

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

MIRIAN DIAS DOS SANTOS

**PROPOSTA DE METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA
DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DO SOLO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

MIRIAN DIAS DOS SANTOS

**PROPOSTA DE METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA
DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DO SOLO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Profº Dr. Marcio Barreto Rodrigues

PATO BRANCO
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Proposta de metodologia alternativa para determinação da acidez potencial do solo** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **25** de 2010.

Fizeram parte da banca os professores.

Profº Dr. Márcio Barreto Rodrigues

Profª Dra. Cristiane Budziak Fukamachi

Profª Ms. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar saúde, força e vontade para que pudesse correr atrás dos meus objetivos.

Ao Prof. Márcio Barreto Rodrigues pelo apoio e incentivo no trabalho, e pelo auxílio em todas as etapas do mesmo.

A equipe do Laboratório de Solos, Prof. Luiz César Cassol e à Técnica de Laboratório Ticianne K. Tosini, pela ajuda e por ceder espaço para a realização das análises necessárias para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

SANTOS, Mirian Dias dos. Proposta de metodologia alternativa para determinação da acidez potencial do solo. 2011. 35 f. Trabalho de conclusão de curso – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

O estudo em questão propõe uma metodologia alternativa para a análise da acidez potencial do solo, realizada no Laboratório de Solos – UTFPR/PB. O método SMP é o método usualmente empregado, porém produz resíduos contaminantes com a presença do cromo e p-nitrofenol. A idéia central deste trabalho baseia-se na substituição da solução SMP por peróxido de hidrogênio, de modo a avaliar seu potencial de ação na matriz orgânica do solo, à oxidando e liberando todos os íons ligados ou retidos. Dessa maneira seria possível determinar a acidez potencial do solo a partir de simples leitura do pH. O planejamento experimental deste trabalho avaliou 22 amostras de solo aleatoriamente selecionadas, nas quais foram realizadas análises químicas típicas de solo, pH-SMP e pH-peróxido, em triplicata. Para essa última adicionou-se ao remanescente da análise de pH, 1mL de peróxido de hidrogênio 30%, após agitação e repouso realizou-se a leitura do pH. A partir dos resultados obtidos determinou-se os desvios padrões e variâncias experimentais para pH-SMP e pH-peróxido, os quais foram sistematicamente comparados através teste *t* com desvio padrão agregado e com grau de confiança de 99%. Neste contexto, foi observado que o método proposto não se mostrou eficiente, tendo sido encontradas diferenças significativas entre os dois métodos.

Palavras-chave: Acidez potencial do solo. Solução SMP. Peróxido de Hidrogênio.

ABSTRACTS

SANTOS, Mirian Dias dos. Proposal of alternative methodology for determining the potential acidity of the soil. 2011. 35 f. Trabalho de conclusão de curso – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

This study proposes an alternative methodology for the potential soil acidity analysis conducted on the Laboratory of Soil - UTFPR / PB. The SMP method is usually employed but produces toxic residues in the presence of chromium and p-nitrophenol. The idea of this paper is based on the replacement of SMP solution by hydrogen peroxide in order to assess their potential to act in the organic matrix of the soil, oxidizing and freeing up all the ions bound or retained. Thus it would be possible to determine the soil potential acidity from a reading of the pH. The experimental design of this study evaluated 2² randomly selected soil samples, in which was held typical chemical analysis of soil pH and pH-SMP-peroxide, in triplicate. To this was added to the last remnant of the analysis of pH, 1 mL of 30% hydrogen peroxide, after shaking and home-made reading the pH. From the results obtained by determining the experimental standard deviations and variances for pH and pH-SMP-peroxide, which were systematically compared using t test with added standard deviation and confidence level of 99%. In this context, it was observed that the proposed method was not efficient since significant differences were found between the two methods.

Keywords: Potencial soil acidity. SMP solution. Hydrogen Peroxide.

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – CURVA DE REGRESSÃO COM EQUAÇÃO DA RETA E R^2	28
GRÁFICO 2 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE pH-SMP E pH- PERÓXIDO.....	29
GRÁFICO 3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE pH-SMP E pH-PERÓXIDO MULTIPLICADO PELO FATOR 1,22913.....	30

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – TABELA PARA RECOMENDAÇÃO DE CALAGEM A PARTIR DO ÍNDICE SMP.....	14
TABELA 2 – RESULTADO OBTIDOS APÓS ANÁLISES QUÍMICAS DE AMOSTRAS DE SOLOS SELECIONADOS.....	25
TABELA 3 - pH FINAL OBTIDO APÓS METODOLOGIA ALTERNATIVA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	26
TABELA 4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE pH-SMP E pH- PERÓXIDO.....	26

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
2.1 ACIDEZ DO SOLO	10
2.1.1 Origem da acidez do solo	11
2.1.2 Tipo de acidez no solo.....	12
2.2 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL	13
2.2.1 Método SMP e a produção de resíduos contaminantes.....	15
2.3 UMA NOVA PROPOSTA.....	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 ANÁLISES QUÍMICAS	18
3.1.1 Cálcio.....	18
3.1.2 Cálcio + Magnésio	19
3.1.3 Alumínio.....	19
3.1.4 pH.....	20
3.1.5 pH – SMP	20
3.1.6 Matéria orgânica	20
3.1.7 Fósforo	21
3.1.8 Potássio.....	22
3.2 ANÁLISE DA ACIDEZ POTENCIAL UTILIZANDO UMA METODOLOGIA ALTERNATIVA.....	22
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	235
5 CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS	32
ANEXOS.....	35

1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande necessidade por parte dos laboratórios de análises químicas em geral de desenvolver metodologias que não gerem grandes quantidades de resíduos poluentes ou de difícil tratabilidade. Muitas vezes o tratamento desses resíduos é um processo demorado, difícil de ser incluído na rotina de um laboratório e necessita de pessoas qualificadas para tal.

Esses resíduos, armazenados e/ou descartados de forma não criteriosa elevam os riscos de acidentes ambientais e pessoais, sendo o seu correto gerenciamento de grande importância.

Na maior parte dos laboratórios de análises de solo a determinação da acidez potencial do solo utilizada para direcionar as recomendações de calagem, ocorre através da solução tampão SMP, proposta por SHOEMAKER, McLEAN e P R A TT em 1961.

A solução SMP consiste numa mistura de sais neutros com vários tampões. Ela foi desenvolvida inicialmente para ser utilizada em um método rápido de determinação de calagem, obtendo-se um índice SMP baseado na mudança de pH da solução tamponada em face da acidez potencial do solo.

Porém, mesmo sendo um método referencial, quando utilizado produz resíduos contaminantes com a presença do cromo e p-nitrofenol, ambos de elevado potencial impactante.

