

BRAGANTIA

Revista Científica do Instituto Agrônomico do Estado de São Paulo

Vol. 33

Campinas, dezembro de 1974

N.º 15

ESTUDO DE MATERIAIS CALCÁRIOS USADOS COMO CORRETIVO DO SOLO NO ESTADO DE SÃO PAULO. III — DETERMINAÇÃO DE Mo, Co, Cu, Zn, Mn e Fe (¹)

JOSÉ M. A. S. VALADARES, *Seção de Pedologia*, ONDINO C. BATAGLIA e
PEDRO R. FURLANI (²), *Seção de Química Analítica, Instituto
Agrônomico*

SINOPSE

Determinaram-se os teores de Mo, Co, Cu, Zn, Mn e Fe solúveis em solução de HCl 6N, a quente, de 33 amostras de materiais usados como corretivos da acidez do solo no Estado de São Paulo, das quais dezesseis eram de calcários sedimentares, catorze de calcários metamórficos, uma de calcário magmático e duas de escórias de alto forno.

Nas amostras de calcários, os teores médios, mínimos e máximos de Mo, Co, Cu, Zn, Mn e Fe, expressos em ppm, foram respectivamente de 0,9 (0,1-5,0), 4,2 (0-46,9), 11,0 (5,4-42,2), 15,2 (7,5-46,0), 810 (30-1760) e 3905 (159-33.110). Nas duas amostras de escórias analisadas, os resultados obtidos foram: Mo 2,5 e 5,3 ppm; Co 2,6 e 11,4 ppm; Cu 2025 e 7800 ppm; Zn 750 e 1250 ppm; Mn 8100 e 38600 ppm e Fe 4522 e 127150 ppm.

1 — INTRODUÇÃO

Os materiais calcários normalmente utilizados na agricultura para corrigir a acidez dos solos contêm, além do cálcio e do magnésio, responsáveis pelo seu poder de neutralização, outros elementos que podem ter influência no desenvolvimento das plantas. Dentre esses elementos, alguns são micronutrientes essenciais para o desenvolvimento dos seres vivos, como por exemplo o Mo, Co, Cu, Zn, Mn, Fe e B.

(¹) Trabalho apresentado no XIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizado em Santa Maria, RS, de 16 a 23 de julho de 1973. Recebido para publicação em 12 de julho de 1974.

(²) Com bolsas de suplementação do CNPq.

Neste trabalho, que faz parte de uma série de estudos que visam à caracterização de materiais usados como corretivos do solo no Estado de São Paulo (5, 11), fez-se a determinação dos teores de Mo, Co, Cu, Zn, Mn e Fe solúveis em solução de HCl 6N, a quente, com essa mesma finalidade.

2 — MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas 33 amostras: 16 de calcários sedimentares, 14 de calcários metamórficos, uma de calcário magmático e duas de escórias de alto forno, constantes do quadro 1, com as respectivas procedências. Os materiais foram coletados pelos autores no local de moagem, à exceção dos representados pelas amostras 30, 31, 32 e 33. O material foi embalado em sacos de polietileno.

Uma subamostra de cerca de 10 g do material foi moída em almofariz de ágata até obtenção de pó impalpável. Pesou-se, em duplicata, 1 g de amostra pulverizada (0,1 g no caso das escórias), colocou-se em copo de vidro de 50 ml, umedeceu-se com água desionizada, adicionaram-se 10 ml de uma solução de HCl destilado, \pm 6N. Deixou-se em contato durante a noite e, no dia seguinte, levou-se à secura em banho-maria. Adicionaram-se 2 ml da solução de HCl 6N, 20 ml de água desionizada, ferveu-se durante dois minutos, filtrou-se para balão de 50 ml e completou-se o volume com água desionizada.

O molibdênio, o cobre, o zinco, o manganês e o ferro foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (1, 10, 12), e o cobalto pelo método espectrofotométrico do 2-nitroso-1-naftol (3, 4).

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Deduz-se, dos resultados que constam do quadro 1, que o modo de formação da jazida de onde provém o calcário é fator preponderante na variação dos teores dos elementos determinados. Assim, com exceção do molibdênio, o calcário magmático é nitidamente mais rico do que os sedimentares e metamórficos. Comparando estes dois tipos de calcários, os sedimentares são em média mais ricos em Mn, Zn, Co, Mo e Fe do que os metamórficos, e os teores de Cu, semelhantes. Quanto às escórias de alto forno, verifica-se que a de Mogi das Cruzes é muito mais rica em Fe do que a proveniente de Volta Redonda, consequência das tecnologias utilizadas.

