

NOTA TÉCNICA**Acidez titulable a pH = 7 estimada a partir del pH de una mezcla suelo:buffer**

Beretta Andrés Nicolás¹, Bassahun Daniel¹, Torres Deborah¹, Musselli Raquel¹, García Leticia¹

¹Laboratorio de Suelos, Plantas y Aguas de INIA La Estanzuela. Ruta 50 km 10 y medio. Departamento de Colonia, Uruguay. Correo electrónico: aberetta@inia.org.uy

Recibido: 2015-11-19 Aceptado: 2016-11-23

Resumen

El valor de acidez titulable a pH = 7 en suelo (AT_pH7) se utiliza con fines taxonómicos y para estimar la necesidad de encalado. Es posible predecir AT_pH7 por el valor de pH de la mezcla suelo:solución buffer (pH_equilibrio). A cada muestra se le agregó acetato de calcio buffereado a pH = 7, se midió el pH_equilibrio y el álcali necesario para llegar a pH=7. Con pH_equilibrio se estimó AT_pH7 por regresión (AT_eq) o por la cantidad de álcali neutralizado para alcanzar el pH_equilibrio (AT_OH). Existió un ajuste aceptable entre AT_pH7, AT_eq y AT_OH, pero sus diferencias no tuvieron distribución normal. Con AT_OH y AT_eq, se subestimó el promedio de AT_pH7. El valor de pH_equilibrio fue más preciso que AT_pH7, en tanto que las medidas AT_eq y AT_OH tuvieron menor precisión. Al utilizar AT_eq y AT_OH, no se introdujeron errores significativos al clasificar los suelos por su saturación en bases. Ambas mediciones se realizaron en menor tiempo que AT_pH7.

Palabras clave: suelo saturado, suelo desaturado, capacidad intercambio catiónico, saturación en bases, acidez potencial

Titrateable Acidity at pH = 7 Estimated from the pH of a Soil:Buffer Mixture**Summary**

The value of titrateable acidity in soil pH = 7 (AT_pH7) is used for taxonomic purposes and to estimate lime requirement. AT_pH7 could be predicted by the pH value of the mixture soil:buffer solution (pH_equilibrium). Calcium acetate buffered at pH = 7 was added to each sample and pH_equilibrium and alkali required to reach pH = 7 were measured. With pH_equilibrium the AT_pH7 was estimated by regression (AT_eq) and by the amount of alkali neutralized to achieve pH_equilibrium (AT_OH). There was an acceptable fit between AT_pH7, AT_eq and AT_OH, but their differences were not normally distributed. Both, AT_OH and AT_eq, underestimated the AT_pH7 average. The pH_equilibrium value was more accurate than AT_pH7, while AT_eq and AT_OH measurements were less accurate. The use of AT_OH and AT_eq did not introduce significant errors in classifying the soils by their saturation in bases. Both measurements were performed in a shorter time than AT_pH7.

Keywords: saturated soil, desaturated soil, cation exchange capacity, base saturation, potential acidity

Introducción

La acidez titulable se utiliza para estimar las magnitudes de encalado en suelos ácidos (Bailey, Stevens y Kilpatrick, 1989; Bohn, McNeal y O'Connor, 1993; Casanova y Ferran-

do, 2010). En Uruguay, la determinación de AT_pH = 7 se utiliza con fines taxonómicos, al ser un criterio de clasificación de los horizontes superficiales y para la identificación del Orden de suelos Desaturados Lixiviados (Altamirano et al., 1976).

Al medir la acidez titulable a pH = 7 (AT_pH7) se determina la cantidad de acidez que el suelo es capaz de liberar cuando es llevado a ese valor de pH (Bohn, McNeal y O'Connor, 1993). Para su determinación, se agrega al suelo una solución tampón de pH = 7, lo cual genera que los coloides del suelo liberen H⁺. Posteriormente se cuantifica la acidez liberada mediante titulación con un álcali (Jackson, 1976; Quaggio y van Raij, 2001; Camargo et al., 2009). Al ser el gasto de álcali durante la titulación proporcional a la cantidad de acidez, el valor de pH al que llega la mezcla suelo:acetato de calcio (pH_equilibrio) sería proporcional al gasto de álcali. Es esperable que exista una relación lineal entre intensidad y cantidad de acidez, en un rango de cinco a ocho unidades de pH (Curtin, Campbell y Messer, 1996).