Tendo em vista esses problemas o método proposto nesse trabalho tem o objetivo de substituir a solução SMP por peróxido de hidrogênio. Essa idéia parte do excelente poder de oxidação que esse composto apresenta.

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos, como remediação de áreas contaminadas, que utilizam o peróxido de hidrogênio para que ocorra a quebra de vários compostos orgânicos. (BRAGATO, 2007)

No solo, esse composto agiria na matéria orgânica, à oxidando, liberando assim todos os cátions e anions ligados ou retidos. Dessa maneira seria possível determinar a acidez potencial do solo a partir de simples leitura do pH .

Portanto o estudo em questão propõe uma metodologia alternativa, ecologicamente correta, para a análise da acidez potencial do solo, realizada no Laboratório de Solos – UTFPR/PB.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O acirramento da competitividade entre os agentes produtivos do setor agrícola tem gerado necessidade de crescente agregação de qualidade aos seus produtos e de redução de custos de produção. (SILVA, 1999).

No sistema de produção agrícola atual, os insumos, em especial os fertilizantes e corretivos, podem ocupar mais que a quarta parte do total da planilha de gastos. Nesse contexto a análise química do solo é o instrumento básico para transferência de informação sobre o grau de fertilidade do solo, calagem e adubação, da pesquisa do produtor. É possível, por meio de uma análise de solo bem feita, avaliar o grau de deficiência de nutrientes e determinar as quantidades a serem aplicadas nas adubações (SILVA, 1999).

2.1 ACIDEZ DO SOLO

A quase totalidade dos solos brasileiros é naturalmente ácida em função do alto grau de intemperização e da intensa lixiviação de bases. A acidez é um dos principais atributos químicos relacionados com o desenvolvimento das plantas, pois determina a existência ou não de elementos fitotóxicos e afeta a disponibilidade de quase todos os nutrientes essenciais no solo (ERNANI, 2008).

A acidez está, de modo geral, associada à presença de Alumínio (Al) e Manganês (Mn) em concentrações tóxicas e de baixos teores de cátions de caráter básico, como Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg).

Assim, a acidez do solo, quando em excesso, pode ocasionar alterações na química e fertilidade, restringindo o crescimento das plantas. Tais restrições podem ocorrer na camada mais explorada pelas raízes, nos 20 cm superficiais do solo, também, em maior profundidade, reduzindo o crescimento radicular nessas camadas e limitando a absorção de água e nutrientes (NOVAIS, 2007). A acidez, também, diminui a população de microorganismos que são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica (BRAGA, 2011).

Dessa forma torna-se necessário atenuar ou eliminar os efeitos negativos da acidez do solo por meio de calagem. Essa tem os objetivos de corrigir a acidez do solo, diminuindo ou anulando os efeitos tóxicos das altas concentrações de Al e Mn, além de fornecer os nutrientes Ca e Mg. A calagem é, portanto, um dos pilares para a obtenção de maiores e melhores produções agrícolas (NOVAIS, 2007).

A acidez e a alcalinidade são expressas pelos valores de pH. O pH do solo representa a atividade do íon hidrogênio e é determinado numa suspensão de solo com água destilada ou de solo com alguma solução salina (normalmente cloreto de cálcio 0,01mol/L), após agitação, seguida de aproximadamente meia hora de repouso (ERNANI, 2008).

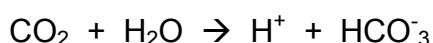
2.1.1 Origem da acidez do solo

Os solos, em suas condições naturais, podem ser ácidos em decorrência do material de origem e da intensidade da ação de agentes de intemperismo. Regiões com alta precipitação pluvial apresentam tendência à maior acidificação do solo pela remoção de cátions de caráter básico do complexo de troca, como Ca, Mg, K e Na, e o conseqüente acúmulo de cátions de natureza ácida, como Al e H (NOVAIS, 2007).

Os solos cultivados podem ter sua acidez aumentada pela extração de cátions básicos pelas culturas e, principalmente, por lixiviação. O manejo inadequado do solo pode, também, favorecer a erosão, expondo os horizontes superficiais que em, em geral, são mais ácidos. (RAIJ, 1991)

Algumas reações que ocorrem no solo aumentando a acidez são:

- a) Dissociação do gás carbônico presente no solo:



Assim são introduzidos na solução do solo o íon hidrogênio e o ânion bicarbonato. O íon H⁺, que tem grande afinidade com o solo, transfere-se para a fase sólida do solo e libera um cátion trocável, que fica então sujeito a ser lixiviado do solo, como bicarbonato (RAIJ, 1991; BRAGA, 2011). Esse fenômeno é favorecido

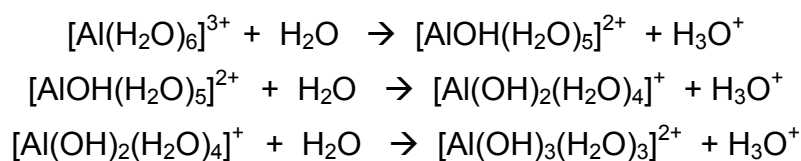
por valores de pH elevados, tornando-se menos importante em pH baixo, sendo inexpressivo a pH abaixo de 5,2. Portanto, em solos muito ácidos não é provável uma grande acidificação através do bicarbonato.(LOPES, 1991)

b) Reação de nitrificação do amônio



Esse é um dos processos mais importantes de acidificação do solo. O cátion amônio transforma-se no ânion nitrato e dois cátions hidrogênio. Essa reação manifesta-se tanto para adições de adubos nitrogenados ao solo, como para processos finais de mineralização da matéria orgânica do solo ou de resíduos vegetais (RAIJ, 1991).

c) Hidrólise do Al^{3+} hidratado



Observamos que em todos esses casos há liberação de H^+ no solo, que, por sua vez, é o principal responsável pela acidificação dos solos (BRAGA, 2011; LUCHESE, 2002).

2.1.2 Tipo de acidez no solo

A acidez do solo pode ser dividida em acidez ativa e acidez potencial. Essa última divide-se em acidez trocável e acidez não trocável.

a) Acidez Ativa

A acidez ativa é representada pela atividade de H^+ na solução do solo, que determina a acidez ativa do solo. É ela que afeta as plantas e a quase totalidade das reações que ocorrem no solo relacionado com a disponibilidade de nutrientes.

A acidez ativa é expressa nos laudos de análises de solo pelo valor de pH, determinado em água ou em solução salina (ERNANI, 2008; NOVAIS, 2007).

b) Acidez Potencial

A acidez potencial é constituída pelo somatório de todas as fontes de H^+ que existem nos componentes sólidos do solo, principalmente o alumínio trocável e os grupos funcionais orgânicos e inorgânicos. É ela que limita o crescimento das raízes e ocupa espaços na molécula orgânica do solo possibilitando que os nutrientes livres na solução do solo sejam lixiviados. É a partir desse valor que se determina a necessidade de calcário a ser aplicado no solo. (ERNANI, 2008; LOPES, 1991).

