

BRAGANTIA

Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas
INSTITUTO AGRONÔMICO

Vol. 13

Campinas, maio de 1954

N.º 10

ESTUDO DA SOLUBILIDADE, EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO A 1%, DE ALGUNS MATERIAIS CALCÁRIOS DE GRAU DE FINURA COMERCIAL (*)

J. ROMANO GALLO

Engenheiro agrônomo, Secção de Agrogeologia, Instituto Agronômico de Campinas

RESUMO

O presente trabalho trata do estudo da solubilidade de alguns calcários de grau de finura comercial. A solubilidade desses materiais foi determinada por agitação durante 30 minutos com solução de ácido acético a 1%, tomando-se como referência o carbonato de cálcio puro de laboratório.

São feitas considerações em torno do método e de seu valor prático, ao lado de outros elementos (composição química e granulometria), na investigação das rochas calcárias moídas existentes no mercado.

Os resultados obtidos permitem concluir que a textura influenciou a solubilidade dos calcários dolomíticos. Estes, por sua vez, mostraram-se menos solúveis que os materiais calcícos.

Os dados apresentados esclarecem que, dentro dos limites de granulometria dos materiais calcários estudados, a natureza do material exerceu maior influência que o grau de finura na solubilidade em solução de ácido acético a 1%.

A relação 1:200 entre peso de material e volume de solução de ácido acético a 1% (1,250 g de material para 250 ml de solução) é recomendada, uma vez que permite, dentro do propósito do método, diferenciar mais amplamente os materiais calcários moídos.

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVO

As rochas calcárias, em virtude de sua relativa abundância e facilidade de aquisição, constituem o material mais comumente empregado na correção de solos ácidos.

Os calcários variam grandemente quanto à composição química, propriedades físico-químicas e características mineralógicas. A capacidade total de neutralização do solo é determinada pelos teores de carbonato de cálcio e magnésio, do material calcário. A rapidez de reação desses materiais depende do estado de divisão ou grau de finura. Portanto, a atividade no solo,

(*) Trabalho a ser apresentado no "2.º Congresso Panamericano de Agronomia", que se realizará em Piracicaba, na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", em 1954.
Recebido para publicação em 25 de fevereiro de 1954.

das diferentes rochas calcárias moídas, está condicionada ao poder neutralizante total e à granulometria. Por outro lado, as características mineralógicas e a textura são elementos de influência na solubilidade dos materiais, podendo determinar variações de ação, ainda que se apresentem com a mesma composição química e granulometria, já que lhes conferem propriedades diferentes.

Muito métodos têm sido propostos para se estimar a quantidade de calcário que se deve aplicar ao solo para conduzi-lo à neutralidade ou a um pH desejado (3). O mais indicado, ao que parece, baseia-se na determinação da soma das bases e do H trocável. De posse desses dados, pode-se calcular a quantidade de bases (no caso, Ca e Mg) com que se deve suprir o solo para conduzi-lo a uma percentagem de saturação conveniente. É evidente que essa percentagem de saturação será atingida tanto mais rapidamente quanto maior for a disponibilidade de cálcio e magnésio do calcário usado, elementos estes que, uma vez em solução, irão trocar com o H^+ do complexo do solo.

Desde que os materiais calcários variam em composição química (pureza), tamanho das partículas, textura, a sua solubilidade e, conseqüentemente, a disponibilidade de Ca e Mg às plantas e o poder de saturação do solo em bases pelos diferentes materiais, também variam.

Não constitui propósito deste trabalho comparar o valor agrônômico dos materiais calcários, uma vez que a eficiência de um calcário na correção da acidez do solo e sua disponibilidade de Ca e Mg às plantas dependem de uma série de fatores conjugados. Se, entre os fatores que dizem respeito ao material calcário, o poder neutralizante, o tipo de material, o grau de finura e a dose e maneira de aplicação do calcário são de elevada importância agrícola e econômica, entre os fatores extrínsecos, as condições de clima e de solo, as perdas por lavagem, bem como por remoção pelas plantas, e as exigências das culturas, dificultam sobremaneira o cálculo da quantidade de corretivo a ser incorporada, como também o julgamento do valor efetivo dos materiais calcários.

Por conseguinte, não obstante em laboratório, sob condições comparáveis, se possam obter informações da atividade relativa dos materiais calcários, em conseqüência dos fatos assinalados e de outros, o problema mostra-se complexo, demandando estudos que levem em consideração os fatores descritos.

Entre nós já foram obtidos e apresentados dados sobre a solubilidade de diferentes tipos de calcários do Estado de São Paulo, em ácido acético a 1% (1).

O objetivo do presente trabalho é apresentar e discutir os resultados da solubilidade de alguns materiais calcários, de grau de finura comercial, em solução de ácido acético a 1%, e mostrar a significação do método como um meio auxiliar de caracterização e identificação das rochas calcárias moídas que abastecem o nosso mercado.

