

MÉTODO SIMPLIFICADO DE SOLUBILIZAÇÃO DE  
AMOSTRAS DE CALCÁRIOS AGRÍCOLAS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E DO MAGNÉSIO\*

J.C. ALCARDE\*\*  
D. BARBIN\*\*\*

*RESUMO*

Foram estudados comparativamente dois métodos de solubilização de amostras de calcários agrícolas para a determinação do cálcio e do magnésio: um, baseado em digestão ácida enérgica, é recomendado para a determinação dos teores totais daqueles elementos, e outro, mais simples e rápido, é usado na rotina dos laboratórios; ambos foram aplicados em diferentes frações granulométricas das amostras.

Os resultados, analisados estatisticamente, não mostraram diferenças significativas entre os dois métodos estudados, assim como nos teores de óxidos de cálcio e de magnésio contidos nas diferentes frações granulométricas que compoem os calcários moídos para uso na agricultura. O método simplificado de solubilização da amostra pode perfeitamente

---

\* Entregue para publicação em 29.12.1978

\*\* Departamento de Química, E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP.

\*\*\* Departamento de Matemática e Estatística, E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP.

ser indicado para caracterizar os "teores solúveis de óxidos de cálcio e de magnésio" nos calcários agrícolas.

## INTRODUÇÃO

O uso do calcário na agricultura tem por base principal corrigir a acidez dos solos e consequentemente evitar os maléficó<sup>s</sup> efeitos que essa condição provoca na produtividade agrícola; por outro lado os calcários fornecem um ou dois macro-nutrientes essenciais às plantas: o cálcio e o magnésio. Em sendo a maioria dos solos brasileiros de natureza ácida pode-se depreender a importância que assume esse material na prática da calagem.

Isso justificou a criação, em 1974, do Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola pelo Governo Federal do Brasil (PNFCA, 1974), definindo metas a serem atingidas até 1980 e detalhando sua evolução: de uma produção e consumo de 3.680.000 toneladas de calcário em 1973 a pretensão foi produzir 15.300.000 toneladas em 1979.

Essa promoção despertou, tanto da parte de certos produtores como da parte agrônômica, o interesse na possibilidade de distinguir os diferentes calcários em termos de qualidade agrícola. Mas, nesse aspecto a experimentação nada tinha a oferecer na oportunidade em que a legislação brasileira sobre o comércio de fertilizantes e corretivos foi reformulada (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, BRASIL, 1975); consequentemente nada pode ser acrescentado à legislação anterior (SECRETARIA DA AGRICULTURA, BRASIL, 1961) para melhor caracterizar a qualidade dos corretivos como, o poder de neutralização (PN), o poder relativo de neutralização total (PRNT), além do teor mínimo de óxidos e a granulometria que continuaram destituídos de um adequado suporte técnico-científico; outro aspecto relaciona-se com o termo corretivo que ainda contempla apenas calcá-

rios e seus correlatos, isto é, os óxidos e hidróxidos de cálcio e de magnésio, não considerando a possibilidade de outros como as escórias de silicatos de cálcio, embora ainda não usadas no Brasil.

Mas um aspecto falho na nova legislação com relação aos corretivos está na Portaria nº 308 de 28.05.1975 que dita as instruções para coleta de amostras e os métodos de análise: não indicou qualquer método para a determinação dos óxidos de cálcio e de magnésio em corretivos; os métodos indicados para a determinação de cálcio e do magnésio referem-se a fertilizantes e não se prestam para a análise de corretivos.

Com isso o Artigo 22, letra d, da legislação, onde é exigido que os corretivos sejam garantidos com os teores solúveis de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO), ficou indefinido, não havendo conceituação para tais "teores solúveis": esse conceito deveria estar implícito na indicação do método de análise.

Essa situação originou o desenvolvimento do presente trabalho onde se procurou estudar e sugerir um conceito de "óxido de cálcio e óxido de magnésio solúveis" em corretivos (calcários e correlatos), assim como um método de determiná-los.

Entende-se por calcário uma rocha carbonatada com predominância de carbonato de cálcio, podendo conter quantidade considerável de carbonato de magnésio (calcários dolomíticos); como constituintes menores incluem-se carbonatos ferroso e de manganês, sulfato de cálcio, silicatos, sílica, pirita, matéria orgânica e certamente água (KOLTHOFF & SANDELL, 1967).

Para a determinação do cálcio e do magnésio em calcários os métodos recomendados de solubilização da amostra são o baseado em calcinação (KOLTHOFF & SANDELL, 1967; A.O.A.C., 1975) e o baseado numa e-

nérgica digestão ácida (A.O.A.C., 1975); tais métodos visam a determinação dos teores totais desses elementos. Porém, métodos alternativos mais simplificados são encontrados na literatura e na rotina dos laboratórios, que simplesmente eliminam as operações mais trabalhosas e demoradas que objetivam solubilizar as diminutas frações de cálcio e de magnésio presentes em formas de mais difícil solubilização, como silicatos de cálcio e de magnésio insolúveis em ácidos. Esses métodos simplificados, se proporcionarem resultados diferentes dos métodos mais enérgicos de solubilização, podem definir melhor o teor de cálcio e de magnésio em calcários para uso agrícola, pois devem refletir com mais aproximação a eficiência agrônômica.