A acidez potencial divide-se em acidez trocável e não trocável. A acidez trocável refere-se aos íons Al^{3+} retidos na superfície da molécula orgânica do solo por forças eletrostáticas e incluem, também, os íons H^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} e outro de caráter ácido na forma trocável.

A acidez não trocável é o íon H^+ de ligação covalente associado a carga negativa e aos compostos de alumínio (BRAGA, 2011; LOPES, 1991).

2.2 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL

O tampão SMP, desenvolvido por SHOEMAKER et. al. (1961) é um dos métodos de recomendação da necessidade de calcário mais difundido no Brasil e no mundo, por ser simples, rápido e eficiente.

A solução SMP é composta de quatro substâncias químicas que atuam como bases fracas e tamponam o pH. São elas: trietanolamina, p-nitrofenol, cromato de potássio e acetato de cálcio; além de cloreto de cálcio para controlar a força iônica do meio (KAMINSKI, 2007).

O método baseia-se na determinação da diminuição do pH da solução SMP tamponada a pH 7,5 quando colocada em contato com uma amostra de solo em suspensão, pois o solo comporta-se como ácido e sua acidez potencial ($H + Al$) é proporcional à redução do pH observada (KAMINSKI, 2007) ou seja, ocorre uma neutralização do hidrogênio do solo pela alcalinidade do tampão. Assim o solo transfere acidez à solução tampão e esta transfere alcalinidade e cátions trocáveis ao solo, de forma que a suspensão se estabiliza a um pH intermediário. (RAIJ, 1991).

A partir do valor obtido de pH-SMP, que passa a ser chamado de índice SMP, o produtor pode facilmente verificar a quantidade de calcário a ser aplicado na sua propriedade por meio de tabelas estabelecidas previamente (Tabela 1) (NOVAIS, 2007).

Tabela 1 – Tabela para recomendação de calagem a partir do índice SMP.

Índice SMP	pH desejado		
	5,5	6,0	6,5
tonelada/hectar (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	0,5	1,2
6,8	0,0	0,3	0,8

Fonte: Comissão de Fertilidade do Solo RS/SC

Notas:

(1) Calcário PRNT100%

2.2.1 Método SMP e a produção de resíduos contaminantes

O método SMP é um método referencial, entretanto apresenta um problema, que é a presença de duas substâncias tóxicas em sua composição: p-nitrofenol e o íon cromato (CrO_4^{-2}), sendo que neste último está presente o cromo VI, que é também carcinogênico.

Essas substâncias tóxicas permanecem nos resíduos de solo em suspensão após a determinação do pH-SMP e não deveriam ser descartados no ambiente, mas sim recolhidos e tratados de modo adequado. No entanto, esse procedimento nem sempre é observado na maioria dos laboratórios que fazem análise de solos.

Isso ocorre porque, de maneira geral, a sociedade observa como fatores impactantes ao meio ambiente apenas as atividades que geram grandes quantidades de resíduos. Como consequência, temos uma legislação fiscalizadora apenas das atividades atuantes como grandes geradoras de resíduos. Desta forma, pequenos geradores, como laboratórios de ensino e pesquisa, são considerados como não impactantes, e raramente fiscalizados quanto ao descarte de seus resíduos químicos. (JARDIM, 1997)

O resíduo gerado através da solução SMP é classificado, segundo NBR 10004, como “resíduos especiais ou perigosos (classe I), que são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposições especiais, pois apresentam características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade” (JARDIM, 1997).

Dessa forma, a implantação de um programa de gerenciamento de resíduos nos laboratórios de solo, em geral, é essencial e deve ter como objetivo a recuperação, tratamento ou eliminação, de forma adequada, dos resíduos, sempre baseada em ações e procedimentos que, além de melhorar as condições de trabalho e implementar qualidade e gestão ambiental, também satisfazem os requisitos para a aplicação de boas práticas laboratoriais. Neste processo alguns aspectos, que o facilitariam, devem ser levados em consideração, como:

- Redução da produção de resíduos perigosos, utilizando menores quantidades dos mesmos ou até modificando e substituindo o experimento por outro menos impactante;

- Os resíduos devem ser guardados em frascos e locais adequados, bem identificados, até que venham a ser tratados;
- Tratar os resíduos da forma mais adequada possível, estocando pelo menor tempo possível (DÁVILA, 2011; FEUP, 2011; FREITAS, 2011).

2.3 UMA NOVA PROPOSTA

Existem alguns trabalhos na literatura, como o proposto por KAMINSKI et al. (2011) visando desenvolver soluções tampões, que não contenham substâncias tóxicas, substituindo assim o tampão SMP com a mesma eficiência.

Dessa forma o método que substitui a solução SMP por peróxido de hidrogênio está sendo desenvolvido para dar uma alternativa ecologicamente correta aos laboratórios agronômicos para a determinação de acidez potencial nos solo.

A idéia de se determinar a acidez potencial do solo utilizando peróxido de hidrogênio, parte do seu excelente poder de oxidação. É mais forte que o cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. O peróxido de hidrogênio, através de uma catálise pode ser convertido em radicais hidroxila (OH^{\cdot}) com reatividade menor apenas que o flúor. Os potenciais padrões desses oxidantes são: Flúor = 3,0 Volts; radical hidroxila = 2,8 Volts; peróxido de hidrogênio = 1,77 Volts. (AGUIAR, 2007; TRATAMENTO DE AR, 2011).

O peróxido de hidrogênio, juntamente com outros oxidantes, como o permanganato de potássio, já vem sendo utilizado em vários estudos relacionamos a remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos, (BRAGATO, 2007) justamente por estar totalmente relacionado com os processos mais eficazes no tratamento de efluentes, denominados "Processos Oxidativos Avançados" (POA).

Estes métodos são baseados na geração do radical hidroxila (OH^{\cdot}) que, como visto anteriormente, tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em pouco tempo.

