

BRAGANTIA

Boletim Científico do Instituto Agrônomo do Estado de S. Paulo

Vol. 27

Campinas, dezembro de 1968

N.º 37

ESTUDO DE MATERIAIS CALCÁRIOS USADOS COMO CORRETIVOS DO SOLO NO ESTADO DE SÃO PAULO (1)

II — COMPOSIÇÃO QUÍMICA

BERNARDO VAN RAIJ, MARIA THEREZA DOVICH I SACCHETTO e ALFREDO KÜPPER, *engenheiros-agrônomo s, Seção de Agrogeologia, Instituto Agrônomo*

SINOPSE

Foram feitas determinações de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), sesquióxidos (R2O3), perda ao fogo (P.F.), resíduo insolúvel (R.I.), umidade (H2O), poder de neutralização (P.N.) de 16 calcários sedimentares, 11 calcários metamórficos, 1 calcário magmático e 2 escórias de siderurgia, materiais utilizados como corretivos do solo no Estado de São Paulo.

1 — INTRODUÇÃO

A neutralização da acidez dos solos é normalmente feita com materiais calcários de procedências diversas. O cálcio e o magnésio, existentes nos materiais calcários, agem como neutralizantes da acidez, principalmente nas formas de carbonatos, óxidos, hidróxidos e silicatos.

Os carbonatos são os mais comumente empregados para fins agrícolas, principalmente os que contêm cálcio e magnésio em proporções variáveis. Também é empregada a hidromagnocalcita, que é um composto formado de uma molécula de carbonato de cálcio e uma molécula de hidróxido de magnésio (3).

Este trabalho faz parte de uma série que tem o objetivo de caracterizar os materiais calcários utilizados no Estado de São Paulo como corretivos.

(1) Recebido para publicação em 21 de novembro de 1968.

ênfase é dada às propriedades que dizem respeito, direta ou indiretamente, ao valor agrônômico dos referidos materiais, como a composição granulométrica, composição química total, poder de neutralização, cristalografia e conteúdo em elementos químicos secundários (enxôfre, fósforo, elementos menores). A caracterização granulométrica de amostras dos materiais calcários já foi apresentada em outro trabalho (2).

São apresentados a marcha analítica empregada e os resultados de umidade (H₂O), perda ao fogo (P.F.), resíduo insolúvel (R.I.), sesquióxidos (R2O₃), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e poder de neutralização (P.N.).

2 — MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas 16 amostras de calcários sedimentares, 11 de calcários metamórficos, 1 de calcário magmático e 2 de escórias de siderurgia. Estes materiais foram coletados, em sua maior parte, diretamente na fonte de produção, constituindo amostras médias do produto vendido na ocasião em que a amostragem se efetuou. Eles já foram estudados por Lepsch e outros (2), tendo-se acrescentado neste trabalho as amostras de calcário metamórfico de número 28 e a escória de número 33.

Foram os seguintes os materiais analisados:

Calcários sedimentares: Amostras de número 1, 2, 3, 4, 5 e 6, de Rio Claro; 7, de Limeira; 8 e 9, de Saltinho; 10, de Tietê; 11, 12, 13 e 14, de Piracicaba; 20, de Laranjal Paulista; 21, de Pedreiras.

Calcários metamórficos: Amostras de número 15 e 16, de Itapira; 19, de Votorantim; 22 e 24, de Itapeva; 25, de Guapiara. 27 e 28, de Santana do Parnaíba; 29, de Taubaté; 31, de Campos do Jordão; 32, de Itaú (Minas Gerais).

Calcário magmático: Número 26, de Jacupiranga.

Escórias de siderurgia: Amostras de número 30, de Moji das Cruzes, e 33, de Volta Redonda (Estado do Rio de Janeiro).

