico:

$$\text{pH} = - 6,09 X + 7,27 \quad (4)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

Ácido salicílico:

$$\text{pH} = - 6,78 X + 7,57 \quad (5)$$

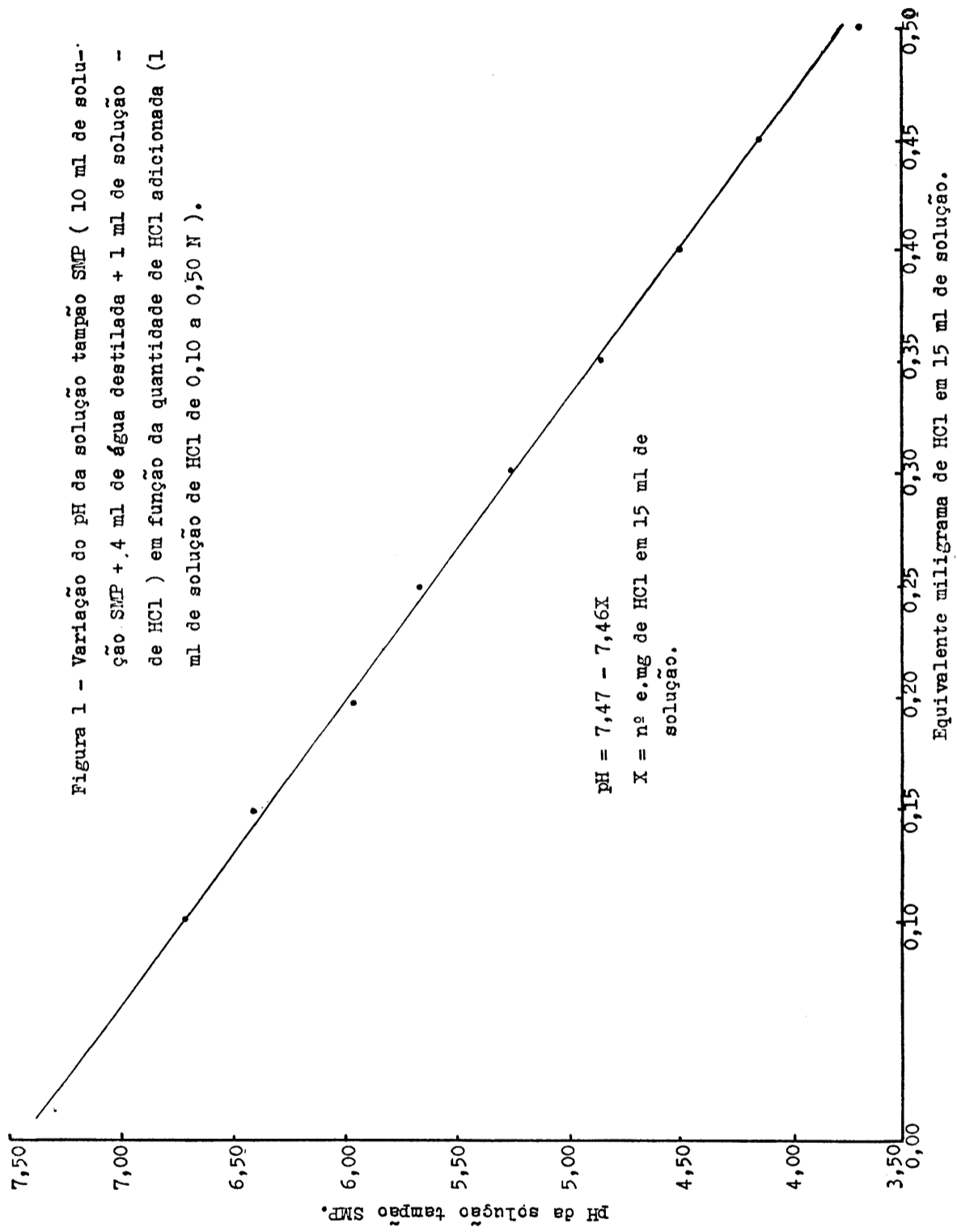
(r significativo ao nível de 0,001)

A solução original de Woodruff (WOODRUFF, 1948), assim como as soluções de Woodruff diluídas (1+1) e (1+2) mostraram também uma variação linear em seu pH, quando tratadas com quantidades crescentes de ácido clorídrico. A partir dos dados do quadro 1 foram calculadas as equações de regressão 6, 7 e 8.

