

**INSTITUTO AGRONÔMICO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
AGRICULTURA TROPICAL E SUBTROPICAL**

**SOLUBILIDADE E REATIVIDADE DE CALCÁRIOS  
SEDIMENTARES E METAMÓRFICOS**

**GABRIEL RODRIGO MERLOTTO**

**Orientador: Cristiano Alberto de Andrade**

Dissertação  
apresentada como requisito  
para a obtenção do título de **Mestre** em

Agricultura Tropical e Subtropical  
Área de concentração em Sistemas de Manejo  
e Qualidade Ambiental

Campinas, SP

Março/2024

---

Ficha elaborada pela bibliotecária do Núcleo de Documentação Científica do Instituto Agronômico

M565s Merlotto, Gabriel Rodrigo  
Solubilidade e reatividade de calcários sedimentares e metamórficos  
/ Gabriel Rodrigo Merlotto, Campinas, 2024. 71 fls

Orientador: Cristiano Alberto de Andrade  
Dissertação (Mestrado) em Agricultura Tropical e Subtropical –  
Instituto Agronômico

1. Correção da acidez. 2. Poder relativo - neutralização total.  
3. Efeito Residual. 4. Granulometria. I. Andrade, Cristiano Alberto  
de II. Título

CDD 631.821



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO  
SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO  
**AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS**  
**INSTITUTO AGRONÔMICO**



Pós-Graduação – Agricultura Tropical e Subtropical  
Reconhecimento Homologado pela Portaria MEC Nº 609 de 14/03/2019 - D.O.U. 18/03/2019

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 25 de março de 2024, às 14h00, reuniu-se a banca examinadora homologada pelo Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, composta pelos membros abaixo listados visando à defesa de dissertação de mestrado de Gabriel Rodrigo Merlotto, para obtenção do título de "MESTRE", conforme Processo SAA nº PRT035/2022. A sessão presidida pelo Prof. Dr. Cristiano Alberto de Andrade, orientador do aluno, foi realizada em sessão pública aberta. Iniciados os trabalhos, o candidato submeteu-se ao exame de sua dissertação, intitulada "Solubilidade e reatividade de calcários sedimentares e metamórficos". Terminado o exame, procedeu-se ao julgamento, cujo resultado foi o seguinte:

Prof. Dr. Cristiano Alberto de Andrade - Embrapa	APROVADO <input checked="" type="checkbox"/>	REPROVADO ( )
Prof. Dr. Marcio Koiti Chiba - IAC	APROVADO <input checked="" type="checkbox"/>	REPROVADO ( )
Prof. Dr. Rogério Peres Soratto - UNESP – Botucatu	APROVADO <input checked="" type="checkbox"/>	REPROVADO ( )

Apurados os resultados, constatou-se que o candidato foi habilitado, fazendo jus, portanto, ao título de "MESTRE EM AGRICULTURA TROPICAL E SUBTROPICAL", na área de concentração: Sistemas de Manejo e Qualidade Ambiental, do que, para constar, lavrou-se a presente ata, assinada pelos membros da comissão examinadora:

Prof. Dr. Cristiano Alberto de Andrade - Embrapa

Prof. Dr. Marcio Koiti Chiba - IAC

Prof. Dr. Rogério Peres Soratto – UNESP - Botucatu

*“Se temos de esperar,  
que seja para colher a semente boa  
que lançamos hoje no solo da vida.  
Se for para semear,  
então que seja para produzir  
milhões de sorrisos,  
de solidariedade e amizade.”*

(Autor desconhecido)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família, por sempre acreditar, apoiar e ajudar nas minhas decisões, nos momentos bons e principalmente nos difíceis. Certamente sem vocês nada disso estaria acontecendo e, mais uma vez, muito obrigado.

Agradeço ao meu orientador Cristiano Alberto de Andrade, por toda paciência e aprendizado durante esses dois anos. Sem dúvida as ideias ficaram mais claras com todo o seu repertório, sempre explicando e ensinando com paciência e lucidez, dentro e fora da Embrapa.

Agradeço ao meu amor, Mari, por todo companheirismo, carinho, amizade e todos os momentos onde sua presença me deixou mais calmo, confiante e agradecido por tê-la em minha vida, agora em nossa casinha. Obrigado por me aturar e me completar em todos os sentidos da existência, pois sem você certamente esses caminhos seriam muito mais difíceis.

Agradeço a todos os amigos que fizeram parte dessa trajetória, em especial à Ariane Pazzini, que desde o início demonstrou ser uma grande pessoa e companheira, com muitas trocas de conhecimento e amizade, fazendo as aulas no IAC e a vida fora dele ficarem mais leves.

Agradeço a todos os professores doutores do curso de pós-graduação do Instituto Agronômico de Campinas, pelos conhecimentos passados e pela orientação e dedicação a nós alunos. Gostaria de citar em especial a Aline Coscione, por me entender no início do curso, perante às dificuldades passadas.

Agradeço aos meus colegas e funcionários da Embrapa, que me ajudaram e me ouviram, seja nesta dissertação ou na vida pessoal, com seus ensinamentos e competência profissional. Em especial à Thaís e à Lidiane, que sempre estiveram solícitas em ajudar e ouvir. Ao Ruan, pela ajuda nas extrações e cálculos iniciais, facilitando o entendimento que decerto me ajudaram posteriormente.

Enfim, agradeço a todos que de uma forma ou de outra estiveram comigo nesta caminhada e em caminhadas anteriores, em especial às amigas de Cassilândia que, mesmo de longe, sempre estiveram em meu coração.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	7
1.1 Hipótese .....	8
1.2 Objetivo geral .....	8
1.3 Objetivos específicos .....	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
2.1 Solos ácidos .....	9
2.2 Correção da acidez do solo.....	11
2.3 Legislação e características dos calcários .....	13
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 Calcários utilizados .....	17
3.2 Solo usado .....	21
3.3 Avaliação da reação dos calcários .....	21
3.4 Solubilidades dos calcários.....	26
3.5 Identificação de atributos relacionados a reação dos calcários e proposta de método complementar para estimativa dessa reação.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
4.1 Reações dos corretivos comerciais após aplicação no solo .....	28
4.2 Solubilidade dos corretivos comerciais .....	40
4.3 Reações dos calcários construídos após aplicação no solo .....	44
4.4 Solubilidade dos calcários construídos.....	54
4.5 Proposta de método para estimativa da reação do calcário .....	57
5. CONCLUSÃO .....	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	62