Assim, foram comparados dois métodos de digestão de amostras de calcários para a determinação do cálcio e do magnésio: um, baseado em digestão ácida enérgica (A.O.A.C., 1975) e outro, mais simples, descrito por GLÓRIA *et alii* (1967) ambos em função de grau de finura do material.

#### MATERIAL E MÉTODOS

O material constou de 15 amostras comerciais de calcário, de diversas origens e aspectos; desse total, 10 amostras foram separadas em diversas frações granulométricas, utilizando as peneiras nºs 10, 35, 50 e 60 (Tyler).

Para a solubilização das amostras foram utilizados dois métodos:

*Método A*: baseado em digestão ácida enérgica, conforme descrito no A.O.A.C. (1975).

*Método B*: baseado em digestão ácida rápida, conforme descrito por GLÓRIA *et alii* (1967).

Para a determinação do cálcio e do magnésio o

método empregado foi o apresentado por GLÓRIA *et alii* (1967).

## RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados das determinações dos teores de óxido de cálcio e de óxido de magnésio obtidos nas amostras que não sofreram separação granulométrica, e em função dos métodos de solubilização, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Teores de óxidos de cálcio e de magnésio obtidos em amostras de calcário em função dos dois métodos de solubilização estudados. Média de 3 repetições.

Calcário	% CaO		% MgO	
	Método A	Método B	Método A	Método B
1	32,91	32,81	19,75	19,68
2	32,27	32,25	18,76	19,11
3	0,34	0,28	0,19	0,33
4	33,57	33,41	18,86	18,94
5	20,58	20,30	14,00	14,21

Os dados mostram que os dois métodos de solubilização comportaram-se de forma bastante semelhante permitindo concluir que ambos são equivalentes.

Os resultados das determinações dos teores de óxido de cálcio e de óxido de magnésio obtidos em diferentes frações granulométricas que compoem os calcários agrícolas comerciais e em função dos métodos de solubilização estão mostrados na Tabela 2. Esses dados foram estudados estatisticamente, objetivando analisar as diferenças dos resultados em função dos métodos analíticos e das frações granulométricas. Procedeu-se a análise da variância tanto

para os teores de óxido de cálcio como para os teores de óxido de magnésio, seguindo o esquema fatorial  $5 \times 2$ , em blocos casualizados, com 10 repetições: o teste F não apresentou significância para nenhuma das causas de variação. Resultado análogo foi obtido com os dados transformados em  $\arcsin \sqrt{P/100}$ . Em relação aos teores de óxido de cálcio o coeficiente de correlação entre os dois métodos foi  $r = 0,9912$ , altamente significativo, com coeficiente de determinação  $r^2 = 98,25\%$ ; em relação aos teores de óxido de magnésio o coeficiente de correlação entre os dois métodos foi  $r = 0,9958$ , também altamente significativo, com coeficiente de determinação  $r^2 = 99,16\%$ .

Portanto conclui-se, estatisticamente, que os dois métodos não diferem entre si; que não há diferença estatisticamente significativa nos teores de óxido de cálcio e de magnésio contidos nas diferentes frações granulométricas desses materiais e que o comportamento dos dois métodos não se alterou nas diferentes frações granulométricas estudadas.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir:

1. O método simplificado de solubilização de amostras de calcários para a determinação do cálcio e do magnésio é semelhante ao método baseado em enérgica digestão ácida que visa a determinação do teor total daqueles elementos.

2. Esse método simplificado de solubilização pode ser perfeitamente indicado para caracterizar os "teores solúveis de óxidos de cálcio e de magnésio" nos calcários para uso agrícola.

3. Não há diferença estatisticamente significativa nos teores de óxido de cálcio e de óxido de magnésio contidos nas diferentes frações granulométricas estudadas.

tricas que compõem os calcários moídos para uso na agricultura.

Tabela 2 - Teores de óxidos de cálcio e de magnésio obtidos nas diferentes frações granulométricas de calcários agrícolas comerciais, em função dos dois métodos de solubilização estudados. Média de 2 repetições.

