

SOLUBILIDADE DE CALCÁRIOS EM EXTRATORES QUÍMICOS

P.A. Bellingieri*
J.C. Alcarde**
E.C.A.de Souza***

RESUMO: A solubilidade de quatro calcários agrícolas, dois sedimentares e dois metamórficos, divididos em quatro frações granulométricas, foi estudada em dois extratores químicos (soluções de ácido clorídrico e de ácido acético), em variadas condições, com o objetivo de avaliar a eficiência desses materiais através desse critério.

Os resultados obtidos, comparados com os ensaios de incubação com solos, mostraram que para a pretendida avaliação, os extratores não se prestam para avaliar os calcários agrícolas, visto que não há correlação entre a solubilidade, expressa em equivalente de CaCO_3 , e a eficiência mostrada nos ensaios de incubação com solos.

Termos para indexação: calcário agrícola, solubilidade, extrator químico.

* Departamento de Tecnologia da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, UNESP.

** Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo - 13.400 - Piracicaba, SP.

*** Departamento de Solos e Adubos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Campus de Jaboticabal, UNESP.

SOLUBILITY OF LIMESTONES IN CHEMICAL EXTRACTANTS

ABSTRACT: The solubility of four limestones (sedimentary and metamorphic) separated in four granulometric fractions were studied using two chemical extractants (solutions of hydrochloric and acetic acids), under different conditions, with the objective of evaluating the efficiency of these materials by means of that criterion.

The results, compared with others obtained by incubation with soils, showed that the chemical extractants can not be used to evaluate the agricultural limestones because there was no correlation between solubility, expressed in terms of equivalent of CaCO_3 , and the efficiency showed in the soil incubation study.

Index terms: agricultural limestones, solubility, chemical extractant.

INTRODUÇÃO

Para melhor compreensão do comportamento do material calcário aplicado ao solo, como corretivo e como suprimento de cálcio e magnésio, torna-se imprescindível o conhecimento da velocidade de solubilização desse material no solo, juntamente com outras características.

Conforme demonstrado conclusivamente por SCHOLLENBERGER & SALTER (1943) e MEYER e VOLK (1952), a rapidez de reação de um calcário no solo ou em qualquer meio ácido diluído depende, em grande parte, do estado de divisão do material. A diminuição do diâmetro das partículas e o conseqüente acréscimo da superfície de exposição traduz-se num aumento de solubilidade. Por outro lado, para um mesmo grau de finura, a rapidez de reação varia com o tipo de calcário.

A "eficiência relativa", uma das características do material calcário, fundamenta-se na velocidade de sua reação no solo. Entretanto, partículas do mesmo tamanho, mas originárias de calcários de naturezas diferentes, podem não apresentar o mesmo grau de solubilidade; conseqüentemente, as suas reações em um mesmo solo não serão iguais, produzindo diferentes efeitos. Esses efeitos poderão ser avaliados mais rapidamente ou mais demoradamente; a intensidade de reação e o tempo de duração desta em um solo estão sujeitos a grandes variações, contudo, isso não significa o não aproveitamento do material para fins agrônômicos, pois trata-se de informações necessárias que permitem a utilização mais conveniente e racional de cada produto.

Em alguns estados do Brasil e em outros países, o material calcário tem merecido estudos mais amplos, sobretudo sob o ponto de vista geológico (GALLO & CATANI, 1954), estudos estes de importância fundamental para o conhecimento da velocidade de solubilização de corretivos.

Do mesmo modo, é certo que além do "poder relativo de neutralização total" (PRNT), valor este que por si só tem definido os calcários sob o aspecto prático, outra característica precisa ser avaliada, com a solubilidade, para se aumentar o espectro de utilização desses materiais.

Com base na literatura consultada, o grau de solubilidade dos materiais calcários depende, principalmente, de três características fundamentais: origem da rocha calcária, tamanho de partícula e relação entre os teores de cálcio e de magnésio existentes na rocha calcária.

Quanto à origem das rochas calcárias, GALLO (1954) observou que a natureza geológica do calcário natural, mais do que a composição granulométrica, revelou-se de grande importância na solubilidade dos materiais estudados e que entre os materiais dolomíticos, os de origem sedimentar foram os mais solúveis. Ainda o mesmo au-

tor, em ensaios de solubilidade de materiais calcários calcíticos e dolomíticos em ácido acético a 1,0 %, mostrou que a textura exerceu grande influência na solubilidade dos calcários dolomíticos.