Os métodos de análise utilizados são os descritos a seguir.

a) *Preparo do material:* Moer cerca de 10 g do material seco ao ar e passar em peneira de 100 mesh (0,149 mm).

b) *Umidade*: Pesar 5 g de calcário passado na peneira de 100 mesh em um cadinho de porcelana tarado, colocar em estufa a 105-110°C por 4 horas, resfriar em dissecador e pesar.

c) *Perda ao fogo*: Colocar o cadinho com a amostra na qual foi determinada a umidade em mufla a 900°C por uma hora, resfriar em dissecador e pesar.

d) *Resíduo*: Pesar um grama de material, passando para um copo de 400 ml. Umedecer com água destilada, cobrir o copo com vidro de relógio e adicionar 20 ml de HCl (1+1). Aquecer em banho de areia até secar completamente. Colocar, depois, mais 10 ml de HCl (1+1) e lavar as paredes do copo com água destilada. Filtrar através de papel de filtro gravimétrico, recebendo o filtrado em copo de 400 ml, lavando 3 vezes o resíduo com água. Passar o papel de filtro com o resíduo (que inclui a sílica) para um cadinho de porcelana tarado e calcinar por 1 hora a 900°C.

e) *Sesquióxidos*: Ao filtrado adicionar cerca de 2 g de NH_4Cl , 4 gotas de vermelho de metila e NH_4OH (1 + 3) até a viragem do indicador, acrescentando algumas gotas em excesso. Cobrir o copo com vidro de relógio e ferver por 10 minutos. Filtrar a quente, através de papel de filtro gravimétrico, recebendo em balão volumétrico de 250 ml, lavando 3 vezes o precipitado com solução de NH_4Cl a 1%, quente. Colocar o papel de filtro que contém o precipitado em cadinho de porcelana tarado e calcinar a 900°C por 1 hora.

f) *Cálcio e magnésio*: Após o resfriamento do filtrado no balão de 250 ml, completar o volume, agitar e retirar 2 alíquotas de 10 ml, passando-as para frascos Erlenmeyer de 300 ml. Acrescentar água destilada para obter um volume de aproximadamente 100 ml.

A um dos Erlenmeyer acrescentar 5 ml de KOH e 0,3 g de murexida a 0,5%. Titular o cálcio com solução 0,01 M de EDTA, até viragem de vermelho para violeta. Comparar a viragem com solução já virada e que contém cloreto de amônio em concentração equivalente a da solução a titular.

A outro Erlenmeyer adicionar 4 gotas de dietilditiocarbamato de sódio a 0,5%, 5 ml de solução tampão pH 10 e 6 gotas de indicador preto de eriocromo T a 0,5%. Titular a soma de cálcio e magnésio com solução 0,01 M de EDTA, até viragem de vermelho vinho para azul.

A preparação dos reagentes empregados na dosagem do cálcio e do magnésio já foi descrita em outro trabalho (4).

A porcentagem de CaO é obtida multiplicando-se o número de mililitros de EDTA gastos na titulação por 1,4. A porcentagem de MgO é obtida multiplicando-se o número de mililitros de EDTA 0,01 M gastos na titulação de cálcio mais magnésio, menos os gastos só com o cálcio, por 1,0.

g) *Poder de neutralização*: Utilizou-se o método descrito por A.O.A.C. (1). Colocar um grama de calcário em Erlenmeyer de 250 ml e acrescentar exatamente 50 ml de HCl 0,50 N. Aquecer e deixar ferver suavemente por 5 minutos. Resfriar e titular o excesso de HCl com solução 0,25 N de NaOH, usando fenolftaleína como indicador. Calcular os resultados, exprimindo-os em porcentagem equivalente de CaCO₃, utilizando a expressão $2,5 \times (\text{ml de HCl} - \text{ml NaOH}/2)$.

O poder de neutralização também foi calculado a partir dos teores de óxido de cálcio e de óxido de magnésio, pela expressão

$$\text{P.N. (em CaCO}_3\%) = \% \text{ CaO} \times 1,79 + \% \text{ MgO} \times 2,48 \quad (1)$$

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quadro 1 são apresentadas as análises realizadas, que representam a composição dos materiais calcários na época em que a amostragem se efetuou. No quadro 2 é dada a composição teórica dos quatro compostos que predominam nos materiais calcários estudados neste trabalho.