2 - MATERIAIS UTILIZADOS

Foram utilizados cinco materiais calcários, a saber: a) calcário de Itaú, altamente cálcico, cristalino; b) calcário de Votorantim (Sorocaba), altamente cálcico, cristalino; c) calcário de Piracicaba, dolomítico, poroso; d) calcário de Limeira, dolomítico, poroso; e) calcário de Taubaté, dolomítico, cristalino. O primeiro, procedente do Estado de Minas Gerais, e os demais do Estado de São Paulo. Como termo de comparação incluiu-se o carbonato de cálcio puro de laboratório.

O ensaio granulométrico dos materiais calcários estudados revelou o seguinte:

Ensaio granulométrico de materiais calcários — moagem comercial

| Peneiras ⁽¹⁾ | Itaú % | Votorantim % | Piracicaba % | Limeira % | Taubaté % |
|-------------------------|-----------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|
| maior 10 | 18,00 | 2,50 | 2,00 | 0,25 | 0,00 |
| 10-20 | 17,50 | 5,00 | 14,50 | 7,00 | 0,25 |
| 20-30 | 10,50 | 4,50 | 12,50 | 18,50 | 0,50 |
| 30-50 | 12,00 | 7,50 | 17,00 | 23,00 | 12,50 |
| 50-70 | 5,00 | 4,00 | 8,50 | 9,00 | 16,75 |
| 70-100 | 4,50 | 2,50 | 6,50 | 7,25 | 10,00 |
| menor 100 | 32,50 | 74,00 | 39,00 | 35,00 | 60,00 |

Como a legislação sobre fiscalização do comércio de adubos e corretivos estatui que 100% do material devem passar na peneira 10 (2 mm de abertura de malha) e no mínimo 50% na peneira 50 (0,3 mm de abertura de malha), a investigação da solubilidade nos calcários estudados foi conduzida sobre o material resultante, desprezando-se a porção retida na peneira 10. Não houve necessidade dessa operação, como se nota, nos calcários de Limeira e Taubaté.

A solubilidade dos materiais calcários foi determinada mediante agitação de 2,500 g, 1,250 g, 0,500 g e 0,250 g do material com 250 ml de solução de ácido acético a 1% (2), durante 30 minutos a 30-40 r.p.m., conforme método descrito em trabalho anterior (1).

3 - APRESENTAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são apresentados no quadro 1. Com êsses dados construíram-se as curvas de solubilidade da figura 1, que permitem uma comparação mais imediata dos resultados.

Pelos dados obtidos e através da figura 1 verifica-se que os calcários de Votorantim e Itaú foram mais solúveis que os calcários dolomíticos de Limeira, Piracicaba e Taubaté. No grupo dos dolomíticos, os calcários de origem sedimentar mostraram-se mais solúveis que o calcário de Taubaté, de origem metamórfica. A maior solubilidade dos calcários de Votorantim e Itaú, em grande parte deve ser uma consequência do elevado teor em

(1) Designação da U.S.B.S.

(2) O que fornece as relações 1:100, 1:200, 1:500 e 1:1000 contidas no quadro 1.

QUADRO 1.—Teores percentuais de CaCO_3 equivalente solubilizados pela solução de acético a 1%, em função do teor total. Teor total em óxidos de cálcio e magnésio e CaCO_3 equivalente

| Material | Teores de CaCO_3 equivalente solubilizados | | | | Teor total | | |
|---|---|-------|-------|--------|------------|-------|------------------------|
| | 1:100 | 1:200 | 1:500 | 1:1000 | CaO | MgO | CaCO_3 equiv. |
| | % | % | % | % | % | % | |
| a — Itaú ----- | 60,52 | 73,63 | 76,76 | 79,50 | 45,63 | 5,43 | 94,86 |
| b — Votorantim ----- | 84,17 | 93,75 | 96,69 | 99,51 | 50,93 | 1,87 | 92,43 |
| c — Piracicaba ----- | 35,54 | 44,68 | 56,70 | 64,61 | 26,01 | 18,82 | 93,07 |
| d — Limeira ----- | 38,05 | 46,56 | 58,07 | 65,93 | 26,90 | 17,72 | 91,93 |
| e — Taubaté ----- | 31,77 | 33,75 | 36,60 | 39,29 | 35,20 | 16,65 | 104,10 |
| f — CaCO_3 lab. ⁽¹⁾ ----- | 86,38 | 96,26 | 97,92 | 99,80 | 55,90 | ----- | 99,73 |

(1) Perda a 110° C, menor que 0,4%

carbonato de cálcio desses materiais (calcários altamente cálcicos ou não dolomíticos), fato este já discutido em trabalho anterior (1) e por outros autores (2). Quanto aos calcários sedimentares, a sua solubilidade mais elevada em relação ao de Taubaté, embora se apresentem constituídos de partículas mais grossas — cerca de 51% e 54% respectivamente dos calcários de Limeira e Piracicaba passam na peneira 50, enquanto que na mesma peneira passam cerca de 87%, em peso, do calcário de Taubaté — reside, principalmente, na diferença de textura desses materiais.