El objetivo de este trabajo fue estimar la acidez titulable a partir del valor de pH_equilibrio, lo cual ahorraría tiempo y costo de análisis al no tener que realizarse la titulación de las muestras. Se evaluó el impacto que tendría esta propuesta en la clasificación de los suelos acorde a su porcentaje de saturación en bases.

Materiales y métodos

Se midió la acidez titulable a pH = 7 (AT_pH7) en 767 muestras de horizontes A de diferentes suelos (Cuadro 1). Las muestras fueron secadas a 40 °C durante 48 horas y molidas hasta pasar por malla de 2 mm.

A 5 g de suelo seco se le agregaron 100 mL de acetato de calcio 1N bufferado a pH = 7, se agitó la mezcla durante 10 minutos, se dejó reposar 16 horas y se filtró la extracción con papel Watman N°2. Se tomaron 40 mL del filtrado, se midió el pH_equilibrio, se tituló con NaOH 0,1 N hasta llegar a pH = 7 y con el gasto de NaOH se calculó AT_pH7 (Camargo et al., 2009). En cada tanda de medición de AT_pH7 (aproximadamente 40 muestras) se realizó la medición de un blanco, el cual consistió en una muestra sin suelo cuyo

valor se descontó a cada muestra. Para las mediciones de pH se utilizó electrodo con cuerpo de epoxy (Thermo Scientific_9165NWP). La calibración del equipo se realizó con soluciones buffer de pH = 7 y pH = 4, acorde a lo indicado por el fabricante, al comienzo de las mediciones y cada 15 muestras medidas.

Se ajustó un modelo de regresión para los valores de AT_pH7 en función de pH_equilibrio [1], con los valores de lecturas de 160 muestras, denominado set de calibración. A las muestras cuyo pH_equilibrio fuera superior al del acetato de calcio bufferado, previo a la titulación, se les asignó el valor de pH_equilibrio del blanco. El modelo de regresión obtenido se utilizó para estimar AT_pH7 (AT_eq) en un set de 607 muestras no utilizadas en la calibración, denominado set de validación, cuyos valores de AT_pH7 también se midieron.

$$AT_pH7 = a + pH_equilibrio\ muestra * b + pH_equilibrio\ blanco * c \quad [1]$$

donde AT_pH7 son los meq. 100 g⁻¹ de acidez titulable a pH = 7 en función de pH_equilibrio de las muestras y pH_equilibrio del blanco; b, c y a son coeficientes estimados por mínimos cuadrados.

Se tituló el acetato de calcio desde pH = 7 hasta pH = 5 (0,5 puntos de pH menor al pH_equilibrio más bajo observado) y se ajustó una función exponencial [2] para explicar la relación entre la cantidad de álcali consumido (OH⁻_con) y el valor de pH alcanzado. Dicha relación se utilizó para estimar la cantidad de equivalentes OH⁻ consumidos por cada muestra (OHm) y blanco de cada tanda, a partir del respectivo pH_equilibrio, mediante la ecuación [2].

$$OH_con = c * e^{(a * pH_titulación)} \quad [2]$$

donde OH⁻_con es la cantidad de equivalentes OH⁻ neutralizados en 100 mL de acetato de calcio al agregarle ácido

Cuadro 1. Características de las muestras analizadas†.

Estadística	AT_pH7	Ca	Mg	K	Na	CICpH7	Bases T.	pH H ₂ O
	cmolc.kg ⁻¹							
n	767	100	100	100	100	100	100	7,67
Media	3,89	8,64	2,17	0,37	0,29	15,43	11,52	5,64
Desvío estándar	1,96	6,72	1,68	0,24	0,42	8,46	8,19	0,62
Mínimo	0	0,09	0,03	0,02	0,01	0,4	0,2	4,4
Máximo	11,7	39,5	13,7	1,44	7,52	48,8	48,8	9,1

† AT_pH7: acidez titulable medida a pH = 7; Ca, Mg, K, Na, contenidos intercambiables; Bases T., suma de contenidos intercambiables de las bases; pH H₂O, valor de pH medido en agua con relación suelo:agua 1:2,5.

acético 1,9840 N para llegar a determinado valor de pH (pH_titulación).