## RESUMO

A calagem é fundamental na correção da acidez do solo e no fornecimento de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) às plantas. A reatividade de um calcário, ou seja, sua velocidade de reação após aplicação no solo, é definida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) em função da distribuição granulométrica das partículas. Sabe-se, no entanto, que a origem do calcário e os teores relativos de Ca e Mg podem influenciar na sua reação após aplicação no solo. O objetivo foi avaliar a solubilidade e a reação de calcários de diferentes origens, distribuições granulométricas de partículas e teores de cálcio e magnésio quanto à velocidade e reação no solo após a aplicação, propondo novo método para avaliação de RE dos calcários. A estratégia de pesquisa envolveu as seguintes etapas: a viabilização e caracterização de diferentes calcários em termos de origem geológica (metamórfico e sedimentar), teores de CaO e MgO e reatividade; a determinação da solubilidade em solução ácido acético e a realização de experimento de incubação para determinação da reação dos corretivos após a aplicação no solo. Com isso, o delineamento foi inteiramente ao acaso, em esquema fatorial 10 x 6, sendo 10 materiais corretivos e 6 tempos de avaliação. Foram também construídos oito calcários priorizando-se frações retidas nas peneiras 10, 20 e 50, e passante na peneira 50, para duas origens. Calcários metamórficos comerciais apresentaram maiores valores de PN e PRNT, porém calcários sedimentares comerciais reagiram mais rapidamente após aplicação no solo e em maior extensão. Após 90 dias de incubação, em média, a reação dos calcários sedimentares foi de 87%, contra 68% dos metamórficos. A reação dos calcários foi melhor correlacionada com a solubilidade em ácido acético 1% ( $r = 0,82$ ;  $p = 0,0011$ ), comparativamente com reatividade ( $r = 0,58$ ;  $p = 0,0486$ ). Os calcários construídos também mostraram resultados semelhantes, com a reação dos sedimentares entre 12 e 26% superior ao dos metamórficos, após 90 dias de incubação no solo. Além disso, a origem sedimentar se mostrou 2 vezes mais solúvel que o calcário metamórfico, comparando-se a mesma granulometria. Dentre as variáveis de caracterização dos corretivos, a reatividade, a solubilidade e os teores de MgO (ou CaO) foram as que mais explicaram a reação do corretivo após 90 dias da aplicação no solo. Modelo para estimativa dessa reação foi obtido e validado: reação =  $0,723 \cdot RE + 0,669 \cdot \text{solubilidade ácido acético } 1\%$  ( $r = 0,998$ ;  $p = 0,0014$ ). Dessa forma, calcários sedimentares são mais reativos na comparação com calcários metamórficos, em granulometrias semelhantes, e essa reação no solo pode se melhor estimada por meio dos valores de reatividade e solubilidade em ácido acético 1%.

**Palavras-chave:** correção da acidez, poder relativo de neutralização total, efeito residual, granulometria.

## ABSTRACT

Liming is essential in correcting soil acidity and supplying calcium (Ca) and magnesium (Mg) to plants. The reactivity of limestone, that is, its reaction speed after application to the soil, is defined by the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (Mapa) depending on the particle size distribution. It is known, however, that the origin of the limestone and the relative levels of Ca and Mg can influence its reaction after application to the soil. The objective was to evaluate the solubility and reaction of limestones of different origins, particle size distributions and calcium and magnesium contents in terms of speed and reaction in the soil after application, proposing a new method for evaluating the RE of limestones. The research strategy involved the following steps: the feasibility and characterization of different limestones in terms of geological origin (metamorphic and sedimentary), CaO and MgO contents and reactivity; determining the solubility in acetic acid solution and carrying out an incubation experiment to determine the reaction of the amendments after application to the soil. Therefore, the design was entirely randomized, in a 10 x 6 factorial scheme, with 10 corrective materials and 6 evaluation times. Eight limestones were also constructed, prioritizing fractions retained in sieves 10, 20 and 50, and passing through sieve 50, for two origins. Commercial metamorphic limestones showed higher PN and PRNT values, but commercial sedimentary limestones reacted more quickly after application to the soil and to a greater extent. After 90 days of incubation, on average, the reaction of sedimentary limestones was 87%, compared to 68% of metamorphic limestones. The limestone reaction was better correlated with solubility in 1% acetic acid ( $r = 0.82$ ;  $p = 0.0011$ ), compared to reactivity ( $r = 0.58$ ; and  $p = 0.0486$ ). The constructed limestones also showed similar results, with the sedimentary reaction being between 12 and 26% higher than that of the metamorphic ones, after 90 days of incubation in the soil. Furthermore, the sedimentary origin proved to be 2 times more soluble than metamorphic limestone, comparing the same grain size. Among the variables used to characterize the improvers, reactivity, solubility and MgO (or CaO) content were those that most explained the improver's reaction after 90 days of application to the soil. Model to estimate this reaction was obtained and validated:  $\text{reaction} = 0.723 \cdot \text{RE} + 0.669 \cdot 1\% \text{ acetic acid solubility}$  ( $r = 0.998$ ;  $p = 0.0014$ ). Therefore, sedimentary limestones are more reactive compared to metamorphic limestones, at similar grain sizes, and this reaction in the soil can be better estimated through reactivity and solubility values in 1% acetic acid.

**Keywords:** acidity correction, relative total neutralizing power, residual effect, granulometry.

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil há a predominância de solos muito intemperizados, de baixa fertilidade natural, ácidos e com excesso de alumínio e/ou manganês. A acidez do solo interfere negativamente no crescimento e na produção das plantas cultivadas, resultado da redução da disponibilidade de nutrientes no solo, do baixo desenvolvimento do sistema radicular e do prejuízo na absorção de água.

A correção da acidez do solo deve ser, portanto, realizada para a viabilização de uma produção competitiva, sendo os calcários os principais materiais usados para esse fim. Os calcários agrícolas são rochas de origem metamórfica ou sedimentar, contendo como principais constituintes carbonatos de cálcio e magnésio ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ).

O ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  liberado no solo a partir da solubilização ou reação das partículas de calcário é o responsável pela correção da acidez do solo, caracterizado pelo aumento do pH e pela redução da toxidez por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ). Também com a reação do calcário no solo há liberação de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) para a nutrição adequada das plantas.

Outro impacto importante da calagem diz respeito ao aumento dos sítios de troca de cátions, a chamada capacidade de troca de cátions (CTC), pelo desbloqueio das cargas variáveis com o aumento do pH, contribuindo para a retenção de cátions nutrientes como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . A calagem é uma prática de baixo custo e alto impacto na produtividade das culturas.

Todos os benefícios e impactos da calagem somente ocorrem quando há reação do corretivo no solo, que depende, dentre outros fatores, de umidade favorável para a solubilização das partículas e da granulometria das partículas. A reatividade (RE) do calcário, definida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), refere-se à velocidade de reação do corretivo de acidez após aplicação no solo. Seu valor é obtido em função da distribuição granulométrica das partículas, em que quanto mais fina, maior a reatividade e, conseqüentemente, maior a velocidade e extensão da reação no solo. Sabe-se, no entanto, que a reação do calcário no solo não é exclusivamente dependente da granulometria. Alguns estudos evidenciam que a natureza química, principalmente a proporção entre carbonatos de cálcio e magnésio, e a origem geológica da rocha também determinam sua reação no solo. De forma geral, calcários sedimentares parecem ser mais facilmente solubilizados,

com maior velocidade de reação, na comparação com calcários metamórficos de granulometria similar.

A avaliação incompleta da reação do calcário no solo pode levar a erro na recomendação da dose do corretivo e estimativa equivocada de seu efeito residual. Calcários com granulometria mais grosseira, porém eventualmente com solubilidade semelhante a calcários mais finos, em função de diferenças na natureza química e origem geológica, são menos sujeitos às perdas por deriva. Sob o ponto de vista econômico, a moagem é um processo de alto consumo energético e alto custo, com impacto na escala de produção e no valor de venda do corretivo. Calcários mais grosseiros devem apresentar menor custo de produção, menor pegada de carbono e valor mais baixo na aquisição pelo produtor.

Nesse cenário, o objetivo da presente pesquisa foi avaliar a solubilidade e a reação de calcários de diferentes origens, distribuições granulométricas de partículas e teores de cálcio e magnésio quanto à reação no solo após a aplicação, desenvolvendo forma complementar para avaliação dessa reação em calcários agrícolas.

### **1.1 Hipótese**

O presente trabalho tem como hipótese que calcários de origem sedimentar são mais reativos na comparação com calcários de origem metamórfica e que essas diferenças podem ser expressas por meio de teste químico de solubilidade, complementando a análise da reatividade de calcários do Ministério da Agricultura.