Para a avaliação do grau de solubilidade de materiais corretivos têm sido empregados diferentes processos, baseados principalmente, na origem, na granulometria e na relação cálcio-magnésio desses materiais.

Dentre os métodos empregados, é de uso frequente o da avaliação do grau de solubilidade através de parâmetros do solo, evidentemente alterados pela incorporação do material corretivo (BARBER, 1967). Devido às grandes variações das propriedades físicas e químicas dos solos de diferentes locais, o resultado do método fica restrito ao local relativo à amostra do solo.

Com maior frequência, o grau de solubilidade tem sido determinado pela dissolução de materiais corretivos em solventes químicos. Dentre os solventes, o ácido acético a 1,0 % é o que parece ser mais utilizado e até mesmo considerado como padrão.

GALLO & CATANI (1954) procuraram mostrar que a rapidez de solubilização de calcários por uma solução diluída de ácido acético, dentro de um intervalo de tempo, talvez possa ser um dos critérios para se estimar a atividade relativa desses materiais no solo.

BEACHER & MERKLE (1960), citados por BARBER (1967), encontraram correlação significativa entre a atividade dos calcários, avaliada pelo ácido acético, e a mudança do valor pH do solo 10 semanas após a aplicação dos corretivos.

O ácido clorídrico não tem sido recomendado especificamente para a avaliação do grau de solubilidade dos materiais corretivos, entretanto, tem sido muito recomendado para a dissolução desses materiais tendo em vista outros objetivos (PERKINS, 1973; RALJ *et alii*, 1968; VALADARES *et alii*, 1974).

Neste experimento procura-se obter dados sobre a solubilidade do material corretivo; verificar a possibilidade de se usar o grau de solubilização de corretivos para melhor caracterizá-los agronomicamente; relacionar parâmetros do solo com o grau de solubilização do corretivo e classificar alguns tipos de corretivo pela velocidade de solubilização.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram conduzidos em duas fases: a primeira, onde se avaliou em casa-de-vegetação a solubilidade dos materiais corretivos em função de parâmetros de solo, obtidos após incubação com solos distintos; a segunda, onde se procurou avaliar em laboratório a solubilidade desses mesmos materiais em solventes químicos.

Foram utilizados quatro calcários, dois sedimentares e dois metamórficos, oriundos de diferentes regiões, separados em quatro frações granulométricas: as frações retidas entre as peneiras número (TYLER) 5-10; 10-30; 30-50 e 50-60, tendo-se tomado o carbonato de cálcio, puro para análise como referência. As análises químicas dos corretivos estão apresentadas na Tabela 1.

Foram empregados três solos ácidos de regiões de vegetação de cerrado os quais sofreram peneiramento para a separação dos detritos, foram colocados a secar na sombra, de novo peneirados através de malha de 2 mm e uniformizados por misturas sucessivas de porções.

Dois solos empregados são de Brasília (DF), um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVd) muito argiloso, e um Latossolo Vermelho Escuro distrófico (LEd) argiloso, e um de Assis (SP), um Latossolo Vermelho Escuro distrófico (LEm) textura média, cujas principais características químicas e físicas encontram-se na Tabela 2.

Para a incubação dos solos com os materiais corretivos calculou-se a dose de calcário com base em cur-

Tabela 1 - Teores de cálcio e de magnésio nas diferentes frações granulométricas dos calcários estudados.

Calcários	Granulometria (TYLER)	(%)	
		CaO	MgO
Sedimentar (1)	5-10	29,61	19,65
	10-30	28,14	23,32
	30-50	29,19	19,78
	50-60	29,61	21,36
Sedimentar (2)	5-10	27,30	20,00
	10-30	28,14	21,16
	30-50	32,90	22,87
	50-60	27,58	19,29
Metamórfico (3)	5-10	31,78	19,80
	10-30	32,13	20,55
	30-50	31,99	18,44
	50-60	32,97	17,93
Metamórfico (4)	5-10	28,42	17,13
	10-30	26,18	19,39
	30-50	25,55	16,57
	50-60	24,15	15,78

Tabela 2. Principais características físicas e químicas da camada 0-30 cm dos solos estudados.