Woodruff original:

$$\text{pH} = - 2,66 X + 6,93 \quad (6)$$

(r significativo ao nível de 0,001)



Woodruff (1+1) :

$$\text{pH} = - 2,85 X + 6,49 \quad (7)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

Woodruff (1+2) :

$$\text{pH} = - 2,90 X + 6,25 \quad (8)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

Finalmente, as soluções de acetato de cálcio 1,00 N, 0,50 N e 0,25 N, com pH 7,0, mostraram também uma variação linear em seu pH, quando tratadas com quantidades crescentes de ácido clorídrico. A partir dos dados do quadro 1, foram calculadas as equações de regressão 9, 10 e 11.

Acetato de cálcio 1,00 N:

$$\text{pH} = - 1,57 X + 6,38 \quad (9)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

Acetato de cálcio 0,50 N:

$$\text{pH} = - 1,68 X + 6,13 \quad (10)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

Acetato de cálcio 0,25 N:

$$\text{pH} = - 1,75 X + 5,85 \quad (11)$$

(r significativo ao nível de 0,001)

## CONCLUSÕES

a) A solução tampão SMP (SHOEMAKER, McLEAN & PRATT, 1961) cujo pH inicial era 7,45, passou para 6,70 e 5,70, isto é, uma variação de 3,74 unidades, quando 10 ml da mesma recebeu 1 ml de solução de HCl 0,10 e 0,50 N, respectivamente, acrescidos de 4 ml de água destilada.

b) Todas as demais soluções tampão estudadas (WOODRUFF original; WOODRUFF diluída (1+1) (1+2) e (1+3); acetato de cálcio 1,00 N, 0,50 N e 0,25 N) apresentaram uma variação bem menor em seu pH, quando submetidas aos mesmos tratamentos.

c) Enquanto a capacidade ou índice tampão da solução SMP apresentou um valor constante, quando foram utilizados 0,10 — 0,15 — 0,20 — 0,25 — 0,30 — 0,35 — 0,40 — 0,45 e 0,50 e.mg de HCl em 15 ml de solução (10 ml de solução tampão, 1 ml de solução de HCl de 0,10 a 0,50 N e 4 ml de HCl de água destilada), as demais soluções tampão apresentaram valores variáveis para a citada característica, com exceção da solução WOODRUFF original cuja capacidade tampão variou apenas a partir de 0,40 e.mg de HCl/15 ml.

d) As soluções SMP, Woodruff original, Woodruff (1+1) e (1+2); acetado de cálcio 1,00 — 0,50 e 0,25 N mostraram uma variação linear em seu pH, quando tratadas com quantidades crescentes de ácido clorídrico e, em todos os casos, o valor do coeficiente de regressão  $r$  foi significativo ao nível de 0,001.

## SUMMARY

### BUFFER CAPACITY OF SOLUTIONS FOR ESTIMATING SOIL ACIDITY

Buffer capacity or index was determined for SMP, — Woodruff, Woodruff (1+1), (1+2) and (1+3), 1,00 N, 0,50 N and 0,25 N calcium acetate solutions. The data obtained showed that SMP solution presented a constant value for buffer capacity when 0.10 — 0.15 — 0.20 — 0.25 — 0.30 — 0.35 — 0.40 — 0.45 and 0.50 milliequivalents of HCl pointing out that the pH of all solutions decreased linearly with respect to the quantity of HCl added.

The equations were calculated by the method of least squares for the relationship between buffer solution pH and added amount of HCl pointing out that the pH of all solutions decrease linearly with respect to the quantity of HCl added.

## LITERATURA CITADA

- BUTLER, J. N., 1964 — Solubility and pH Calculations. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading Massachusetts, USA, 104 pp.
- CATANI, R. A. & O. ALONSO, 1969a — Extração do alumínio trocável e o pH do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 26: 21-29.
- CATANI, R. A. & O. ALONSO, 1969b — Avaliação da exigência de calcário do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 26: 141-156.
- COLEMAN, N. T. & G. W. THOMAS, 1967 — The Basic Chemistry of Soil Acidity. *Em*: Soil Acidity and Liming. Editado por R. W. Pearson & F. Adams. American Soc. of Agronomy Inc. — Publishers. Madison. Wisconsin. USA. pp. 1-41.
- DAY, JR., R. A. & A. L. UNDERWOOD, 1967 — Quantitative Analysis. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. New Jersey, USA, 482 pp.
- FREITAS, L. M. M., P. F. PRATT & L. VETTORI, 1968 — Testes rápidos para estimar as necessidades em calcário de alguns solos de São Paulo. *Pesq. agrop. bras.*, 3: 159-164.
- SHOEMAKER, H. E., E. O. McLEAN & P. F. PRATT, 1961 — Buffer methods for determining lime requirements of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25: 274-277.
- WOODRUFF, C. M., 1948 — Testing soils for lime requirements by means of a buffered solution and the glass electrode. *Soil Sci.*, 66: 53-63.