### **1.2 Objetivo geral**

É objetivo da presente pesquisa avaliar a solubilidade e a reação de calcários de diferentes origens, distribuições granulométricas de partículas e teores de Ca e Mg quanto à reação no solo após a aplicação, propondo novo método complementar para avaliação dessa reação nos calcários agrícolas.

### 1.3 Objetivos específicos

- Caracterizar calcários comerciais e calcários construídos quanto à velocidade e extensão de reação após aplicação no solo;
- Quantificar a solubilidade dos calcários e frações granulométricas usando solução de ácido acético, correlacionando a reatividade e outros atributos de caracterização dos corretivos;
- Identificar os principais aspectos relacionados à reação do calcário no solo; e
- Propor método complementar à reatividade para o aprimoramento na avaliação da reação esperada de calcários após a aplicação no solo;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Solos ácidos

A acidificação dos solos representa um fenômeno químico natural na medida em que há o intemperismo das rochas e minerais e o desenvolvimento do solo. No Brasil, devido ao clima tropical predominante, caracterizado pela intensa ação de chuvas e altas temperaturas ao longo do ano, os solos tendem a envelhecer mais rapidamente, resultando em aumento da acidez (Ronquin, 2010).

A acidez surge devido a própria escassez de bases no material de origem ou nos processos de formação que propiciam a remoção ou lavagem de cátions básicos, como  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , entre outros. Adicionalmente, práticas agrícolas, como cultivos e adubações, podem contribuir para o aumento da acidez, bem como para a absorção de nutrientes pelas plantas e exportação pelas colheitas (Lopes, 1991; Oliveira et al., 2015).

De acordo com Lopes (1991), as principais rotas para acidificação do solo são:  
- *Dissociação do gás carbônico, conforme a seguinte equação (1):*



O íon  $H^+$  transfere-se para a fase sólida do solo, liberando um cátion trocável que será lixiviado com o bicarbonato. Importante citar que esse fenômeno é favorecido

por valores de pH elevados, tornando-se menos significativo em pH baixos e sendo praticamente insignificante em valores abaixo de 5,2.

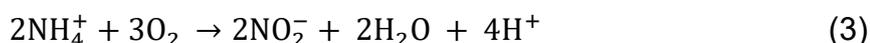
- *Uso de fertilizantes, especialmente os nitrogenados, como a ureia e os amoniacais.*

As reações de transformação das formas amídica (equação 2) e amoniacal (equações 3) de nitrogênio no solo resultam na liberação de íons  $H^+$ , contribuindo para a acidificação.

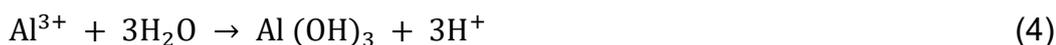
N amídico (ureia,  $NH_2$ )



N amoniacal ( $NH_4^+$ )



- Hidrólise do alumínio, que produz íons  $H^+$  (equação 4)



Devido à sua presença em diversas formas minerais no solo, o Al pode ocorrer em formas solúvel ou insolúvel, dependendo do pH do meio. Notadamente, é o alumínio trivalente monomérico ( $Al^{3+}$ ) que constitui a principal fonte de acidez na fração mineral do solo, conforme apontado por Bellingieri (1983).

O alumínio (Al) é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais comum na crosta terrestre. Em solos mais ácidos, formas fitotóxicas de alumínio são liberadas na solução do solo em níveis que impactam o desenvolvimento radicular e, conseqüentemente, o crescimento das plantas. Assim, a toxidez do alumínio emerge como o principal fator limitante para o cultivo de plantas em solos ácidos (Fráguas, 1999).

Os solos sujeitos a processos de acidificação enfrentam uma redução em sua produtividade e, em casos mais extremos, podem tornar-se impróprios para o cultivo da maioria das plantas devido ao seu pH muito baixo. Lopes (1989) e Lopes et al. (1991) destacam que a acidez impacta negativamente a população de microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, prejudicando a liberação de nutrientes essenciais como nitrogênio, fósforo e enxofre.

Ademais, a acidez influencia diretamente na qualidade das plantas cultivadas, alterando a fertilidade do solo, em um cenário de níveis deficientes de Ca e Mg e redução da disponibilidade de nutrientes, como nitrogênio, potássio, fósforo e enxofre, afetando seu desenvolvimento radicular e, conseqüentemente, a absorção de água e nutrientes pela planta (Ciotta et al., 2004; Rodrighero et al., 2015).

A acidez do solo pode ser classificada em acidez ativa, acidez trocável e acidez potencial. A primeira refere-se ao hidrogênio que está dissociada na solução do solo, existindo na forma de íons  $H_3O^+$  ou simplificadaamente  $H^+$ , que é expressa por meio do pH (Lopes, 1991). Já a segunda, refere-se, principalmente, aos íons  $Al^{3+}$  trocáveis no complexo de troca do solo e a uma pequena parcela de  $H^+$  trocável, ou seja, retido por meio de forças eletrostáticas. Por fim, a acidez potencial corresponde à acidez trocável, acrescida do total de  $H^+$  covalente dissociados da superfície do colóide até determinado valor de pH, por exemplo pH 7,0.

## **2.2 Correção da acidez do solo**

A correção da acidez do solo ou calagem exerce influência na soma de bases (SB), resultando no aumento da disponibilidade de nutrientes e na ampliação do complexo de troca para as plantas, além de contribuir para o valor da CTC efetiva (Ronquin, 2010). A calagem também promove a saturação do complexo de troca com  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , elevando o pH a um nível que torna o alumínio praticamente indisponível para as culturas (Ronquin, 2010). A correção de acidez do solo pode ser feita com calcário agrícola, sendo esse o tipo de insumo mais usado para tal finalidade. Os calcários agrícolas são rochas ricas em carbonatos de cálcio e magnésio ( $CaCO_3$  e  $MgCO_3$ ), com grau de moagem compatível à exigência da legislação nacional para garantir sua reação no solo. A origem geológica das rochas pode ser metamórfica ou sedimentar, e os teores relativos de  $CaCO_3$  e  $MgCO_3$  são variáveis.

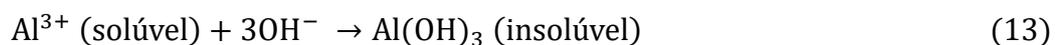
O cálculo da dose necessária de calcário para a correção da acidez pode ser feito com base no valor desejado de saturação de bases (V%) e, para isso, são utilizados os teores trocáveis de  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ,  $H+Al$  e saturação por bases (V%) (Quaggio, 1983).

O calcário, segundo Malavolta (1984), quando aplicado ao solo, origina os íons  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $HCO_3^-$  por meio de solubilização e dissociação. O íon bicarbonato ( $HCO_3^-$

) reage com a água, gerando íons hidroxila (OH<sup>-</sup>). Portanto, é necessário que o solo esteja úmido para que ocorra a solubilização do calcário (equações 9 e 10).



Na etapa de neutralização, as bases bicarbonato e OH<sup>-</sup> reagem com o H<sup>+</sup>, gerando água e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (equações 11 e 12). Parte dos íons hidroxila também reage com o alumínio tóxico no solo (Al<sup>3+</sup>), resultando na formação de composto insolúvel, o Al(OH)<sub>3</sub>, que precipita (equação 13).



A correção da acidez desbloqueia sítios de carga anteriormente ocupados por H<sup>+</sup> e, principalmente, Al<sup>3+</sup>, que são então substituídos por Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Portanto, a neutralização do Al<sup>3+</sup> resulta no aumento da saturação por bases (V%) e, à medida que parte do H<sup>+</sup> adsorvido é neutralizado, ocorre uma elevação do pH do solo.