Solos	Características químicas							V			Características físicas		
	pH (H ₂ O)	Carbono (%)	P (µg/mL)	e.mg/100 g terra			SB	T	(Z)	Argila	Silte	Areia	
				K	Ca	Mg							H+Al
LVD	5,20	1,56	3	0,27	0,40	0,20	6,30	0,87	7,17	12,1	65	13	22
LED	5,10	1,80	7	0,27	0,40	0,30	9,80	0,97	10,77	8,9	37	9	54
LV	4,60	0,26	9	0,08	0,30	0,30	3,18	0,68	3,86	16,9	13	1	86

vas de neutralização dos solos com CaCO_3 p.a., os quais permaneceram em incubação por um período de 20 dias. Essas curvas foram obtidas adicionando-se ao solo quantidades crescentes de CaCO_3 p.a., correspondentes a 2, 4, 6 e 8 t/ha, no caso dos LVd e LEm e a 4, 8, 12 e 16 t/ha, no caso do solo LEd, isto ocorrendo em virtude do seu alto poder tampão. Essas curvas são apresentadas na Figura 1.

As unidades experimentais foram constituídas de 500 g de solo, colocados em copos de polietileno. Cada fração granulométrica dos calcários foi misturada com o solo utilizando-se uma quantidade de CaCO_3 equivalente à necessária para elevar o valor pH a 6,5; o ensaio foi realizado com três repetições, em casa-de-vegetação, com controle de umidade do solo (30 %), utilizando-se do CaCO_3 p.a. como referência. Após 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16 e 20 semanas foram coletadas amostras nas quais foram determinados os valores de pH e os teores de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis.

O pH foi determinado em água na proporção de 1:2,5 (solo-água) após 30 minutos, em potenciômetro com escala expandida; os teores de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis foram determinados no extrato de solo obtido em solução de KCl 1N (VETTORI, 1969).

Para a avaliação do grau de solubilidade dos diferentes materiais corretivos em função dos solventes químicos, empregou-se o ácido acético a 1 e 2 % e o ácido clorídrico 0,1 e 0,2N.

Procurou-se estudar as velocidades de solubilização das frações granulométricas retidas nas peneiras nºs (ABNT) 5-10, 10-30, 30-50 e 50-60 nesses agentes químicos, utilizando-se uma relação solvente-aoluto de 200 ml para 1,0 g, respectivamente, seguindo-se a seguinte metodologia: cada solvente foi empregado de uma só vez, em um único recipiente para cada repetição, na quantidade e concentração pré-determinada, a fim de garantir maior homogeneidade da solução; em duplicata, foram pesados 1,0 g de cada uma das frações em estudo, pa

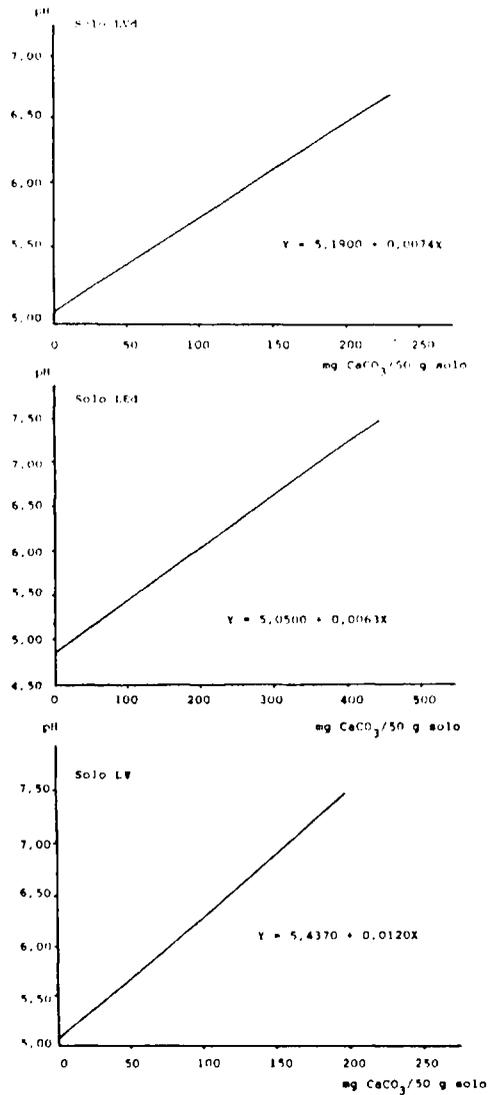


Figura 1 - Relação dada pela equação de regressão linear, entre valores pH e quantidades de CaCO₃ p.a. (mg/50 g de solo) determinado por incubação.