QUADRO 1. — Teores de manganês, zinco, cobre, cobalto, molibdênio e ferro, determinados em amostras de calcários e de escórias de alto forno, usados como corretivos do solo no Estado de São Paulo, e sua procedência

Amostra	Mn	Zn	Cu	Co	Mo	Fe	Local de origem
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
<i>Calcários sedimentares</i>							
1	1 050	15,4	9,2	4,4	3,1	2 636	Rio Claro
2	1 040	12,0	10,7	4,1	0,6	2 432	" "
3	1 850	30,0	27,3	7,2	0,5	12 055	" "
4	1 630	18,8	13,1	6,5	3,6	8 227	" "
5	1 110	15,8	6,3	3,0	2,0	1 536	" "
6	1 070	23,3	13,6	6,8	5,0	4 250	" "
7	1 080	16,5	7,9	5,8	1,3	2 620	Limeira
8	1 240	15,8	7,7	2,0	0,6	2 121	Saltinho
9	830	13,5	6,3	2,3	0,8	1 591	" "
10	800	12,8	6,1	2,1	0,7	1 209	Tietê
11	1 040	18,0	8,6	3,1	1,1	2 698	Piracicaba
12	1 420	16,5	8,6	3,9	0,6	2 870	" "
13	1 400	13,5	7,2	4,7	1,0	3 119	" "
14	1 140	9,0	5,4	1,2	0,9	826	" "
20	720	14,0	8,0	2,6	0,4	2 106	Laranjal Pta.
21	980	10,5	8,1	2,9	0,4	2 122	Pedreira
Teores médios ...	1 150	16,0	9,6	3,9	1,4	3 339	
<i>Calcários metamórficos</i>							
15	120	9,8	7,1	1,2	0,6	2 278	Itapira
16	110	10,1	7,3	1,0	0,6	2 027	" "
17	40	7,5	7,5	0,6	0,5	764	" "
18	30	7,5	6,3	0,0	0,6	159	" "
19	300	18,0	12,8	1,4	0,2	1 965	Votorantim
22	190	13,5	6,2	1,5	0,2	1 770	Itapeva
23	740	21,0	8,9	2,5	0,6	3 385	" "
24	500	27,0	23,5	6,3	0,2	7 098	" "
25	240	17,3	11,2	1,6	0,3	2 559	Guapiara
27	250	13,5	10,5	1,6	0,1	1 418	Santana do
28	1 760	12,0	21,7	1,8	0,2	8 502	Parnaíba
29	30	7,5	5,5	0,4	0,1	616	Taubaté
31	30	7,5	9,8	0,3	0,2	359	C. Jordão
32	335	9,0	7,7	0,4	0,3	1 630	Itaú MG
Teores médios ...	334	12,9	10,4	1,5	0,3	2 466	
<i>Calcário magmático</i>							
26	1 040	46,0	42,2	46,9	0,4	33 110	Jacupiranga
Teores médios nos calcários	810	15,2	11,0	4,2	0,9	3 905	
Coefficientes de variação %	0,7	4,9	5,5	5,8	10,7	4,6	
<i>Escória de alto forno</i>							
30	38 600	1 260	7 800	11,4	5,3	127 150	M. das Cruzes
33	8 100	750	2 025	2,6	2,5	4 522	V. Redonda RJ

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho com os de Chichillo (2), que analisou 60 amostras de calcários de regiões da costa atlântica dos EUA e obteve os valores médios de Co < 1 ppm, Mo=0,5 ppm, Cu=1,1 ppm, Zn=10 ppm, Mn=240 ppm e Fe=3500 ppm, verifica-se que os calcários estudados neste trabalho são mais ricos do que os dos EUA, em todos os elementos analisados, com especial relevo para o Mn, Cu e Co, em que os teores são respectivamente de 810 e 240 ppm, 11,0 e 1,1 ppm e 4,2 e < 1 ppm.

Para ter idéia do que representa, em enriquecimento do solo e em relação à nutrição de algumas culturas, a quantidade de micronutrientes adicionada ao solo pela calagem, elaborou-se o quadro 2, em que são apresentados dados relativos às quantidades de micronutrientes retiradas do solo por uma produção de 1800 kg de café coco (7), por 50 t de cana-de-açúcar (8) e por 1600 kg de grãos de soja (9). São também apresentadas as quantidades que comumente se recomendam como adubação (6) e as quantidades de micronutrientes adicionadas ao solo em 2000 kg de calcário, tomando-se por base os resultados médios encontrados nas análises.