De modo geral, nos referimos à correção da acidez do solo como a prática que eleva o pH do solo, incrementa a saturação por bases e reduz ou elimina a forma tóxica de alumínio na solução do solo. Com o pH (CaCl<sub>2</sub>) na faixa ideal para uma infinidade de culturas, ou seja, entre 5,5 e 6,5, não há alumínio tóxico (Al<sup>3+</sup>) na solução do solo, estando este precipitado na forma de Al(OH)<sub>3</sub> (Raij, 2011).

A diminuição da acidez e a elevação do pH permite a ampliação da capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (V%) em níveis adequados para a cultura, melhorando a disponibilidade dos nutrientes, água e da atividade de microrganismos (Raij, 2011; Oliveira et al., 2015).

Solos de ambiente tropical, muito intemperizados e com predomínio de mineral 1:1 e óxido e hidróxidos de Fe e Al na fração argila, possuem a CTC dependente do pH, devido à dissociação do hidrogênio do complexo coloidal. Assim, A CTC varia muito pouco entre pH 4 e 5, devido a maior presença de H<sup>+</sup>, e tende a aumentar à medida que se eleva o pH a 7 (Kinjo, 1967).

Além do mais, a correção da acidez do solo com calcário é importante, não só no momento ou ano de aplicação, mas também nos cultivos sucessivos, por conta do seu efeito residual. Aplicações de calcário são normalmente feitas a cada três ou quatro anos, embora novos procedimentos tenham sido desenvolvidos por conta do plantio direto, em que não há revolvimento do solo, e a acidez deve ser monitorada em camadas mais superficiais (Caires et al., 2005). De forma geral, recomenda-se a aplicação do calcário pelos menos três meses antes da implantação da cultura (Alcarde & Rodella, 2003; Souza et al., 2007), mas essa prática pode ser feita em qualquer época do ano, ficando o momento muito em função do sistema de produção, da janela de cultivo, disponibilidade de mão-de-obra, entre outros.

Entretanto, é necessário que o corretivo da acidez seja de qualidade e seus atributos químicos conhecidos, para que possam ocorrer as reações e transformações do pH e do alumínio em faixas ideais para as plantas (Kotowski, 2019).

### **2.3 Legislação e características dos calcários**

O corretivo de acidez do solo é entendido na Instrução Normativa (IN) SDA Nº 35, de 4 de julho de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) como um “produto que promove a correção da acidez do solo, além de fornecer cálcio, magnésio ou ambos” (BRASIL, 2006). Na IN Nº35, são detalhadas as especificações mínimas das seguintes características: poder de neutralização (PN); soma dos óxidos (%CaO + %MgO); reatividade (RE) e Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT).

Os teores de Ca e Mg são determinantes para se identificar um corretivo de acidez. Caso sejam encontrados em concentrações muito baixas ou ausentes, esse material não é considerado corretivo de solo, com os teores sendo expressos nas formas de óxidos de cálcio e óxidos de magnésio. De acordo com a legislação vigente, os teores mínimos da soma da % CaO + % MgO é de 38% para o calcário agrícola,

43% para o calcário calcinado agrícola, 50% para a cal hidratada agrícola, 68% para a cal virgem agrícola e 38% para outros corretivos de acidez (BRASIL, 2006)

O poder de neutralização (PN), expresso pela quantidade encontrada de  $\text{CaCO}_3$  no corretivo, deve ser entendido como o potencial químico para a neutralização da acidez do solo, sendo importante para se ter uma ideia da pureza do material, o que se aproxima de uma qualidade química do corretivo, fundamental para a determinação da máxima qualidade potencial do corretivo do solo (Kotowski, 2019). Segundo a legislação vigente, o PN mínimo do calcário agrícola deve ser 67%, do calcário calcinado 80%, cal hidratada 94%, cal virgem 125% e demais outros corretivos de acidez, 67% (BRASIL, 2006).

A granulometria, ou seja, as especificações físicas mínimas definidas pelo MAPA na Instrução Normativa SDA Nº 35, de 4 de julho de 2006, determinam que os corretivos de acidez deverão passar 100% em peneira de 2 milímetros, 70% em peneira 0,84 milímetros e 50% em 0,3 milímetros (BRASIL, 2006). Segundo a IN, a distribuição entre as frações granulométricas desempenha papel fundamental na RE do calcário, visto que há uma relação inversa entre a dimensão da partícula de calcário (ou classes de granulometria) e o tempo de reação, por conta da baixa solubilidade de carbonatos de cálcio e magnésio (Pereira, 2018).

A legislação nacional trata a RE como resultado exclusivo da distribuição das partículas do corretivo entre as classes granulométricas anteriormente citadas (BRASIL, 2006), embora se saiba que sua reatividade ou reação no solo depende de vários fatores, além da granulometria do calcário, como da natureza química e geológica da rocha, visto que calcários de origem sedimentar são mais reativos que os de origem metamórfica de estrutura cristalina (Alvarez & Ribeiro, 1999). Dessa forma, calcários podem exibir granulometrias diferentes e reatividades semelhantes, impactando na recomendação de dose e no efeito residual. O efeito residual é antagônico a reatividade, visto que quanto mais rápida for a ação do corretivo, menor será a duração da calagem (Primavesi & Primavesi, 2004).

A moagem, que determina a granulometria do produto comercial, é um processo de alto consumo energético, crítico na determinação das características do produto para aplicação (RE, PRNT, deriva de partículas na aplicação, efeito residual, entre outros) e também com grande impacto na escala de produção e valor de venda do corretivo (Wellenkamp, 1999; Sinton, 2006; Palaniandy et al., 2007).

Quanto à origem geológica dos calcários, podem ser sedimentares ou metamórficos, com teores variáveis de carbonatos, cálcio, magnésio e impurezas.

Calcários de origem sedimentar ocorrem em função do intemperismo, em que há um desgaste natural da rocha, em sua maioria calcita e dolomita (Sampaio & Almeida, 2005). Esses sedimentos são levados pela água ou vento para depressões, chamadas de bacias sedimentares, onde são depositados. Assim, e juntamente com a deposição de materiais de origem biogênica e até da precipitação química de minerais, eles se acumulam nessas bacias e se consolidam, tendo relação genética direta com esses organismos e minerais (Carneiro et al., 2009). Os calcários sedimentares possuem elevada friabilidade, ou seja, os torrões do material podem ser facilmente desagregados, com grãos não-imbricados apresentando poros, além de terem uma estrutura menos cristalina, quando comparada com os metamórficos (Kurihara et al., 1999; Álvarez & Ribeiro, 1999; Carneiro et al., 2009).

Os calcários de origem metamórfica também são rochas originadas de outros tipos de rochas, principalmente por calcita e dolomita. Então, devido as várias condições na Terra (pressão e altas temperaturas), a rocha existente foi transformada em um novo tipo de rocha (metamórfica), havendo uma recristalização dela e obtendo um aspecto mais foliado ou maciço, com grãos imbricados ou firmemente justapostos. (Sampaio & Almeida, 2008). As condições necessárias para formar uma rocha metamórfica são muito específicas. A rocha existente deve ser exposta a alto calor, alta pressão ou a um fluido quente rico em minerais (Carneiro et al., 2009). Essas condições de formação da rocha são geralmente encontradas nas profundezas da crosta terrestre.

Em função da origem geológica das rochas é plausível imaginar que rochas metamórficas têm maior grau de cristalinidade e são menos solúveis em comparação com as rochas sedimentares, mas podem ser usadas para o mesmo fim agronômico (Gallo & Catani, 1954; Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 2014).

