

Comunicado técnico

Número 38

3p.

100 exemplares

nov./2000

ISSN 1517-1469

MÉTODO DE REFERÊNCIA PARA CARACTERIZAÇÃO DE ROCHAS UTILIZADAS COMO CORRETIVOS DE ACIDEZ DO SOLO

Éder de Souza Martins¹; Nirceu Werneck Linhares²; Christian Giustina³

A caracterização de calcários destinados à correção da acidez do solo inclui a determinação de equivalente de carbonato de cálcio (CCE), também designado de poder de neutralização (PN) que representa o teor total desses neutralizantes de acidez contidos nos calcários. Os carbonatos constituem os principais constituintes neutralizantes da acidez do solo, tanto em calcários, como em rochas que contêm silicatos. Os métodos de determinação de CCE são baseados na dissolução seletiva dos minerais carbonáticos em ácido clorídrico e na titulação do extrato com hidróxido de sódio. Por sua vez, o CCE pode ser também calculado, utilizando os teores de CaO e MgO determinados no extrato.

Atualmente, além dos calcários, existem outras rochas potenciais como corretivos de acidez do solo. Essas rochas geralmente contêm, além dos carbonatos, outros minerais que são fontes de Ca e Mg, especialmente na forma de silicatos. Os silicatos de Ca e Mg apresentam solubilidade muito inferior à dos carbonatos e permanecem no solo por um longo tempo. Por isso, não podem ser considerados, isoladamente como corretivos eficientes de acidez. A caracterização dessas rochas pelos métodos clássicos pode não ser adequada, pois o ácido clorídrico é consumido, também, pela dissolução de parte dos silicatos, superestimando os valores de CCE. Dessa forma, está sendo proposto um método que emprega análise termogravimétrica (ATG) e difratometria de raios-X (DRX) como técnicas instrumentais para determinação dos carbonatos. A ATG mede a variação de massa da amostra em relação à mudança da temperatura em tempo real. A difratometria de raios-X mede as características estruturais dos minerais por meio de um feixe de raios-X monocromático incidente em diversos ângulos sobre a amostra.

Os carbonatos decompõem-se entre as temperaturas de 560 °C e 860 °C, liberando CO₂. A quantidade de CO₂ liberada pode ser determinada por ATG pela perda de massa nesse intervalo de temperatura. Os silicatos que podem perder componentes no intervalo da temperatura ambiente até 1000 °C apresentam, predominantemente reações de perdas de massa em temperaturas inferiores a 560 °C, não interferindo na determinação de CO₂ dos carbonatos. Há uma tendência de os carbonatos mais ricos em cálcio apresentarem temperaturas máximas de perda de massa inferiores às dos carbonatos ricos em magnésio. No entanto, existe uma sobreposição das curvas de perdas de massa desses minerais que torna impraticável a separação das reações. Dessa forma, a principal informação obtida por ATG, no método proposto, é a %CO₂ total numa determinada amostra.

¹ Geól. Dr., Embrapa Cerrados. eder@cpac.embrapa.br

² Assistente Técnico de Nível Superior da Embrapa Cerrados

³ Bolsista do CNPq

A identificação dos minerais de carbonato é feita por DRX. Os carbonatos mais comuns: calcita, CaCO_3 , e dolomita, $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ apresentam picos principais e distintivos em 3,03 e 2,89 Å, respectivamente.

O CCE, determinado pelo método proposto, foi testado em amostras de calcários calcíticos e dolomíticos, correlacionando-se, linearmente, com os dados obtidos por titulometria ($r^2 = 0,99$ para 15 amostras, com médias de três repetições). Esses dados demonstram que o método é reprodutivo e com elevado grau de exatidão.

No entanto, amostras de rochas, contendo silicatos de Ca e Mg, mostraram uma diferença significativa entre os dois métodos, uma vez que a titulometria superestimou os valores de CCE. O método proposto mostrou-se mais apropriado e mais seletivo que a titulometria, visto que quantificou apenas os carbonatos presentes nas amostras.

As desvantagens do método proposto são: a exigência de técnicas instrumentais (ATG e DRX) muito mais sofisticadas e caras que a titulometria; o custo de tempo das análises (30 minutos para cada determinação nas técnicas instrumentais). Por esses motivos, o método proposto não substitui a titulometria para amostras de calcários convencionais, mas é mais indicada no estudo de rochas que contêm carbonatos e silicatos de Ca e Mg.

Os cálculos envolvidos na metodologia são apresentados a seguir. Na identificação dos minerais por DRX, a área abaixo de cada pico é medida e utilizada para a determinação da razão entre os minerais, como segue:

$$\text{RDC} = D/(D + C) = A_D/(A_D + A_C) \quad \text{Equação 1}$$

onde RDC é a razão entre a porcentagem em massa de dolomita (D) e dolomita mais calcita (C); A_D a área abaixo do pico a 2,89 Å da dolomita; e A_C a área abaixo do pico a 3,03 Å da calcita.

A dolomita e a calcita podem ser calculadas em função da porcentagem de CO_2 proveniente da dolomita (CO_{2D}) e da calcita (CO_{2C}) da amostra em relação ao conteúdo total de CO_2 de cada mineral, CO_{2TD} e CO_{2TC} , respectivamente, como segue:

$$D = \text{CO}_{2D} \cdot 100/\text{CO}_{2TD} \quad \text{Equação 2}$$

$$C = \text{CO}_{2C} \cdot 100/\text{CO}_{2TC} \quad \text{Equação 3}$$

A porcentagem de CO_2 obtida por ATG foi designada de CO_{2T} e pode ser descrita da seguinte forma:

$$\text{CO}_{2T} = \text{CO}_{2D} + \text{CO}_{2C} \quad \text{Equação 4}$$

Combinando as quatro equações pode-se determinar CO_{2D} , como segue:

$$\text{CO}_{2D} = \text{RDC} \cdot \text{CO}_{2T} \cdot \text{CO}_{2TD} / (\text{CO}_{2TC} + \text{RDC} \cdot \text{CO}_{2TD} - \text{RDC} \cdot \text{CO}_{2TC}) \quad \text{Equação 5}$$

A partir de CO_{2D} pode-se determinar D, pela equação 2. Substituindo D na equação 1, obtém-se C.

A %CaO e a %MgO dos carbonatos podem ser determinadas a partir de C e D. Finalmente, o cálculo de CCE pode ser determinado pela equação convencional:

$$\text{CCE} = \% \text{CaO} \cdot 1,79 + \% \text{MgO} \cdot 2,48 \quad \text{Equação 6}$$

ROCK ANALYSIS REFERENCE METHOD FOR SOIL LIMING DEMANDS

ABSTRACT - A reference method is proposed for characterization of rocks used as soil liming demands. The method is based on the determination of the amount of CO₂ for thermogravimetric analysis and in the ratio between calcite and dolomite for X-ray analysis. The analyses of limestones for the proposed method showed that it is reproductible and with high degree of accuracy in relation to the titulometry.

Key words: calcium carbonate equivalent; thermogravimetry; X-ray diffractometry.



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Cerrados*

Ministério da Agricultura e do Abastecimento

BR 020, km 18, Rodovia Brasília/Fortaleza, Caixa Postal 08223

CEP 73301-970, Planaltina, DF

Telefone: (61) 388-9898 FAX: (61) 388-9879