Embora para fins agrícolas a simples determinação dos teores de cálcio e magnésio e do poder de neutralização sejam suficientes, o conjunto de dados apresentados no quadro 1 apresenta interesse. Uma vantagem está na possibilidade de controlar as análises pela soma dos teores de CaO, MgO, P.F., R₂O₃, resíduo insolúvel e umidade, que deve aproximar-se de 100. Outra vantagem é a possibilidade de explicar a variação no poder de neutralização pelos demais dados, além dos teores de CaO e MgO.

A interpretação dos resultados analíticos é um pouco diversa, conforme os componentes químicos dos materiais calcários. Assim, embora em todos os casos se possa considerar a umidade e os sesquióxidos como indesejáveis, ou seja, como impurezas, o resíduo insolúvel, que inclui a sílica, é indesejável apenas nos calcários propriamente ditos, sendo a sua ocorrência normal no caso das escórias, constituídas principalmente de silicato de cálcio.

QUADRO 1. — Composição química dos materiais calcários com relação aos valores de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), perda ao fogo (P.F.), resíduo insolúvel (R.I.), sesquióxidos (R_2O_3), umidade e poder de neutralização (P.N.)

Amostras	CaO	MgO	P.F.	R.I.	R_2O_3	Umidade	P.N.	
							Calcul.	Determ.
	%	%	%	%	%	%	%CaCO ₃	%CaCO ₃
SEDIMENTARES								
1	23,8	15,2	37,9	18,4	2,9	0,5	81	84
2	30,1	19,6	30,9	16,7	1,7	0,3	103	89
3	21,1	13,5	33,6	25,6	4,6	1,4	71	74
4	21,6	10,9	28,3	32,7	4,1	1,7	66	64
5	25,2	16,5	39,7	15,0	2,0	0,4	86	91
6	23,3	15,3	37,5	18,7	3,1	0,6	80	82
7	23,6	15,1	34,0	23,0	2,6	1,0	80	74
8	33,0	14,9	36,4	12,2	1,4	0,9	96	92
9	26,2	18,4	38,4	15,0	1,0	0,4	93	87
10	26,7	19,0	42,4	10,2	0,8	0,2	95	95
11	24,4	17,2	39,1	16,4	1,9	0,4	87	86
12	26,6	14,3	30,0	25,6	1,7	1,1	83	76
13	25,3	15,5	35,5	18,4	2,4	1,6	84	81
14	26,0	18,1	42,3	12,3	0,3	0,3	92	90
20	25,5	16,9	40,1	15,6	1,6	0,4	88	89
21	26,2	18,1	42,1	11,0	1,3	0,3	92	94
METAMÓRFICOS								
15	34,9	11,6	38,9	11,1	1,7	0,4	92	93
16	34,6	12,5	40,0	11,0	1,0	0,1	93	92
19	40,3	9,2	39,5	9,6	0,6	0,1	95	95
22	27,9	18,7	42,7	8,6	0,9	0,1	97	98
24	23,5	14,3	32,7	22,0	7,0	0,8	78	69
25	47,0	3,7	38,4	8,5	1,1	0,1	94	93
27	27,7	16,6	40,1	12,2	1,6	tr.	91	93
28	27,4	17,9	42,3	9,6	1,6	0,1	94	82
29	30,0	18,3	43,2	8,7	0,6	0,1	100	98
31	32,2	18,2	38,5	8,7	0,9	0,2	103	103
32	42,0	9,1	43,4	3,5	0,7	tr.	98	100
MAGMÁTICO								
26	45,5	2,2	34,4	2,2	14,5	tr.	87	83
ESCÓRIAS								
30	20,1	7,5	0,9	39,0	32,1	0,1	54	54
33	41,2	4,0	tr.	39,4	14,2	0,1	84	82

QUADRO 2. — Composição teórica de alguns componentes de materiais calcários empregados na neutralização da acidez dos solos

Mineral ou composto	Fórmula	CaO	MgO	P.F.	R.I.	P.N.
		%	%	%	%	%CaCO ₃
Calcita	CaCO ₃	56,0	---	44,0	---	100
Dolomita	CaCO ₃ .MgCO ₃	30,4	21,9	47,7	---	109
Hidromagnocalcita ...	CaCO ₃ .Mg(OH) ₂	35,4	25,4	39,2	---	127
Silicato de cálcio	CaSiO ₃	48,2	---	---	51,8	86

cio (ver quadro 2). A perda ao fogo inexistente no silicato de cálcio puro, porém no caso da calcita e da dolomita representa o CO₂ liberado na calcinação. No caso da hidromagnocalcita, além de CO₂, desprende-se água durante a calcinação.