Além da catálise do peróxido de hidrogênio, a obtenção desse radical livre pode ser através da utilização de ozônio, mistura de peróxido de hidrogênio com ozônio, fotocatálise e o reagente de Fenton, que é uma mistura de peróxido de hidrogênio com sais ferrosos. (AGUIAR, 2007)

Dessa forma, o peróxido de hidrogênio, em solos e águas subterrâneas, oxida os contaminantes, os transformando em produtos mineralizados como CO₂, sais e fragmentos orgânicos biodegradáveis. A sua utilização oferece inúmeras vantagens como preço, disponibilidade e ação rápida (MATTOS, 2003)

Outros estudos que comparam a eficiência da remoção da matéria orgânica dos solos utilizando vários agentes de oxidação, incluindo o peróxido, mostram que o processo de oxidação depende muito das condições de reação e propriedades da amostra. (ASIO, 2011)

Assim a eficiência da remoção da matéria orgânica varia de solo para solo. E é melhorada com a presença de substâncias que funcionam como catalisadores da reação, como o carvão ativado e os íons presentes no solo. (LOURENÇO, 2011)

A determinação da acidez potencial do solo utilizando peróxido de hidrogênio baseia-se na liberação de todos os cátions e ânions ligados ou retidos na molécula orgânica do solo, quando essa for “quebrada” através da oxidação com peróxido de hidrogênio.

Com esses íons liberados na solução, a partir de simples leitura do pH seria possível prever a acidez potencial do determinado solo em análise.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Solos da UTFPR – campus Pato Branco, utilizando reagentes e equipamentos nele dispostos.

Para o desenvolvimento do trabalho foi realizado um delineamento experimental inteiramente casualizado com base em um bloco de 22 amostras de solo de diversas cidades do Paraná e Santa Catarina, com profundidade de 0 – 20cm. Tais amostras se encontravam no Laboratório de Solos e já haviam sido utilizadas para as análises de controle de qualidade.

3.1 ANÁLISES QUÍMICAS

Foram realizadas em triplicata as seguintes análises das amostras selecionadas: Cálcio, Cálcio+Magnésio, Alumínio, pH, pH-SMP, Carbono, Fósforo e Potássio.

As metodologias utilizadas estão descritas em SILVA (1999) e são as mesmas das análises de rotina do Laboratório de Solos.

3.1.1 Cálcio

Primeiramente é necessário a extração desse elemento do solo através da solução de Cloreto de Potássio 1 mol/L. Os procedimentos são os seguintes:

- Em erlenmeyer de 125 mL pesa-se 10 gramas da amostra de solo seco e moído;
- Adiciona-se 100 mL da solução de KCl 1 mol/L;
- Agita-se, a 220 rpm, por 15 minutos e deixa em repouso por uma noite.
- Após o tempo de repouso pipeta-se 20 mL do sobrenadante em erlenmeyer de 125 mL;

- Adiciona-se 4 mL de um coquetel, preparado com uma solução tampão contendo trietanolamina, NaOH e KCN;
- Adiciona-se 3 gotas do indicador calcon e titula-se com EDTA 0,0125 mol/L.
- O valor obtido na titulação é em cmol/dm^3 , não sendo necessário nenhum cálculo para a realização do laudo de solo entregue ao solicitante.

3.1.2 Cálcio + Magnésio

O mesmo processo de extração utilizado para o cálcio é utilizado para esta análise. Dessa maneira após o tempo de repouso procede-se da seguinte maneira:

- Pipeta-se 20 mL do sobrenadante em erlenmeyer de 125 mL;
- Adiciona-se 4 mL de uma solução Buffer, preparada com cloreto de amônio, hidróxido de amônio, trietanolamina, sulfato de magnésio, EDTA e cianeto de potássio;
- Adiciona-se 3 gotas do indicador negro de ericromo e titula-se com EDTA 0,0125 mol/L.
- O valor obtido é em cmol/dm^3 , não sendo necessário nenhum cálculo para a realização do laudo de solo entregue ao solicitante.

3.1.3 Alumínio

O processo de extração é o mesmo descrito no item 3.1.1.

Após a extração e o tempo de repouso, pipeta-se 20mL do sobrenadante para erlenmeyer de 125 mL. Adiciona-se 3 gotas do indicador azul de bromotimol e titula-se com solução de NaOH 0,025 mol/L.

Da mesma forma que nas análises de Ca e Ca+Mg, os valores obtido na titulação são em cmol/dm^3 , não sendo necessário nenhum cálculo para a realização do laudo de solo entregue ao solicitante.

3.1.4 pH

Para a realização da análise do pH do solo procede-se da seguinte maneira:

- Coloca-se 10 g da amostra de solo, moída e seca, em um frasco snap-cap de 80 mL;
- Adiciona-se 25 mL de solução CaCl_2 0,01mol/L;
- Agita-se a mistura, a 220 rpm, por 15 minutos e deixa em repouso por 30 minutos;
- Calibra-se o pH-metro com soluções-padrão de pH 4,00 e 7,00;
- Após o tempo de repouso, efetua-se a leitura do pH.

3.1.5 pH – SMP

Para a análise de pH-SMP utiliza-se o remanescente da leitura do pH em CaCl_2 0,01mol/L. Os procedimentos são os seguintes:

- Na mistura solo + CaCl_2 adiciona-se 5 mL da solução-tampão SMP;
- Agita-se a 220 rpm durante 15 minutos e deixa em repouso por uma noite;
- Após esse tempo de repouso, agita-se novamente por 15 minutos e deixa em repouso por mais 30 minutos;
- Calibra-se o pH-metro com soluções-padrão de pH 4,00 e 7,00;
- Após o tempo de repouso, efetua-se a leitura do pH de equilíbrio da suspensão-tampão, denominado pH-SMP.

3.1.6 Matéria orgânica

Para a determinação da matéria orgânica no solo utiliza-se o método volumétrico pelo dicromato de potássio e titulação com sulfato ferroso amoniacal.

- Pesa-se 5 gramas da amostra de solo seca e moída e transfere-se para um erlenmeyer de 250 mL;
- Adiciona-se 10 mL da solução de dicromato de potássio 0,2 mol/L;
- Adiciona-se 10 mL de ácido sulfúrico comercial e espera esfriar;
- Adiciona-se 50 mL de ácido ortofosfórico 0,05 mol/L e 3 gotas do indicador difenilamina 10 g/L.
- Titula-se com solução de sulfato ferroso 0,05 mol/L.

Para obtermos o valor da matéria orgânica em g/dm^3 , do volume gasto na titulação da prova branca é descontado o volume gasto na titulação da amostra e o resultado é multiplicado por 10, 1,72 e 0,7792, que são valores determinados na metodologia.

3.1.7 Fósforo

Primeiramente é necessário extrair esse elemento do solo através da solução extratora Mehlich, constituída de uma mistura de HCl 0,05 mol/L e H_2SO_4 0,0125 mol/L.

Para a extração coloca-se 10 g do solo em erlenmeyer de 125 mL. Adiciona-se 100 mL da solução Mehlich e agita-se por 15 min. É deixado decantar por uma noite.