Calcário	Fração granulométrica (nº peneira-Tyler)	% CaO		% MgO	
		Método A	Método B	Método A	Método B
6	> 10	32,42	33,60	18,94	19,75
	10 - 35	33,04	33,32	19,34	18,74
	35 - 50	31,64	31,64	18,74	18,34
	50 - 60	30,94	31,08	18,13	18,34
	< 60	31,36	32,20	19,34	18,84
Média		31,89	32,34	18,90	18,80
7	> 10	32,76	33,04	19,95	19,95
	10 - 35	33,04	33,32	19,34	19,14
	35 - 50	33,46	33,32	19,04	18,54
	50 - 60	34,72	33,32	17,76	18,74
	< 60	33,60	33,04	18,94	18,74
Média		33,52	33,21	18,98	19,02
8	> 10	30,80	30,24	19,24	19,14
	10 - 35	29,82	29,96	19,65	19,65
	35 - 50	29,26	28,84	19,85	20,35
	50 - 60	29,12	30,24	19,44	18,74
	< 60	20,12	18,84	20,35	19,75
Média		29,62	29,62	19,71	19,53

- continua -

Tabela 2 - (continuação)

Calcário	Fração granulométrica (nº peneira-Tyler)	% CaO		% MgO	
		Método A	Método B	Método A	Método B
9	> 10	29,96	30,24	21,36	21,16
	10 - 35	29,68	29,96	21,46	20,55
	35 - 50	29,68	30,24	21,16	20,65
	50 - 60	30,24	30,24	20,35	20,35
	< 60	29,40	29,12	20,85	20,65
Média		29,79	29,96	21,04	20,67
10	> 10	30,38	31,08	21,26	20,55
	10 - 35	28,28	29,68	20,75	19,75
	35 - 50	28,28	28,84	19,75	19,14
	50 - 60	30,24	28,00	19,57	18,74
	< 60	29,54	27,44	18,07	18,34
Média		29,34	29,01	19,88	19,34
11	> 10	31,64	31,22	21,16	21,66
	10 - 35	32,20	31,22	21,05	21,05
	35 - 50	31,92	31,36	20,75	21,76
	50 - 60	32,76	31,08	20,35	21,16
	< 60	31,50	31,22	20,85	20,65
Média		32,00	31,22	20,83	21,26
12	> 10	50,96	49,84	0,20	0,60
	10 - 35	46,76	47,04	0,80	0,60
	35 - 50	45,36	45,22	1,21	1,91
	50 - 60	45,92	45,08	1,10	1,36
	< 60	43,68	43,68	1,01	0,81
Média		46,54	46,17	0,86	0,81

- continua -



Tabela 2 - (continuação)

Calcário	Fração granulométrica (nº peneira-Tyler)	% CaO		% MgO	
		Método A	Método B	Método A	Método B
13	> 10	17,64	15,96	5,24	6,35
	10 - 35	18,20	20,44	7,66	5,84
	35 - 50	18,48	19,60	7,66	6,85
	50 - 60	20,16	20,72	7,25	6,65
	< 60	21,00	19,88	5,84	7,05
Média		19,10	19,32	6,73	6,55
14	> 10	24,50	22,40	16,80	16,12
	10 - 35	24,64	24,08	17,33	17,73
	35 - 50	26,18	26,88	19,44	18,65
	50 - 60	26,74	26,60	19,04	18,94
	< 60	26,60	26,46	19,34	19,44
Média		25,73	25,28	18,39	18,18
15	> 10	26,60	24,22	18,13	17,80
	10 - 35	26,60	25,90	18,13	19,04
	35 - 50	26,04	25,90	18,24	18,84
	50 - 60	26,04	25,76	18,64	18,84
	< 60	26,60	25,76	18,13	18,94
Média		26,38	25,51	18,25	18,69

## SUMMARY

SIMPLIFIED METHOD FOR SOLUBILIZATION OF  
AGRICULTURAL LIMESTONE SAMPLES FOR  
DETERMINING CALCIUM AND MAGNESIUM

Two methods for solubilization of agricultural limestone samples for determination of calcium and magnesium were studied. One method, supported on vigorous acid digestion, is indicated for determination of the total of those elements; and another one, simple and rapid, is used in routine laboratories; both were applied to different granulometric fractions of the samples.

The results, statistically analysed, did not show significative differences between both methods as well as between calcium and magnesium oxide percentages contained in the different granulometric fractions that compose the commercial limestones. The simplified solubilization method is indicated to characterize soluble calcium and magnesium oxides in agricultural limestones.

## LITERATURA CITADA

- A.O.A.C., 1975. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE ASSOCIATION OF OFFICIAL CHEMISTS, 12<sup>th</sup> ed., p. 1-7. Published by A.O.A.C., Washington, D.C.
- GLÓRIA, N.A.; R.A. CATANI; T. MATUO, 1967. A determinação do cálcio e magnésio em rochas carbonatadas pelo método do EDTA. Revista da Agricultura 42(2):65-74.
- KOLTHOFF, I.M.; E.B. SANDELL. Textbook of quantitative inorganic analysis, 3<sup>rd</sup> ed., The MacMillan Co., New York, 759 p.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, BRASIL, 1975. Decreto 75.583 de 09.04.1975.

PNFCA, 1974. Programa Nacional de Fertilizantes e Calcários Agrícolas (Brasil). Diário Oficial, p. 12.857 - 12.874.

SECRETARIA DA AGRICULTURA, BRASIL, 1961. Decreto nº 50.146 de 27.01.1961.