QUADRO 2. — Quantidade de cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco retiradas, por hectare, por 1800 kg de café coco, 50 t de cana-de-açúcar e 1600 kg de grãos de soja, e as adicionadas pela fertilizações e por 2000 kg de calcário

Material	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn
	<i>g/ha</i>	<i>g/ha</i>	<i>g/ha</i>	<i>g/ha</i>	<i>g/ha</i>
Café	18,4	189,0	44,1	0,7	73,8
Cana	2,5	1 566,0	783,0	0,8	243,1
Soja	146,9	330,2	433,4	1,9	40,6
Adubo	4 000	8 000	25 000	135	6 500
Calcário	22,0	7 810	1 620	1,8	30,4

4 — CONCLUSÕES

a) O calcário magmático é mais rico em micronutrientes do que os sedimentares, e estes mais ricos do que os metamórficos.

b) As quantidades de micronutrientes adicionadas ao solo nos calcários são muito inferiores às adicionadas sob a forma de adubo espe-

cífico, com exceção do ferro, cuja quantidade se aproxima da adicionada sob a forma de adubo.

c) As quantidades de manganês e ferro retiradas, por hectare, pelas culturas de café, cana-de-açúcar e soja são apreciavelmente inferiores às adicionadas por duas toneladas de calcário. Para as três culturas, as quantidades de zinco retiradas do solo são maiores do que as adicionadas; para o cobre e o molibdênio, esse balanço depende da cultura.

A STUDY OF THE AGRICULTURAL LIMESTONES USED IN THE STATE OF SAO PAULO

III — Mo, Co, Cu, Zn, Mn, and Fe DETERMINATIONS

SUMMARY

Determinations of Mo, Co, Cu, Zn, Mn, and Fe soluble in hot 6N HCl were carried out on 31 limestones and 2 siderurgy slags employed in the neutralisation of soil acidity in the State of São Paulo.

In the limestones, the average, minimum and maximum contents of Mo, Co, Cu, Zn, Mn and Fe, expressed in ppm were: 0.9(0.1-5.0); 4.2(0-46.9); 11.0(5.4-42.2); 15.2(7.5-46.0); 810(30-1760) and 3905(159-33,110). In the two analysed siderurgy slags samples the contents obtained were: Mo 2.5 and 5.3 ppm; Co 2.6 and 11.4 ppm; Cu 2025 and 7800 ppm; Zn 750 and 1250 ppm; Mn 8100 and 38,600 ppm and Fe 4522 and 127,150 ppm.

LITERATURA CITADA

1. BATAGLIA, O. C. A determinação do molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica. Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da USP, para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Campinas, 1972. 86fls.
2. CHICHILO, P. & WHITTAKER, C. Trace elements in agricultural limestones of Atlantic Coast Regions. Agron. J. 50:131-135, 1958.
3. CLARK, L. J. Cobalt determination in soils and rocks with 2-nitroso-1-naphthol. Anal. Chem. 30:1153-1156, 1958.
4. FURLANI, P. R. & GALLO, J. R. Determinação do cobalto em plantas pelo método espectrofotométrico do 2-nitroso-1-naftol Trabalho apresentado na XXIV Reunião Anual da SBPC, julho 1972, São Paulo, SP.
5. LEPSCH, I. F.; ROTTA, C. L. & KÜPPER, A. Estudo dos materiais calcários usados como corretivo do solo no Estado de São Paulo. I — Composição granulométrica. Bragantia 27:225-238, 1968.
6. MALAVOLTA, E. Manual de Química Agrícola. São Paulo, Ceres, 1967. 606p.

7. MALAVOLTA, E. Nutrição e adubação do cafeeiro. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1972. 60fls. (Apostila do curso de "Nutrição e adubação das principais plantas cultivadas")
8. ————. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1972. 38fls. (Apostila do curso de "Nutrição e adubação das principais plantas cultivadas")
9. MASCARENHAS, H. A. A. Acúmulo de matéria seca, absorção e distribuição de elementos na soja durante o seu ciclo vegetativo. Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Piracicaba, 1972. 100fls.
10. PERKIN ELMER. Revision of analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Norwalk, Connecticut, 1971.
11. RAIJ, B. van; SACCHETTO, M. T. D. & KÜPPER, A. Estudo dos materiais calcários usados como corretivo do solo no Estado de São Paulo. II — Composição química. *Bragantia* 27:493-500, 1968.
12. SLAVIN, W. Atomic absorption spectroscopy. New York, Interscience, 1968. 307p.