Para determinação do fósforo seguem-se os seguintes passos:

- Pipeta-se, em tubo de ensaio, 5 mL do sobrenadante;
- Adiciona-se 10 mL da solução ácida de molibdato de amônio e 3 gotas de ácido ascórbico.
- Agitam-se os tubos e deixa desenvolver a cor por um hora;
- Efetua-se leitura de transmitância no colorímetro com comprimento de onda de 660 nm.

Para a determinação da concentração de fósforo em mg/dm^3 , existem tabelas que relacionam os valores de absorvância e transmitância. Dessa forma encontra-se o valor de absorvância correspondente e o multiplica pelo fator de correção do colorímetro utilizado.

3.1.8 Potássio

Primeiramente é necessária a extração desse elemento do solo através da solução extratora Mehlich, como descrito para a análise de fósforo.

Para determinação do potássio segue-se os seguintes passos:

- Pipeta-se, em copinho de plástico, 5mL do sobrenadante;
- Efetua-se a leitura em fotômetro de chama previamente calibrado com padrões 0,0 e 40,0 ppm de potássio.

O valor da leitura é dado em ppm e após ajustado para cmol/ dm^3 que é a unidade utilizada nos laudos.

3.2 ANÁLISE DA ACIDEZ POTENCIAL UTILIZANDO UMA METODOLOGIA ALTERNATIVA

A análise de acidez potencial é realizada a partir do remanescente da análise de pH em CaCl_2 . Dessa forma as amostras são preparadas conforme SILVA (1999), como descrito anteriormente.

Após o termino da leitura de pH, na mesma mistura solução+solo, adiciona-se 1mL de peróxido de hidrogênio 30% (esse volume foi considerado um volume apropriado para os testes preliminares). Agitam-se as amostras por 15 min e deixa em repouso por uma noite.

No dia seguinte as amostras são agitadas novamente por mais 15 min, deixadas em repouso por uma hora. Após a calibração do pH-metro com soluções padrões 4,0 e 7,0, efetua-se a leitura do pH, denominado pH-Peróxido.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística utilizada neste trabalho foi a distribuição de probabilidade estatística t de Student, publicada por um autor que se chamou de Student, pseudônimo de William Sealy Gosset.

Esse teste é utilizado para comparação de médias entre dois grupos ou duas amostras. Quando a comparação que se deseja fazer utiliza um valor conhecido ou um valor de referência, o cálculo do valor t é realizado através da expressão:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x} - \text{valor.conhecido}|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

Onde “ x ” é a média dos valores obtidos experimentalmente e o “valor conhecido” é o valor de referência, “ S ” é o desvio padrão e “ n ” o número de amostras. (LEITE, 2208)

Para esse trabalho realizou-se a comparação entre a média de duas amostras. Para este caso a expressão para o cálculo do valor t é:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_a \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

Onde “ S_a ” é a estimativa do desvio padrão agregado, calculado a partir das estimativas dos desvios padrões das duas amostras e é calculado da seguinte maneira:

$$S_a = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

O valor de t calculado foi comparado com a tabela de distribuição de Student, (ANEXO A) de acordo com o nível de confiança e o valor do grau de liberdade a ser utilizado, que é obtido pela expressão (n_1+n_2-2) .

A partir disso, pode-se concluir que se o valor calculado for inferior ao valor da tabela, naquele nível de confiança, não há diferença significativa entre as médias. (LEITE, 2208)

Para comparações também foram utilizados gráficos de regreção linear com valores de R^2 , que nos permitem visualizar se a relação existente entre dois conjuntos de valores é linear ou não.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a realização de todas as análises químicas do solo foram obtidos os resultados descritos nas tabelas 2 e 3. Todas as análises foram realizadas em triplicada com expressão da precisão das medidas através do desvio padrão amostral.

Tabela 2 – Resultado obtidos após análises químicas de amostras de solos selecionados

AMOSTRA	ANÁLISES							
	P mg/dm ³	MO g/dm ³	pH CaCl ₂	SMP	Al cmol/dm ³	Ca+Mg cmol/dm ³	Ca cmol/dm ³	K cmol/dm ³
PB (1)	0,7	0,0	4,3	5,5	0,1	0,1	0,1	0,0
SP (2)	2,4	32,2	4,3	5,5	0,7	4,7	3,4	0,4
1	2,7	44,2	4,4	5,2	0,7	5,2	3,8	0,1
2	21,0	34,8	4,7	5,6	0,1	6,9	4,4	0,5
3	7,8	41,5	5,0	6,0	0,0	5,0	2,9	0,3
4	7,4	24,1	5,4	6,5	0,0	8,5	6,5	0,4
5	9,1	38,9	4,9	5,8	0,0	7,1	4,7	0,4
6	3,1	41,5	4,5	5,4	0,8	5,4	3,9	0,1
7	3,1	34,8	3,9	4,9	2,3	0,3	0,1	0,1
8	3,5	9,4	4,1	6,3	0,7	3,0	2,2	0,1
9	45,4	40,2	5,6	6,6	0,0	10,2	7,0	1,0
10	10,9	52,3	5,3	6,2	0,0	8,1	4,6	0,3
11	8,2	67,0	4,5	5,4	0,3	8,2	5,6	0,4
12	9,5	60,3	4,9	5,7	0,1	8,0	4,9	0,5
13	4,6	44,2	6,2	6,8	0,0	13,2	10,4	0,9
14	3,5	5,4	4,8	6,6	0,0	0,4	0,2	0,1
15	7,8	37,5	5,0	6,1	0,0	4,8	2,9	0,5
16	5,0	32,2	4,6	5,7	0,2	5,5	4,0	0,2
17	3,5	37,5	4,0	5,2	2,3	0,7	0,3	0,1
18	3,1	36,2	3,9	4,7	4,5	1,3	0,7	0,2
19	7,4	18,8	5,4	6,6	0,0	5,4	4,4	0,2
20	3,5	6,7	5,3	6,5	0,0	5,4	4,0	0,1
21	2,8	34,8	4,3	5,5	0,8	1,8	1,1	0,1
22	7,4	80,4	5,5	6,0	0,0	14,7	9,7	0,4

Notas:

(1) Prova em branco

(2) Solo Padrão - solo com todos os valores das análises conhecidos.

Os resultados de pH obtidos utilizando a metodologia com peróxido de hidrogênio estão descritos na tabela 3.

Tabela 3 – pH final obtido após metodologia alternativa com peróxido de hidrogênio.