Em trabalhos de Soratto & Crusciol (2014) e Soratto et al. (2019), os autores relatam que calcários sedimentares têm maior disponibilidade de Ca e Mg pelos seus percentuais de CaO, enquanto que os metamórficos são mais relacionados à granulometria do material, ou seja, necessitam de serem mais finos para que ocorra uma maior liberação dos elementos mencionados, além de sua solubilidade.

A proporção relativa entre carbonatos de Ca e Mg também parece determinar, em alguma extensão, a solubilidade e a reatividade do corretivo no solo. Em trabalhos de Gallo (1954), Gallo & Catani (1954) e Jones & Mallorino (2018) é possível determinar que calcários dolomíticos são menos solúveis que calcíticos, de igual granulometria, em que essa proporção tem uma relação inversa, ou seja, o aumento do teor do magnésio mostra uma diminuição de solubilidade.

O grau de finura também influencia na solubilidade e reação, principalmente para calcários metamórficos, visto que eles necessitam de serem mais finos, conforme mencionado acima. Contudo, para materiais de origem sedimentar, isso não se aplica da mesma forma, uma vez que em trabalhos de Soratto et al. (2019), os autores relatam que a granulometria fina ou grossa desta origem apresentou a mesma capacidade de correção do solo, além de ser superior aos metamórficos, mesmo com partículas mais grosseiras.

Todas essas diferenças não são consideradas pela legislação atual de corretivos de acidez no Brasil, em que se pode prever que elas incorrem em uma avaliação incompleta da reatividade e solubilidade dos calcários comerciais.

O calcário calcítico, cuja composição básica é a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), é amplamente encontrado em todos os continentes, extraídos de pedreiras, contendo em sua composição menos de 5% de MgO e de 45% a 55% de CaO, sendo de longe a rocha carbonatada mais comum (Barbosa, 2014; Sampaio & Almeida, 2008; Primavesi & Primavesi, 2004).

O calcário magnesiano, componente principal em construções históricas, tem a mesma origem que o calcário dolomita, porém com teores menores de MgO, entre 5% a 12%, e de CaO, de 40% a 42% (Primavesi & Primavesi, 2004; Walker et al., 2012).

E, finalmente, a dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) tem como origem a substituição do Ca pelo Mg no calcário calcítico, proveniente de águas com elevados teores de sais de magnésio, ou seja, pela teoria da substituição dos metais. Em relação ao seu teor de MgO e CaO, o calcário dolomita é composto por mais de 12% de MgO e de 25% a 35% de CaO (Sampaio & Almeida, 2008).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

A estratégia de pesquisa envolveu as seguintes etapas: a viabilização e caracterização de diferentes calcários em termos de origem geológica (metamórfico e sedimentar), teores de CaO e MgO e reatividade; a determinação da solubilidade em solução ácido acético; a realização de experimento de incubação para determinação da reação dos corretivos após a aplicação no solo; a discussão dos resultados de reação e solubilidade, relacionando com as características dos calcários, além da granulometria das partículas; e a proposição de método complementar para previsão da reação dos calcários.

#### 3.1 Calcários utilizados

A pesquisa utilizou 10 calcários comerciais de diferentes origens (sedimentar e metamórfico), com variações na reatividade e composição química. (Tabela 1).

**Tabela 1.** Materiais comerciais, com sua respectiva origem e localidade.

Tratamentos	Origem geológica	Região de ocorrência	Granulometria
M1	Metamórfico	Itaguá/SP	Comercial
M2	Metamórfico	Itapeva/SP	Comercial
M3	Metamórfico	Avaré/SP	Comercial
M4	Metamórfico	Itaú de Minas/MG	Comercial
M5	Metamórfico	Guapiara/SP	Comercial
M6	Metamórfico	Castro/PR	Comercial
S1	Sedimentar	Itaguá/SP	Comercial
S2	Sedimentar	Saltinho/SP	Comercial
S3	Sedimentar	Arcos/MG	Comercial
S4	Sedimentar	Contagem/MG	Comercial

A partir do calcário metamórfico M3 e sedimentar S2 (Tabela 1) foram construídos calcários com granulometrias não comerciais, mais grosseiros ou mais finos. Essa construção foi feita priorizando cada uma das frações retidas nas peneiras 10, 20 e 50 da ABNT, e a passante na peneira 50 da ABNT (Tabela 2).

**Tabela 2.** Calcários construídos priorizando-se as frações retidas nas peneiras 10, 20, e 50 da ABNT, e passante na peneira 50 (fundo).

Tratamentos	Origem geológica	Região de ocorrência	Granulometria priorizada
CM <sub>10</sub>	Metamórfico	Avaré/SP	p. 10
CM <sub>20</sub>	Metamórfico	Avaré/SP	p. 20
CM <sub>50</sub>	Metamórfico	Avaré/SP	p. 50
CM <sub>fundo</sub>	Metamórfico	Avaré/SP	Fundo
CS <sub>10</sub>	Sedimentar	Saltinho/SP	p. 10
CS <sub>20</sub>	Sedimentar	Saltinho/SP	p. 20
CS <sub>50</sub>	Sedimentar	Saltinho/SP	p. 50
CS <sub>fundo</sub>	Sedimentar	Saltinho/SP	Fundo

Todos os materiais foram secos a 105°C em estufa (Figura 1) até massa constante, homogêneos e depois separados em três subamostras para caracterização química, de acordo com os parâmetros recomendados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016) - %CaO, %MgO, PRNT, PN, granulometria e reatividade das partículas (RE). Os resultados das análises constam nas tabelas 3, 4, 5 e 6.



**Figura 1.** Materiais em placas de petri, evidenciando diferentes granulometrias e cores.

**Tabela 3.** Atributos químicos analisados nos calcários comerciais.

Nº	CaO	MgO	%	
			PN	PRNT
M1	28,1	22	112,9	89,5
M2	27,5	20,7	105,1	69,8
M3	27,2	20,9	104,6	95,1
M4	41,6	7,3	104,8	102,2
M5	33,2	19,8	109,7	95,8
M6	27,6	21,9	102,6	85
S1	36,1	3,9	86,7	75,2
S2	23,2	18,2	90,4	69,4
S3	42,0	5,8	104,3	89,1
S4	48,6	2	101,9	85,5

**Tabela 4.** Granulometria, reatividade e teor de sílica + insolúveis nos calcários comerciais.

Nº	p. 10	p. 20	p. 50	Fundo	RE	Síl. + ins.
M1	0,2	8,4	34,6	56,8	79,3	5,5
M2	1,8	21,5	36,6	40,1	66,4	8,9
M3	1,0	7,1	6,1	85,9	90,9	7
M4	0,0	0,1	6,2	93,8	97,5	3,8
M5	0,0	2,5	26,5	71	87,4	3
M6	0,0	12,1	18,7	69,2	82,9	7
S1	0,1	4,7	23,5	71,7	86,8	23,1
S2	1,4	14,3	26,0	58,3	76,8	18,7
S3	0,3	7,9	20	71,9	85,4	4,8
S4	0,4	8,4	22,3	68,6	83,9	1,5

**Tabela 5.** Atributos químicos analisados nos calcários construídos em função da priorização de frações granulométricas retidas nas peneiras 10, 20 e 50 da ABNT, e passante na peneira 50 (fundo).