La acidez titulable a pH = 7 (AT_OH) se estimó como la diferencia entre los OH consumidos por el extracto de la muestra (OHm) y los OH- consumidos por el blanco (OHb) [3]

$$AT_OH = [(OHm - OHb)]^2 / (\text{factor de dilución de la muestra}) \quad [3]$$

Se clasificaron 100 muestras seleccionadas al azar del set de validación, acorde a su saturación en bases a pH = 7 (V7), en saturadas o desaturadas, según el valor V7 fuera mayor o menor a 50 % respectivamente. La estimación V7 se basó en la suma de los $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ de Ca, Mg, Na y K sobre la CIC estimada a pH = 7. Acorde al valor AT_pH7, AT_eq o AT_OH, se calcularon V7, V7_eq o V7_OH, respectivamente.

La exactitud de las estimaciones de AT_eq y AT_OH, se evaluó por regresión y comparación de medias apareadas con los valores AT_pH7, con el software InfoStat/P. Se consideraron los valores AT_pH7 como correctos. La precisión de las estimaciones AT_eq y AT_OH se evaluó a través del CV obtenido de cinco mediciones realizadas a cinco muestras. Se evaluó la concordancia entre la clasificación de suelos en saturados o desaturados por el índice de Kappa.

Resultados y discusión

Al ajustar la ecuación [1] con el set de calibración, los valores de los coeficientes fueron: $b = -21,47$; $c = 8,71$; y $a = 88,59$; $R^2 = 0,94$. Las diferencias entre AT_pH7 y la estimada a partir de la ecuación [1] para el set de calibración

tuvieron distribución normal ($W = 0,98$; $p = 0,3469$), por lo que no hubo sesgo en la regresión ajustada. Al utilizar la función [1] para el set de validación, el ajuste obtenido fue satisfactorio (Cuadro 2). Hubo, sin embargo, sesgo en las diferencias entre AT_pH7 y AT_eq ($W = 0,97$; $p < 0,001$). La magnitud promedio de la diferencia ($-0,50 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) difirió de cero ($p < 0,001$). Al estimar el valor de acidez titulable a través del pH_equilibrio, subestimaríamos dicho valor. Podemos inferir que en las muestras aquí analizadas, la cantidad e intensidad de la acidez mantuvieron una relación de proporción en el rango de acidez entre el pH_equilibrio y el pH = 7, lo cual concuerda con lo esperado acorde a Curtin, Campbell y Messer (1996). Gama et al. (2013) obtuvieron una relación lineal de segundo orden y un valor de predicción similar al aquí obtenido al relacionar el pH de equilibrio de una solución de SMP con el valor de AT_pH7.

La titulación del acetato de calcio permitió estimar los coeficientes de la ecuación [2], los cuales fueron: $c = 2437002,293$; y $d = -2,385$. Se obtuvo un ajuste aceptable entre AT_pH7 y AT_OH, para el set de validación (Cuadro 2). Las diferencias entre los valores, sin embargo, presentaron sesgos ($W = 0,97$; $p < 0,001$) y la magnitud promedio de la misma ($0,06 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) difirió de cero ($p = 0,031$). Al utilizar los valores AT_OH se estaría subestimando la acidez titulable, pero las diferencias serían de menor cuantía que al utilizar los valores AT_eq.

El valor de pH_equilibrio tuvo un CV promedio de 0,4 % al medir cinco repeticiones de una muestra; las estimaciones AT_eq y AT_OH, sin embargo, tuvieron coeficientes promedio de 13,9 y 18,8 % respectivamente, mientras el valor de AT_pH7 tuvo un CV de 7,3 %. Aunque el valor de pH_equilibrio es menos variable que la medición de AT_pH7,

Cuadro 2. Ajuste de la estimación de acidez titulable a pH = 7 (ATpH7) a partir del pH de equilibrio de la mezcla suelo:acetato de calcio para el set de validación de 607 muestras.