Amostra	pH-Peróxido	Amostra	pH-Peróxido
PB	5,3	11	4,1
SP	3,8	12	5,0
1	4,3	13	6,7
2	4,8	14	4,7
3	5,0	15	4,7
4	6,1	16	4,9
5	5,0	17	3,9
6	4,4	18	3,9
7	3,8	19	5,4
8	4,0	20	5,6
9	6,2	21	4,3
10	5,5	22	5,6

Foi construída, também, uma tabela comparativa entre os valores de pH-SMP e pH-Peróxido, a tabela 4. Também foi indicado o desvio padrão para os valores de pH –SMP, pH-Peróxido e os valores do teste *t*, que faz uma comparação entre as médias dos resultados para cada tipo de análise.

Tabela 4 – Comparação entre os valores de pH-SMP e pH-Peróxido.

(continua)					
Amostras	pH - SMP	pH - Peróxido	Desvio Padrão (pH-SMP)	Desvio Padrão (pH-peróxido)	$t_{calculado}$ (1)
PB	7,8	5,2	0,0200	0,005	33,00
SP	5,5	3,8	0,2067	0,005	8,18
1	5,2	4,3	0,0267	0,005	10,48
2	5,6	4,8	0,0467	0,005	6,82
3	6,0	5,0	0,0067	0,005	19,03
4	6,5	6,1	0,0067	0,02	4,26
5	5,8	5,0	0,0067	0,005	15,52
6	5,4	4,4	0,0267	0,005	11,55
7	4,9	3,8	0,0600	0,005	9,30
8	6,3	4,0	0,0200	0,005	28,20

Tabela 4 – Comparação entre os valores de pH-SMP e pH-Peróxido.

Amostras	pH - SMP	pH - Peróxido	Desvio Padrão (pH-SMP)	Desvio Padrão (pH-peróxido)	(conclusão)
					$t_{calculado}$ (1)
9	6,6	6,2	0,0200	0,005	5,40
10	6,2	5,5	0,0067	0,00	15,49
11	5,4	4,1	0,0067	0,00	30,98
12	5,7	5,0	0,0800	0,005	4,88
13	6,8	6,7	0,0467	0,045	1,15
14	6,6	4,7	0,0067	0,005	33,67
15	6,1	4,7	0,0200	0,02	13,28
16	5,7	4,9	0,0467	0,00	7,61
17	5,2	3,9	0,0467	0,00	11,13
18	4,7	3,9	0,0067	0,005	14,35
19	6,6	5,4	0,0067	0,00	28,66
20	6,5	5,6	0,0600	0,005	7,81
21	5,5	4,3	0,0200	0,00	16,10
22	6,0	5,6	0,0200	0,005	5,40

Notas:

(1) Diferença entre os dois métodos significativa (quando $t_{calc} \geq 5,841$) para (n_1+n_2-2) graus de liberdade.

O valor de t calculado é comparado com a tabela de distribuição de Student, de acordo com o nível de confiança e o número de graus de liberdade a ser utilizado, que é obtido pela expressão (n_1+n_2-2) .

O nível de confiança escolhido parte da idéia de que se pretende substituir a solução SMP pelo peróxido de hidrogênio, obtendo-se assim valores iguais ou muito próximos a metodologia de referencia. Neste caso, a diferença máxima entre esses dois resultados precisa ser de 0,1 para que seja possível passar uma recomendação confiável para o produtor, dessa forma o grau de confiança precisa ser 99%.

Assim o valor de t , para um grau de confiança de 99% e um grau de liberdade igual a 3 é de 5,841.

Sendo o valor calculado inferior ao valor da tabela, pode-se dizer que naquele nível de confiança, não há diferença significativa entre as médias. Porém se o valor

calculado é superior ao tabelado as diferenças entre as médias são consideradas significativas, ou seja, os resultados não são considerados válidos, neste caso, a metodologia não seria apropriada.

Observando a tabela, nota-se que apenas as amostras 4, 9, 12, 13 e 22 estão com seus valores t abaixo do valor tabelado. Certamente isso nos mostra que não há diferenças que sejam significativas entre suas médias. Porém, destas amostras, somente a 13 apresentam um valor considerado adequado para o estudo, pois a diferença entre o pH-SMP e pH- peróxido é de apenas 0,1. Já nas outras (4, 9 12 e 22) a diferença é de 0,400 a 0,700.

Isso também pode ser observado através análise de regressão linear, gráfico 1, a qual resultou em $R^2 = 0,6281$ atestando baixa correlação entre os métodos para o conjunto amostral considerado.

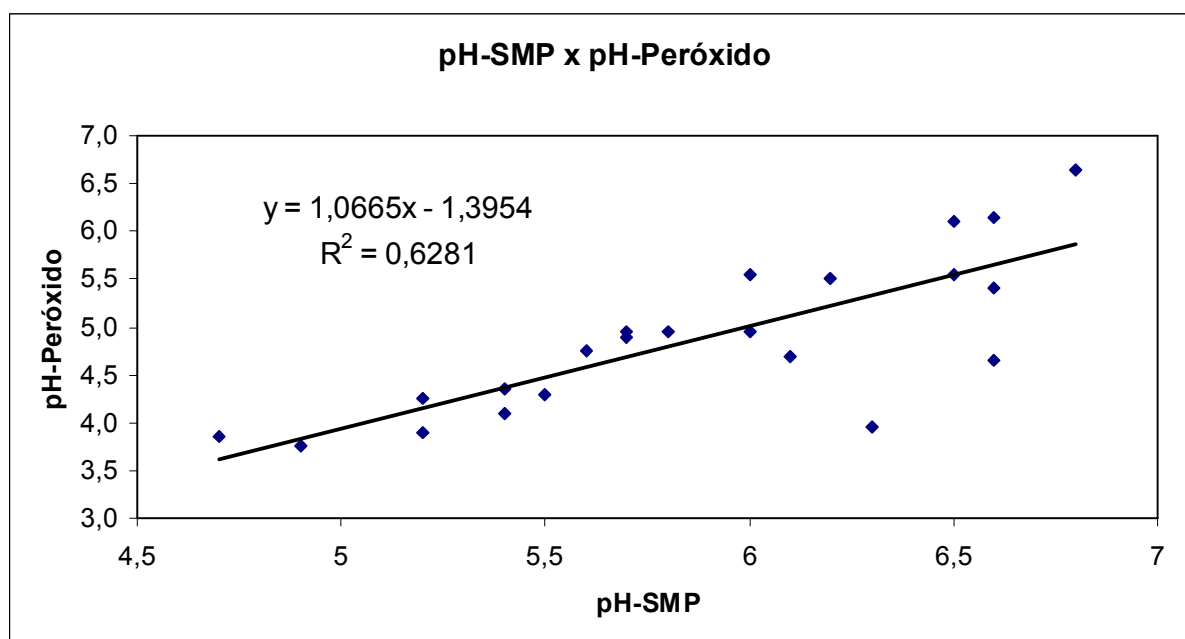


Gráfico 1 – Curva de regressão com equação da reta e R^2 .