Pelo exame dos dados apresentados no quadro 2, verifica-se que o poder de neutralização dos quatro compostos apresentados varia, sendo maior do que 100% de CaCO₃, para a dolomita e a hidromagnocalcita, e inferior para o silicato de cálcio. Os teores de MgO levam a resultados maiores, no poder de neutralização, do que teores iguais de CaO, por causa de seu peso equivalente menor, o que se pode verificar pelo exame da equação (1), apresentada no item 2.

Os calcários sedimentares analisados (quadro 1), apresentam teores de cálcio e magnésio que permitem denominá-los dolomíticos. Apresentam teores quase desprezíveis de umidade, um pouco maiores de sesquióxidos e consideráveis de resíduos.

Nos calcários metamórficos, também em sua maioria dolomíticos, os componentes inertes, umidade, R₂O₃ e resíduos são em média inferiores aos dos sedimentares, e, conseqüentemente, os teores de CaO e MgO são maiores no total.

Nos calcários, de uma forma geral, verifica-se que valores mais altos do poder de neutralização podem ser associados a teores mais elevados de CaO e MgO, e conseqüentemente a teores

mais baixos dos componentes inertes, resíduo, R_2O_3 e umidade, excluindo-se desta afirmativa as escórias. Em média, os calcários sedimentares apresentaram um poder de neutralização inferior ao dos metamórficos.

O poder de neutralização, pode ser obtido por cálculo ou por determinação direta. Os resultados do quadro 1 mostram que ambas as formas são satisfatórias, porém em alguns casos os valores determinados são inferiores aos calculados.

O poder de neutralização varia de um material para outro principalmente em função de impurezas. Destacam-se as amostras de número 3, 4, 24 e 30, nas quais o poder de neutralização não chega a equivaler a 80% de $CaCO_3$.

Nas amostras estudadas, o poder de neutralização determinado variou de 540 a 1030 kg de $CaCO_3$ por tonelada de calcário (ou escória). Levando-se em conta que grande parte destes calcários apresenta de 20% a 30% de partículas que provavelmente têm pouco ou nenhum efeito na neutralização da acidez dos solos (3), o poder real de neutralização possivelmente será também pelo menos de 20% a 30% menor. Cabe mencionar que a granulometria dos calcários não influi na determinação do poder de neutralização.

4 — CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que a maior parte dos calcários analisados é do tipo dolomítico, e que o poder de neutralização é maior nas amostras que contêm maiores teores de CaO mais MgO.

CHEMICAL COMPOSITION OF LIMESTONES EMPLOYED IN NEUTRALIZING SOIL ACIDITY IN THE STATE OF SÃO PAULO

SUMMARY

The contents of CaO, MgO, R_2O_3 , loss of ignition, insoluble residue and the neutralization value of 29 limestones and 2 siderurgy slags employed in the neutralization of soil acidity in the State of São Paulo were determined.

The results showed that most of the limestones studied belonged to the dolomitic type. The neutralization value was higher in the samples containing higher percentage of CaO plus MgO.

LITERATURA CITADA

1. A.O.A.C. Official methods of analysis. 8th ed. Washington, 1955. p.1.
2. 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* 27:225-237, 1968.
3. PAIVA NETTO, J. E. & CATANI, R. A. Estudos químico-espectrográficos da hidromagnocalcita. *Bragantia* 5:321-326, 1945.
4. RAIJ, B. VAN. Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solos. *Bragantia* 25:317-326, 1966.