AT_pH7 estimada $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2 ajustada	Prueba de hipótesis†	
		$a \neq 0$	$b \neq 1$
$-0,6379 + 1,031 \cdot AT_eq \ddagger$	0,82	*	ns
$0,909 \cdot AT_eq$	0,81	nc	*
$0,5745 + 0,8715 \cdot AT_OH$	0,88	*	*
$0,9877 \cdot AT_OH$	0,87	nc	*

† AT_eq: acidez titulable estimada a partir de pH de equilibrio, de la mezcla de suelo:acetato de calcio alcanzado por las muestras y por el blanco; AT_OH: acidez titulable estimada a partir de la estimación de álcali consumidos en el equilibrio alcanzado por la mezcla suelo:acetato de calcio. ‡ Prueba de hipótesis para cada coeficiente de la regresión propuesta: ns, se rechaza la hipótesis; nc: no corresponde el planteamiento de una hipótesis; *: se acepta la hipótesis.

Cuadro 3. Cantidad de muestras clasificadas en saturadas o desaturadas, acorde a los cmolc.kg⁻¹ de bases totales en posiciones de intercambio catiónico medido a pH = 7.

Saturación en bases		Clasificación †	
		saturadas	insaturadas
V7‡		55	45
V7_eq	saturadas	55	6
	insaturadas	0	39
V7_OH	saturadas	54	7
	insaturadas	1	38

† Saturadas: equivalentes en bases superior al 50 % de las posiciones de intercambio; desaturadas: equivalentes en bases inferior al 50 % de las posiciones de intercambio. ‡ V7: Saturación en bases a pH7, estimada con el valor de AT_pH7; V7_eq: saturación en bases a pH7 estimada con el valor de AT_eq; V7_OH: saturación en bases a pH7 estimada con el valor de AT_OH.

las estimaciones AT_eq y A_OH poseerían menor precisión.

Clasificación de las muestras acorde a su saturación en bases a CICpH7

Al clasificar las muestras por V7_eq o V7_OH hubo pocas clasificaciones erróneas (Cuadro 3). El índice de concordancia de Kappa fue 0,877 y 0,836 para V7_eq y V7_OH, respectivamente. Ambos valores son considerados muy buenos acorde a Landis y Koch (1977).

Conclusiones

Al estimar la acidez titulable a pH = 7, a partir del valor de pH al cual llega la solución de la mezcla suelo:acetato de calcio, hay diferencias estadísticamente significativas, pero muy bajas y no se introducen errores de consideración en la interpretación de resultados. Es posible, por lo tanto, utilizar estas estimaciones, con lo cual se puede estimar la acidez titulable a pH = 7 en menor tiempo y menores costos.

Bibliografía

- Altamirano, A., Da Silva, H., Durán, A., Echevarría, A., Panario, D. y Puentes R. (1976). *Carta de reconocimiento de suelos del Uruguay: Tomo I clasificación de suelos*. Montevideo: MAP.
- Bailey, J. S., Stevens, R.J. y Kilpatrick, D. J. (1989). A rapid method for predicting the lime requirement of acidic temperate soils with widely varying organic matter contents: I. Development of the lime requirement model. *Journal of Soil Science*, 40(4), 807-820.
- Bohn, H. L., McNeal, B. L. y O'Connor, G. A. (1993). *Química del suelo*. México: Limusa.
- Camargo, O. A., Moniz, A. C., Jorgey, J. A. y Valadares, J. M. A. S. (2009). *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas: Instituto Agronômico. (Boletim técnico, 106).
- Casanova, O. y Ferrando, M. (2010). *Principales interrogantes en el manejo de la nutrición de plantas*. Montevideo: Hemisferio Sur.
- Curtin, D., Campbell, C. A. y Messer, D. (1996). Prediction of titratable acidity and soil sensitivity to pH change. *Journal of Environment Quality*, 25, 1280-1284.
- Gama, M. A. P., Matos, G. S. B., Silva, G. R., Carvalho, E. B. E. y Ferreira N. (2013). Potential acidity estimated by SMP pH in soils of the state of Pará. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37(1), 199-203. doi:10.1590/S0100-06832013000100020.
- Jackson, M. (1976). *Chemical analysis of soils*. Barcelona: Omega.
- Landis, J. y Koch, G. (1977). The measurement of observer agreement for categorical data. *Biometrics*, 33, 159-174.
- Quaggio, J. A., van Raij, B. (2001). Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. En B. van Raij, J. C. Andrade, H. Cantarella y J. A. Quaggio (Eds). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais* (pp. 181-188). Campinas: Instituto Agronômico.