Assim, de maneira geral, os valores de pH-SMP são bem diferentes dos valores obtidos no pH-Peróxido. Essa diferença pode ser também verificada através do gráfico 2.

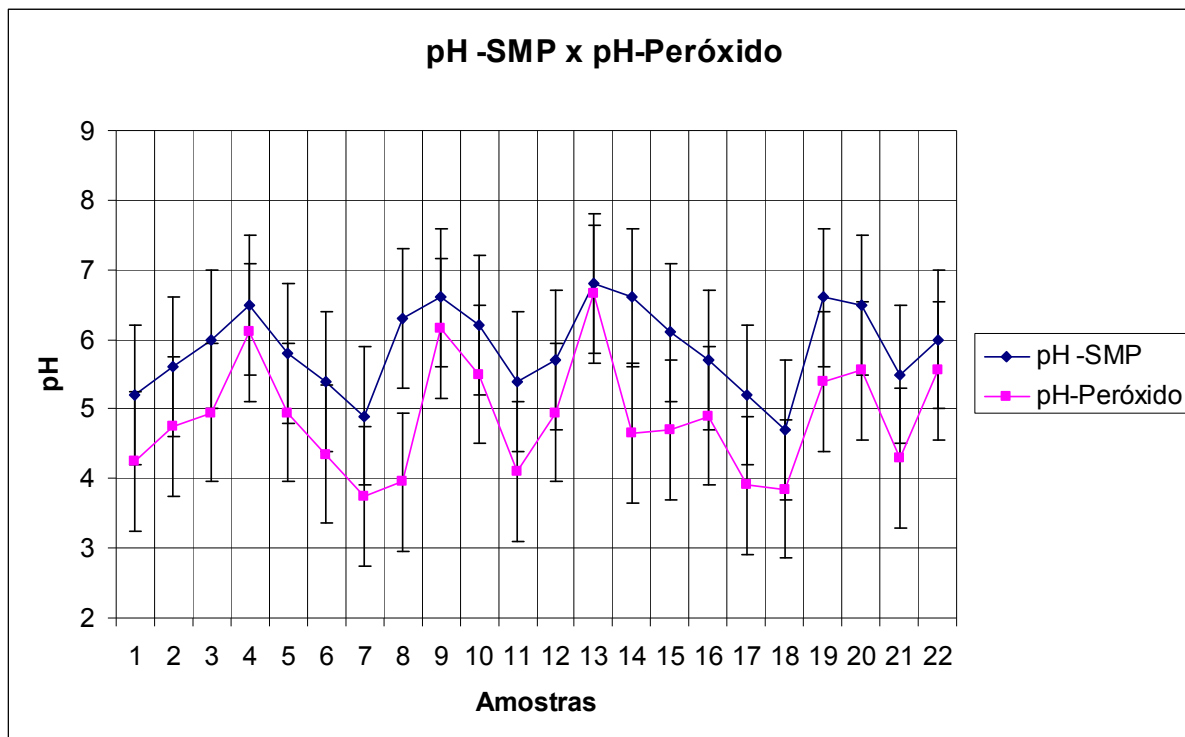


Gráfico 2 – Comparação entre os valores de pH-SMP e pH-Peróxido

Observando esse gráfico notamos que embora o comportamento do pH-SMP e pH-Peróxido sigam um padrão, não é verificada uma coincidência suficiente entre os pontos isoladamente.

Na tentativa de aproximar os valores de pH-peróxido aos valores de pH-SMP foram analisadas as relações existentes entre esses valores para que dessa forma se pudesse obter um fator de multiplicação que fizesse com que os valores de pH-peróxido se iguallassem aos de pH-SMP.

Para isso foi determinado o quociente entre os dois valores de pH de cada amostra. Foi realizada uma média de todos esses valores tendo sido encontrado o valor de 1,22913. Multiplicamos esse valor pelos resultados de pH-Peróxido e obtivemos um valor que denominamos de pH-Peróxido 2. Assim uma nova comparação foi realizada e os resultados estão expressos no gráfico 3.

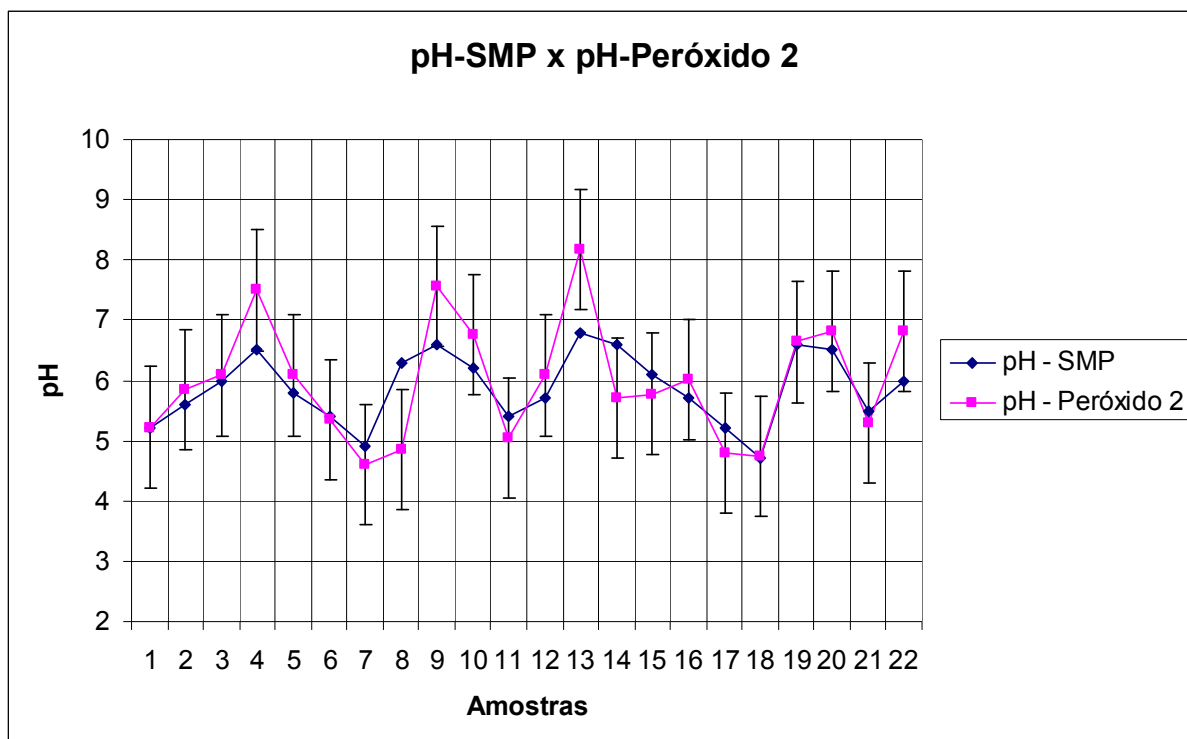
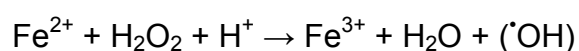


Gráfico 3 - Comparação entre os valores de pH-SMP e pH-Peróxido multiplicado pelo fator 1,22913.