Nº	Granulometria	CaO	MgO	PN		PRNT
				%		
CM <sub>10</sub>	p. 10	26,7	22,1	108,7	13	
CM <sub>20</sub>	p. 20	26,4	22	108,5	28,6	
CM <sub>50</sub>	p. 50	26,2	22,1	107,6	72,2	
CM <sub>fundo</sub>	Fundo	25,8	20,9	102,3	101,9	
CS <sub>10</sub>	p. 10	20,4	18,5	87,9	17,1	
CS <sub>20</sub>	p. 20	20,1	17,9	85,8	26	
CS <sub>50</sub>	p. 50	20,6	18,4	90,5	57	
CS <sub>fundo</sub>	Fundo	21,9	18,1	86	86	

**Tabela 6.** Granulometria, reatividade e teor de sílica e insolúveis nos calcários construídos em função da priorização de frações granulométricas retidas nas peneiras 10, 20 e 50 da ABNT, e passante na peneira 50 (fundo).

Nº	p. 10	p. 20	p. 50	Fundo	RE	Síl. + ins.
						%
CM <sub>10</sub>	49,3	48,3	0,3	2,1	11,9	2,5
CM <sub>20</sub>	0,2	85,2	13,1	1,5	26,4	4
CM <sub>50</sub>	0,0	1	80	18,9	67,2	5,2
CM <sub>fundo</sub>	0,0	0,4	0,2	99,4	99,6	7,1
CS <sub>10</sub>	33,9	58,2	0,2	7,7	19,5	21,2
CS <sub>20</sub>	0,0	76,5	21,2	2,3	30,3	22
CS <sub>50</sub>	0,0	0,1	92,2	7,6	63	19,2
CS <sub>fundo</sub>	0,0	0,0	0,0	100	100	18,6

### 3.2 Solo usado

O solo utilizado na incubação com os calcários e foi proveniente de talhão pertencente ao campo experimental da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna-SP, sem registro de realização de calagem nos últimos cinco anos, e classificado como Latossolos Vermelho distrófico. O solo foi coletado da camada 20-40 cm, ou seja, de camada subsuperficial, com o intuito de reduzir o risco da existência de partículas residuais de calcário. A opção por esse solo também se justifica pela acidez moderada, com menor risco de mascarar resultados de solubilização e reação dos diferentes calcários e frações granulométricas, comparativamente a um solo de elevada acidez.

O solo coletado foi seco ao ar e peneirado em peneira com malha de 2 mm. Posteriormente, foram separadas três subamostras para caracterização física e química para fins de fertilidade do solo (Tabela 7)

**Tabela 7.** Granulometria e atributos químicos para fins de fertilidade do solo usado no experimento.

pH (CaCl <sub>2</sub> )	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	SB	CTC	V	m	Areia	Silte	Argila
	mg dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>						%		g/kg		
4,3	5,2	167	1,2	0,8	0,2	3,1	2,4	5,5	43,8	5,8	769	111	120

Metodologia Embrapa para análise de solo (Teixeira et al., 2017).

A capacidade de retenção de água do solo após o preparo foi igual a 480 g kg<sup>-1</sup>. Essa capacidade de retenção de água foi determinada usando funil com papel filtro e diferentes massas de solo seco (15, 30, 45 e 60 g), em que um excesso de água deionizada foi adicionada (100 mL) e medido o volume drenado. A diferença entre o volume dispensado na amostra e o volume drenado corresponde à retenção de água.

### 3.3 Avaliação da reação dos calcários

A avaliação da reação dos calcários foi analisada por meio de experimento de incubação, conduzido sob condições controladas de temperatura e umidade, entre os

meses de maio e agosto de 2023. A temperatura média foi mantida a  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  e a umidade ajustada a 80% da capacidade de retenção de água do solo, de forma a não limitar a reação dos materiais aplicados. Acerca do delineamento experimental, este foi inteiramente ao acaso, com quatro repetições.

Potes de plástico com 250 mL de volume (9,2 cm de diâmetro x 5,7 cm de altura) e com tampa foram usados para acondicionar 150 g de solo e receber os materiais para a correção da acidez, além do tratamento controle (somente solo). Nos potes foram feitos quatro furos laterais, próximos à borda, para permitir trocas de gases com o ambiente.

Cada calcário e fração granulométrica foram aplicados ao solo em dose equivalente a  $1 \text{ g kg}^{-1}$ . O material foi homogeneizado com o solo e ajustada a umidade para 80% da capacidade de retenção de água do solo (Figura 2). Semanalmente, até o final da incubação com 120 dias, a umidade foi conferida por meio de pesagem dos potes e realizados os ajustes de umidade. Também foi realizado rodízio dos lotes de potes entre as prateleiras na sala de incubação, de forma a reduzir o efeito da variação do ambiente.



**Figura 2.** Disposição do experimento de incubação em laboratório.

Avaliações foram realizadas aos 15, 30, 60, 90 e 120 dias, desmontando-se lotes dos tratamentos e repetições. Ao final de cada tempo, os respectivos potes foram secos a  $40^\circ\text{C}$  em estufa até massa constante (Figura 3).



**Figura 3.** Amostras de solo incubadas com calcário colocadas para secar em estufa a 40°C, em cada tempo de avaliação.

A reação dos materiais no solo foi avaliada por meio dos teores trocáveis de Ca e Mg, descontando-se o controle, em abordagem adaptada de Soratto & Crusciol (2008), sendo que estes autores utilizaram, além dos teores trocáveis, os teores não trocáveis de Ca e Mg. Na presente pesquisa a opção foi utilizar somente os teores trocáveis em função do número de tratamentos, não sendo necessária a extração a partir de toda a massa de solo incubada, o que viabilizou operacionalmente a avaliação nas proporções da pesquisa.

A extração do Ca e do Mg foi realizada a cada tempo de avaliação, em que se pesou 5 g em balança analítica digital, sendo colocados para dentro de Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se, em seguida, 50 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cloreto de amônio) a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com auxílio de pipeta automática. Essa mistura foi agitada por 15 minutos a 200 rpm em mesa agitadora e filtrada com papel-filtro faixa azul, sendo o filtrado acondicionado em tubo Falcon para posterior análise da fração trocável de Ca e Mg em espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente – ICP-OES (Figura 4).



**Figura 4.** Etapas para a extração de cálcio e magnésio trocáveis visando a avaliação da reação de calcários no solo: pesagem do solo para dentro de Erlenmeyer (A), adição de solução extratora de cloreto de amônio (B), agitação por 15 min a cerca de 200 rpm (C), filtração do extrato (D), e amostras de extrato acondicionados em tubos até o momento da análise (E).

Importante citar, também, que na extração foram utilizadas três amostras em “branco” e duas amostras de solo IAC 604 e IAC 601. Nos brancos, todo o processo foi realizado, mas somente com a solução (sem o solo), para avaliação da presença

de contaminação e/ou interferência nos resultados, sendo eles descontados no resultado final. As amostras IAC seguiram o procedimento normal, e serviram para calibração do ICP e conferência dos dados, visto que os resultados já são conhecidos via ensaio de proficiência (Instituto Agronômico, 2022).

Para cada corretivo avaliado foi calculada a quantidade em equivalente de carbonato de cálcio - Eq.CaCO<sub>3</sub> - adicionada em cada tratamento, e isso foi feito considerando-se os teores médios de CaO e MgO da caracterização dos materiais (Tabelas 4 e 6) e os fatores da Tabela 8.

**Tabela 8.** Equivalente em carbonato de cálcio (Eq.CaCO<sub>3</sub>) dos diferentes constituintes neutralizantes dos corretivos de acidez.

Fórmula	Eq. CaCO <sub>3</sub>
CaCO <sub>3</sub>	1,00
MgCO <sub>3</sub>	1,19
CaO	1,79
MgO	2,48

Adaptado de Alcarde & Rodella (1996)

A reação dos corretivos no solo foi obtida por meio dos teores trocáveis de Ca e Mg, descontando-se os valores do solo controle (sem corretivo). Esses teores foram convertidos em CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>, usando-se relações estequiométricas, e os valores convertidos para mg de Eq.CaCO<sub>3</sub> por quilograma de amostra. A taxa de reação, em percentual, foi calculada considerando-se o Eq.CaCO<sub>3</sub> que reagiu em relação ao total adicionado.