ra cada material corretivo, transferindo-se cada dose para erlenmeyer de 500 ml, adicionando-se gradativamente às amostras, 200 ml do solvente indicado; cada erlenmeyer foi agitado (agitador de Wagner) durante 15, 30 e 60 minutos a 30-40 rpm, e após, cada solução foi centrifugada durante 5 minutos, sendo uma alíquota sobrenadante usada para as análises químicas do cálcio e do magnésio; o grau de solubilidade do material corretivo foi avaliado em função do CaCO_3 p.a. equivalente, em relação ao teor percentual total existente no material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da avaliação da solubilidade dos materiais corretivos em função dos parâmetros obtidos pela incubação dos solos estão resumidos na Tabela 3. Considerando-se que após 12 meses de incubação todos os calcários de fração 50-60 conseguiram elevar a eficiência a 100 %, pode-se calcular a eficiência das demais frações e nos prazos anteriores, através dos valores de pH obtidos.

Esses resultados mostraram que a eficiência das frações granulométricas, principalmente as mais grossas, aumenta do solo LEm para o LVd e deste para o LEd.

Observando-se a eficiência média de cada fração nos três solos, nota-se a acentuada semelhança dos dados entre os diferentes calcários, sendo que os calcários metamórficos se mostraram um pouco mais solúveis que os sedimentares.

Os dados obtidos sobre a solubilidade dos materiais corretivos em ácido acético (Tabela 4) mostram que os calcários metamórficos são menos solúveis que os sedimentares, contrariando os resultados obtidos com a incubação do solo e demonstrando que o ácido acético não permite caracterizar os diferentes tipos de calcários quanto à sua solubilidade.

Tabela 3 - Reatividade relativa das diferentes frações granulométricas dos quatro calcários estudados e nos três solos, após 12 semanas de incubação.

Calcários	Fração granulométrica (n° pen.ABNT)	Solos			Média
		Lvd	LEd	LV	
		%			
Sedimentar 1	5-10	12,94	22,43	0,00	11,79
	10-30	36,47	43,93	22,22	34,21
	30-50	82,35	84,11	53,93	73,46
	50-60	100,00	100,00	96,83	98,94
Sedimentar 2	5-10	12,94	24,30	0,00	12,41
	10-30	36,47	48,60	26,98	37,35
	30-50	78,24	84,11	63,49	75,28
	50-60	100,00	100,00	96,83	98,94
Metamórfico 3	5-10	12,94	21,50	0,00	11,48
	10-30	34,71	46,73	23,81	35,08
	30-50	78,24	85,98	61,11	75,11
	50-60	100,00	100,00	100,00	100,00
Metamórfico 4	5-10	16,47	26,17	0,00	14,21
	10-30	40,59	32,24	19,84	30,89
	30-50	68,24	88,79	63,49	73,51
	50-60	100,00	100,00	100,00	100,00
CaCO ₃ p.a.	-	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 4. Equivalente a CaCO_3 em relação ao total solubilizado em ácido clorídrico e em ácido acético, em função da granulometria, da concentração das soluções extratoras e do tempo de agitação (relação 1:200).

Calcários	Fração Granulométrica (nº pen. ABNT)	Eficiência Relativa	Ácido clorídrico		Ácido acético	
			0,1N 30 min	0,2N 60 min	1 % 30 min	2 % 60 min
Sedimentar 1	5-10	8,5	43,8	58,9	7,1	18,6
	10-30	39,4	71,0	87,5	20,8	38,3
	30-50	77,2	88,8	98,2	29,2	49,8
	50-60	100,0	90,8	98,5	29,9	52,7
Sedimentar 2	5-10	11,7	47,8	76,8	8,2	21,0
	10-30	41,9	85,9	83,4	20,0	44,3
	30-50	77,5	89,9	95,2	29,4	57,0
	50-60	100,0	93,2	96,6	37,0	62,7
Metamórfico 3	5-10	8,3	22,4	42,8	3,8	4,7
	10-30	39,5	42,0	73,4	8,1	11,3
	30-50	79,0	54,8	94,8	12,5	20,5
	50-60	100,0	58,4	98,5	12,8	23,0
Metamórfico 4	5-10	13,1	26,0	35,4	3,5	5,5
	10-30	40,0	28,8	57,4	5,5	8,5
	30-50	77,4	51,9	80,4	9,3	17,8
	50-60	100,0	51,1	81,2	12,2	20,3
CaCO_3 p.a.	-	-	92,6	94,0	97,3	101,0

A ordem de solubilidade dos calcários usados no presente trabalho coincide com a ordem da eficiência quando empregados como materiais corretivos, mas não com a mesma amplitude.