Considerando-se a distribuição granulométrica dos materiais estudados, pode-se concluir que a natureza do material teve maior influência na solubilidade que o grau de finura das partículas.

Como se depreende, a identificação dos calcários destinados à agricultura, apoiada exclusivamente no estado de divisão do material (granulometria) e no total de neutralizante da rocha moída, pode conduzir a certos erros, não refletindo perfeitamente tôdas as características do material.

Num meio ácido diluído e dentro de um período de tempo especificado, a efetividade ou atividade de uma rocha calcária moída traduz-se, portanto, como uma conseqüência simultânea da composição química, grau de finura das partículas e textura do material.

A solubilidade em ácido acético a 1%, aliada a outros elementos, sem ser um método absoluto é, no entanto, uma forma prática de se apreciar e de se distinguir as diferentes rochas calcárias moídas que abastecem o comércio.

A relação de 1:200 entre peso de material e volume da solução de ácido acético a 1% (1,250 g de material para 250 ml de solução) parece ser a mais aconselhável para o fim proposto, não só pela facilidade dos métodos analíticos, como porque possibilita, dentro de um critério racional, uma distinção mais ampla entre os materiais calcários.

Nessa relação, com efeito, mais de 95% do carbonato de cálcio de laboratório, que foi o material utilizado como referência no estudo de solubilidade, são solúveis (quadro 1), o que constitui argumento e justificativa

razoáveis. A quantidade de ácido presente em 250 ml de solução para 1,250 g de carbonato de cálcio é suficiente para refletir a atividade do material. Assim, a solução de ácido acético a 1% é 0,17 N e 250 ml da mesma encerram 42,5 e.mg de H^+ ; em 1,250 g de carbonato de cálcio existem 25 e.mg de Ca^{++} . Isto entretanto não se verifica na relação 1:100 onde existem 50 e.mg de Ca^{++} para 42,5 e.mg de H^+ . Por outro lado, nas relações mais elevadas, a quantidade de ácido por unidade de peso de material torna-se excessiva, o que tende a provocar um aumento de solubilidade dos materiais menos solúveis em detrimento dos mais solúveis, que comparativamente experimentam, em geral, menor acréscimo.

4 - CONCLUSÕES

a) A composição química, o estado de divisão do material (composição granulométrica) e a textura, são elementos valiosos na caracterização prática dos materiais calcários utilizados na agricultura. A solubilidade em solução diluída de ácido acético constitui um reflexo da ação conjunta desses elementos.

b) A natureza do material revelou-se de maior importância que a composição granulométrica, na solubilidade dos materiais calcários estudados, em solução de ácido acético a 1%. Os calcários dolomíticos mostraram-se menos solúveis que os materiais calcícos. A textura exerceu maior influência na solubilidade dos calcários dolomíticos. Entre estes, os de origem sedimentar foram os mais solúveis.

c) Em se tratando de um método convencional, que obedece a condições de agitação e tempo prescritas, e adotando-se o carbonato de cálcio puro de laboratório como referência, a proporção de 1,250 g de material para 250 ml de solução de ácido acético a 1% é recomendada por satisfazer mais eficientemente a finalidade do método.

SOLUBILITY OF COMMERCIAL GRADES OF LIMESTONES IN 1 PER CENT ACETIC ACID SOLUTION

SUMMARY

The solubility of commercial grades of five different limestones in 1 per cent acetic acid solution was studied. A pure sample of $CaCO_3$ was included in the tests for comparison.

Solubility was measured by shaking 250, 500, 1,250, and 2,500 mg of each limestone material with 250 ml of 1 per cent acetic acid solution for 30 minutes. The chemical composition of the limestones tested and the results on solubility, expressed as $CaCO_3$ equivalent, are shown in table 1. These results are also represented in figure 1.

Chemical composition, fineness of grinding, and texture are of importance in the characterization of limestone materials. The solubility in 1 per cent acetic acid solution varies according to those characteristics.

High calcium limestones were more soluble than dolomitic ones. The texture influenced the solubility of the dolomitic limestones. Among the dolomitic limestones those of sedimentary origin were the most soluble.

According to the particle size of the limestones studied, the nature of these was more important on solubility than fineness of grinding.

The relation 1,250 mg of material to 250 ml of solution is recommended for determining solubility of limestones because it gave good results in the differentiation of these materials.