É importante esclarecer que o valor de reação dos calcários determinado da forma descrita pode ser entendido como a reação real do material no solo, enquanto sua reatividade com base na distribuição granulométrica de partículas é uma estimativa dessa reação.

Para todos os tempos de avaliação também foram quantificados o pH em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> com relação solo solução de 1:2,5; teores de K extraído com solução Mehlich-1; Ca e Mg extraídos com KCl; e H+Al extraído com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 (Teixeira et al., 2017).

O tratamento estatístico dos dados foi feito por meio de análise de variância – ANOVA – considerando-se para os calcários comerciais o delineamento inteiramente ao acaso, em esquema fatorial 10 x 6, sendo 10 materiais corretivos e 6 tempos de avaliação. No caso dos calcários construídos foram consideradas as origens (2), frações priorizadas (4) e os tempos inicial e 90 dias (2), também no delineamento inteiramente ao acaso e esquema fatorial 2 x 4 x 2. Após a ANOVA foi usado teste Scott-Knott 5% para comparação entre médias para os fatores qualitativos e regressão para o tempo no caso dos corretivos comerciais. Para a análise de regressão foram testados os modelos linear ( $y = ax+b$ ) e exponencial ( $y = 1 - e^{-k \cdot x}$ ).

### 3.4 Solubilidades dos calcários

A solubilidade dos calcários foi determinada usando método apresentado por Gallo (1954) e Gallo e Catani (1954), fundamentado na extração e quantificação de Ca e Mg em solução de ácido acético 1%, na proporção de 1: 200. Para tanto, foram pesados 1,25 g de calcário para dentro de Erlenmeyer de 500 mL, que recebeu, em seguida, 250 mL da solução de ácido acético. O conjunto foi colocado em mesa agitadora por 30 minutos a 30- 40 rpm. Em seguida, o conteúdo de cada Erlenmeyer foi filtrado com papel-filtro faixa azul. Do filtrado, tomou-se uma alíquota de 5 mL e completou-se (50 mL) com água destilada ultra pura, em tubo Falcon. Os teores de Ca e Mg foram determinados em seguida usando-se ICP-OES (figura 5).



**Figura 5.** Etapas de pesagem (A) e filtração (B) no método para determinação da solubilidade de corretivos de acidez usando-se solução de ácido acético 1%.

Os resultados foram tratados de forma semelhante à extração para determinação dos teores de CaO e MgO de corretivos, conforme método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016). Nesse procedimento, os teores de Ca e Mg extraídos são convertidos em CaO e MgO, respectivamente. No caso da presente pesquisa, os valores de CaO e MgO foram em seguida transformados em Eq.CaCO<sub>3</sub>, usando-se os fatores da Tabela 9.

Os resultados foram submetidos à ANOVA e, posteriormente, ao teste de Scott-Knott 5% para comparação entre médias.

### **3.5 Identificação de atributos relacionados a reação dos calcários e proposta de método complementar para estimativa dessa reação**

Todos os atributos de caracterização dos calcários comerciais, incluindo a solubilidade em ácido acético, e os resultados de reação máxima obtidos pelas equações de regressão no tempo foram usados em análise multivariada por componentes principais. Essa análise foi utilizada para explicar a variância total em relação aos atributos considerados e, principalmente, identificar quais dos atributos são mais relacionados com a reação dos corretivos no solo, além das classes granulométricas.

A partir desses resultados foram realizadas tentativas para obtenção de modelo de regressão múltipla visando a estimativa da reação dos calcários a partir da reatividade (RE) e de atributos complementares, como teores de CaO e MgO, e a solubilidade em ácido acético. O modelo mais simples e eficiente para essa estimativa foi, em seguida, testado para os calcários construídos, de forma a poder sugerir método complementar para melhorar a estimativa da reação de corretivos após aplicação no solo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Reações dos corretivos comerciais após aplicação no solo

De modo geral, a reação dos calcários comerciais de origem sedimentar foi superior à reação observada para os calcários metamórficos (Tabela 9).

**Tabela 9.** Percentual de reação dos calcários comerciais no tempo até 120 dias.

Corretivos de acidez	Tempo (dias)				
	15	30	60	90	120
			%		
M1	70,3c	69,7a	51,7a	64,2a	95,9b
M2	54,6c	62,0a	48,3a	61,7a	74,3a
M3	49,7b	83,0b	51,7a	68,2a	76,9a
M4	70,7c	94,6b	108,8d	103,3c	75,4a
M5	55,2c	67,9a	77,8b	72,6a	70,6a
M6	33,9a	57,4a	85,3c	72,4a	74,8a
S1	65,1c	107,6c	68,3b	84,4b	119,8c
S2	60,3c	85,8b	62,0b	80,0b	84,4b
S3	59,6c	84,4b	74,1b	87,0b	72,1a
S4	59,4c	71,6a	105,2d	96,2c	85,8b

(1) Médias seguidas de mesma letra em cada coluna (para cada tempo) indicam não haver diferenças entre os corretivos de acidez pelo teste Scott-Knott 5%.

Aos 15 dias os percentuais de reação estiveram acima de 33,9%, com valores máximos entre 54,6 e 70,7%. Todos os calcários sedimentares e quatro dos seis metamórficos aparecem no grupo de maior reação.

No primeiro mês, cinco calcários evidenciaram percentuais de reação superiores a 80%, sendo três de origem sedimentar, nos quais S1 apresentou a maior reação. Aos 60 dias de incubação, os calcários M4 e S4 exibiram maiores valores de reação no solo, mantendo-se no topo também aos 90 dias. É importante destacar que o calcário M4 é uma mistura de rochas de origem metamórfica e sedimentar, mas com predominância de metamórfica, que em conjunto com seu PRNT (o mais alto dentre os produtos comerciais), seus altos valores de %CaO e baixos de MgO, possivelmente explicam seu destaque dentre os metamórficos. Após 90 dias de incubação, em