Observando esse último gráfico nota-se que a maioria dos valores de pH continuam não coincidindo, exceto as amostras 1, 3, 6, 18, 19. Mesmo assim não é possível afirmar que esse seja um meio eficaz, pois de 22 amostras apenas 6 amostras, ou 27%, mostraram um valor de pH-Peróxido 2 favorável a pesquisa realizada.

Um dos possíveis motivos que eventualmente poderia explicar a falta de correlação entre a metodologia SMP e Peróxido pode estar relacionado com a produção de radicais livres pela reação do peróxido de hidrogênio em processos quimiorredutivos mediados por espécies metálicas como Fe (II), conforme descrito pela reação de Fenton:



Diferentemente do processo SMP controlado por meio tamponado, a ação de radicais livres sobre a matriz orgânica do solo sofre a influencias de diversas variáveis, como concentração e variedade de espécies metálicas, teor de matéria orgânica, umidade, temperatura, entre outras.

5 CONCLUSÕES

Atualmente existe uma demanda crescente de metodologias que não utilizem compostos contaminantes ou que produzam resíduos de difícil tratabilidade. É nesse contexto que vários estudos utilizando peróxido de hidrogênio, como agente oxidante de moléculas orgânicas, vêm sendo desenvolvidos, principalmente no que se refere a remediação de áreas contaminadas.

Pensando dessa forma, o método proposto nesse trabalho visava uma alternativa para as análises que acidez potencial realizadas no laboratório de solos da UTFPR/PB, que utiliza a solução SMP, que produz resíduos contaminantes e sem nenhum tratamento são descartados diretamente na pia.

Porém a proposta da substituição da solução SMP por peróxido de hidrogênio não se mostrou eficiente. Os resultados de ambos os métodos são muito diferentes, não nos dando uma credibilidade na utilização do método pH-peróxido.

Acredito que se novos testes ou um estudo mais aprofundado for realizado essa metodologia pode vir a ser validada. Testes variando o volume de peróxido de hidrogênio adicionado na amostra ou até mesmo a utilização de um tipo ou perfil específico de solo poderiam ser estudos a serem desenvolvidos futuramente.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, André et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, mai 2007.

ASIO, Victor B. Hydrogen peroxide is not a good reagent for the removal of soil organic matter. Disponível em: <<http://soil-environment.blogspot.com/2010/04/hydrogen-peroxide-is-not-good-reagent.html>>. Acesso em: 22 out. 2011.

BRAGA, Gastão Ney Monte. A acidez do solo – ativa e potencial. Disponível em: <<http://agronomiacomgismonti.blogspot.com/2010/04/acidez-do-solo-ativa-e-potencial.html>>. Acesso em: 06 jun. 2011.

BRAGATO, Márcia et al. Comparação entre permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio na descontaminação in-situ de benzeno em solo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, São Paulo, n. 7, ago. 2007.

DÁVILA, Maria A . J. et al. **Impacto ambiental producido por los residuales de las prácticas de laboratorio de la asignatura de Biología Celular y molecular**. Disponível em: <<http://www.monografias.com/trabajos15/residuos-de-laboratorio/residuos-de-laboratorio.shtml>>. Acesso em 16 nov. 2011.

ERNANI, Paulo Roberto. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: O autor, 2008.

LEITE, Flávio. **Validação em análise química**. 5ª ed. Campinas: Editora Átomo, 2008.

FEUP. **A gestão dos resíduos laboratoriais**. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/ecofeup/gestao_resA.html>. Acesso em: 16 nov. 2011.

FREITAS, Maria C. **Os perigos dos Resíduos**. Disponível em: <<http://laboeducar.blogspot.com/2008/10/o-perigo-dos-resduos.html>>. Acesso em: 16 nov. 2011.

JARDIM, Wilson de Figueiredo. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 5, dez 1997.

KAMINSKI, João 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, 29., 2007, Gramado. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/ppgcs/congressos/CBCS_Gramado/Arquivos%20trabalhos/Determina%E7%E3o%20da%20acidez%20potencial_Maria%20A.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2011.

LOPES, Alfredo Scheid et al. **Boletim Técnico nº 1 - Acidez do solo e calagem**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 1991.

LOURENÇO, Edneia S. de O. et al. Ação dos meios reativos peróxido de hidrogênio e carvão ativado na remediação de solos contaminados por BTEX. **Engenharia Agrícola**, Cascavel, v. 30, n. 1, fev. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-69162010000100014&script=sci_arttext>. Acesso em 25 out. 2011.

LUCHESE, Eduardo B. et al. **Fundamentos de Química do Solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002.

MATTOS, Ivanildo L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, jun 2003

NOVAIS, Roberto Ferreira et al. **Fertilidade do solo**. 1.ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

RAIJ, Bernardo Van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, Potafos, 1991.

SCHOEMAKER, H.E. et al. **Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminium**. Soil Science Society of América Proceedings, 1961.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999.

TRATAMENTO DE AR. Controle da poluição. Disponível em:
<<http://www.tratamentodear.com.br/Desinfeccao-Ar-Peroxido-Hidrogenio.html>>.
Acesso em: 16 nov. 2011.

ANEXOS

ANEXO A – Tabela de distribuição t : valores de t para vários graus de liberdade e níveis de confiança

Tabela de distribuição t

Grau de confiança, % Graus de liberdade	50	90	95	99	99,9
1	1,000	6,314	12,706	63,657	636,619
2	0,816	2,920	4,303	9,925	31,598
3	0,765	2,353	3,182	5,841	12,941
4	0,741	2,132	2,776	4,604	8,610
5	0,727	2,015	2,571	4,032	6,859
6	0,718	1,943	2,447	3,707	5,959
7	0,711	1,895	2,365	3,500	5,405
8	0,706	1,860	2,306	3,355	5,041
9	0,703	1,833	2,262	3,250	4,781
10	0,700	1,812	2,228	3,169	4,587
11	0,697	1,796	2,201	3,106	4,437
12	0,695	1,782	2,179	3,055	4,318
13	0,694	1,771	2,160	3,012	4,221
14	0,692	1,761	2,145	2,977	4,140
15	0,691	1,753	2,131	2,947	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,845	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,787	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,750	3,646
∞	0,674	1,645	1,960	2,576	3,291