Em ácido acético, o carbonato de cálcio p.a. comporta-se como o mais solúvel, seguido pela fração 50-60, mas com valores bem inferiores. Também o grau de solubilização diminui do calcário sedimentar para o metamórfico, não havendo influência dos teores de cálcio e magnésio.

O tempo de contato entre os materiais corretivos e o ácido acético tem mais importância para os materiais menos solúveis (metamórficos).

Nas frações granulométricas correspondentes, as quantidades extraídas em ácido acético a 1 % ou a 2 %, estão muito abaixo dos teores extraídos pela solução do solo, devido à baixa constante de dissociação desse ácido.

Para a solubilidade em ácido clorídrico (Tabela 4), vê-se que a eficiência deste como solvente para a avaliação da solubilidade de materiais corretivos também mostra que os calcários metamórficos são menos solúveis que os sedimentares, contrariando os dados de incubação com solos.

A extração pelo ácido clorídrico parece estar superestimando os valores obtidos pela solução do solo, quando comparados com a extração pelo ácido acético que parece estar subestimado, isto em decorrência da alta constante de dissociação do ácido clorídrico que apresenta portanto maior acidez ativa.

CONCLUSÕES

a) A eficiência das diferentes frações granulométricas de um calcário varia com o tipo de solo onde são aplicadas.

b) A natureza geológica do calcário, isto é sedimentar ou metamórfica, não tem influência na ação corretiva da acidez do solo.

c) Os graus de solubilidade, obtidos pelas dissoluções dos calcários em ácido acético e ácido clorídrico, não apresentaram correlação entre si.

d) Para calcários naturais, a solubilidade decresce com o aumento do grau de metamorfismo desses materiais corretivos.

e) Conhecendo-se o grau de solubilidade dos diferentes grupos de frações granulométricas e de suas proporções na constituição do material corretivo, é perfeitamente possível determinar o grau de solubilidade do material, quaisquer que sejam as proporções dos referidos grupos de frações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBER, S.A. Liming materials and practices. In: PEARSON, R.W. & ADAMS, F. *Soil acidity and liming*. Madison, American Society of Agronomy, 1967. p. 125-60. (Serie Agron., 12).
- GALLO, J.R. Estudo da solubilidade em solução de ácido acético a 1 %, de alguns materiais calcários de grau de finura comercial. *Bragantia*, Campinas, 13(1): 133-9, 1954.
- GALLO, J.R. & CATANI, R.A. Solubilidade de alguns tipos de calcários. *Bragantia*, Campinas, 13(1): 63-4, 1954.
- MEYER, T.A. & VOLK, G.W. Effect of particles size of limestones on soil reaction, exchangeable cations, and plant growth. *Soil Science*, Baltimore, 73: 37-52, 1952.
- PERKINS, E. *Analytical methods for atomic absorption spectrofotometry*. Norwalk, 1973. 77 p.

- RAIJ, B. van; SACCHETTO, M.T.D.; KUPPER, A. Estudo de materiais calcários usados como corretivos do solo do Estado de São Paulo. II. Composição química. *Bragantia*, Campinas, 27(37): 439-500, 1968.
- SCHOLLENBERGER, C.J. & SALTER, R.M. A chart for evaluating agricultural limestone. *Journal of American Society of Agronomy*, Washington, 35: 955-66, 1943.
- VALADARES, J.M.A.S.; BATAGLIA, O.C.; FURLANI, P.R. Estudo de materiais calcários usados como corretivos do solo do Estado de São Paulo: determinação do Mo, Co, Cu, Zn, Mn e Fe. *Bragantia*, Campinas, 33(15): 147-52, 1974.
- VETTORI, L. *Métodos de análise do solo*. Brasília, Ministério da Agricultura, EPE, 1969. 24 p. (Boletim Técnico, 7).

Recebido para publicação em: 15.09.88

Aprovado para publicação em: 13.03.89