LITERATURA CITADA

1. **GALLO, J. R. & CATANI, R. A.** Solubilidade de alguns tipos de calcários. *Bragantia* 13:[63]-74. 1954.
2. **MORGAN, M. F. & SALTER, R. M.** Solubility of limestones as related to their physical properties. *Soil Sci.* 15:293-305. 1923.
3. **PEECH, M.** Chemical methods for assessing soil fertility. *In* Kitchen, H. B. ed. Diagnostic techniques for soils and crops. Washington, American potash institute, 1948. p. 1-52.

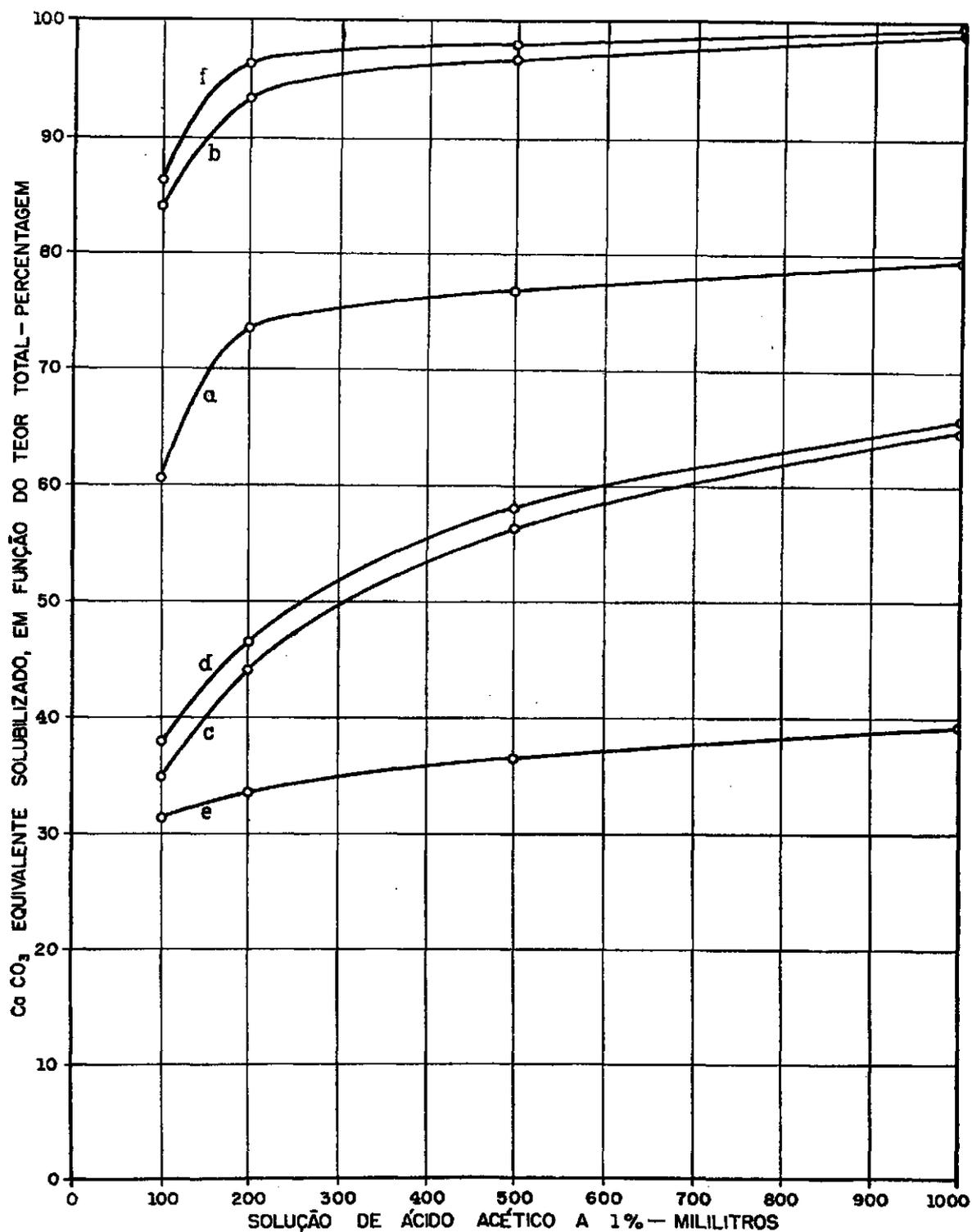


FIGURA 1. — Curvas de solubilidade dos materiais calcários, construídas com os teores percentuais de CaCO₃ equivalente, calculados em função do teor total e com os volumes da solução de ácido acético a 1%. *a* — Calcário de Itaú; *b* — calcário de Votorantim (Sorocaba); *c* — calcário de Piracicaba; *d* — calcário de Limeira; *e* — calcário de Taubaté; *f* — CaCO₃ de laboratório.