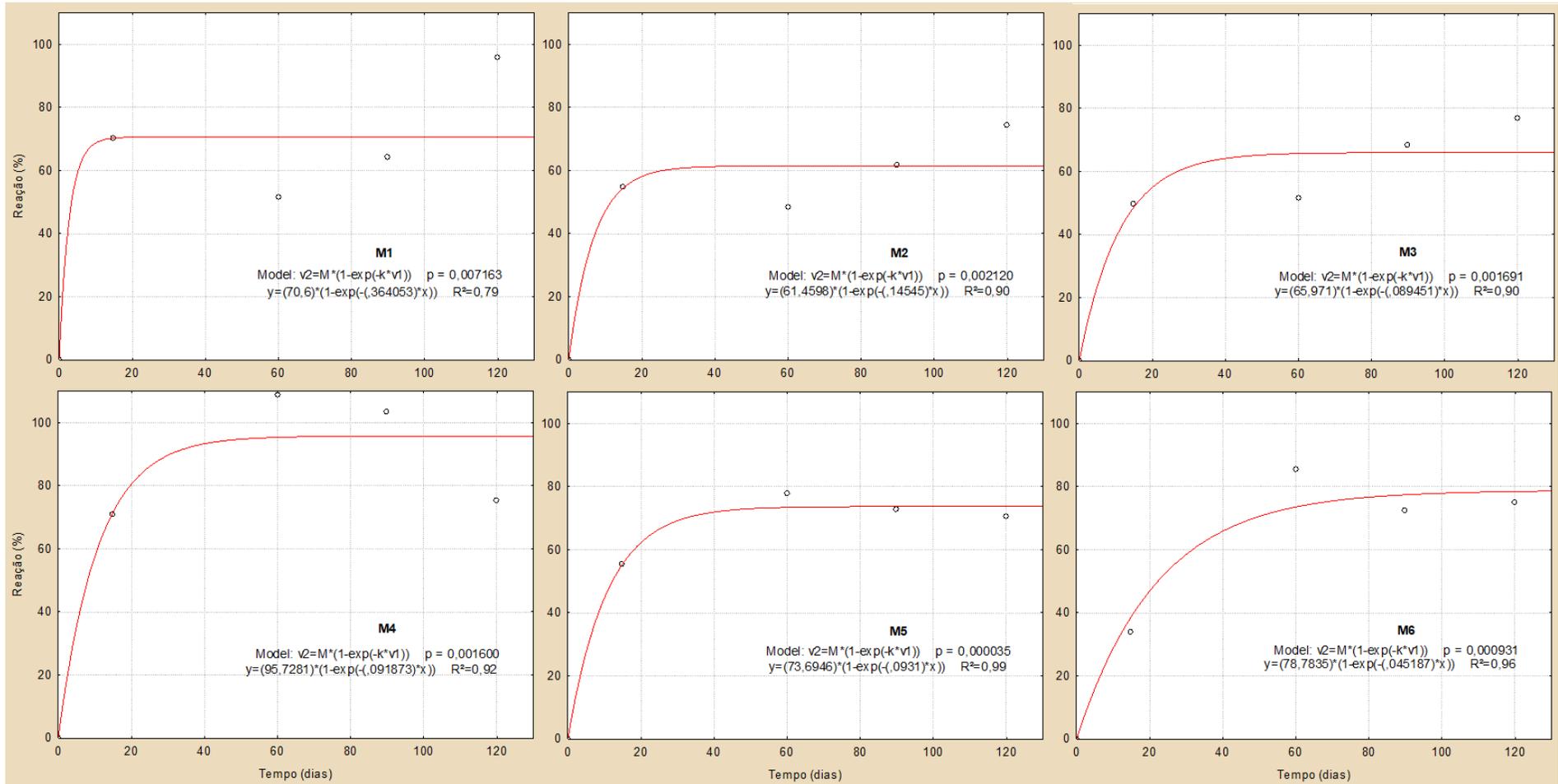
média, os calcários sedimentares apresentaram reação 19% superior ao verificado para os metamórficos, excluindo-se o M4 pelos motivos já mencionados.

Aos 120 dias de incubação, o corretivo com maior percentual de reação foi o S1. Com reação intermediária apareceram três materiais, os calcários S4, S2 e M1. Importante ressaltar que, dentre os seis calcários que tiveram menor reação, cinco são de origem metamórfica.

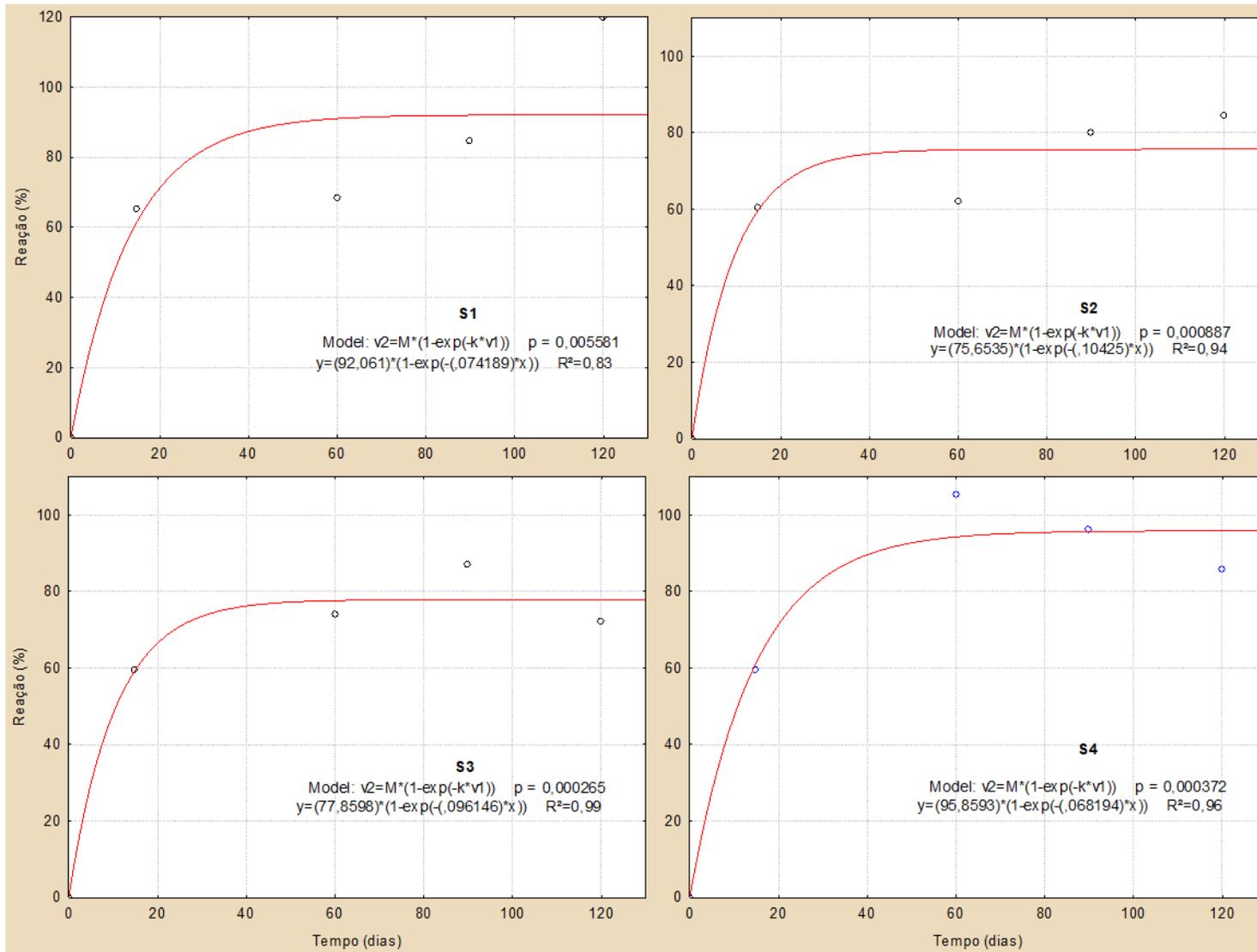
De modo geral, esses dados indicam que os corretivos sedimentares reagem mais rapidamente no solo, desde o primeiro mês até os 120 dias. É importante observar que os calcários sedimentares, mesmo com valores de RE por vezes inferiores a alguns metamórficos, como é o caso do S2, de RE igual a 76,8, exibem maior reação. Esses resultados corroboram o trabalho de Carvalho et al. (2023), em que os autores relatam que calcários sedimentares com PRNT menor, reagem igualmente aos de origem metamórfica com valores superiores de PRNT, relacionados à granulometria mais fina.

Valores de reação dos materiais acima de 100% são explicados devido ao desenho experimental, que não utiliza as mesmas parcelas para avaliação no tempo, cálculo do Ca e Mg provenientes da reação do corretivo, em que há desconto do Ca e Mg do solo controle, e variabilidade na amostragem.

O ajuste ao modelo de cinética química reduz os erros casualizados e distribuídos diferencialmente nos tempos de avaliação, gerando robustez ao valor da reação (parâmetro E da equação 1). A cinética química de reação e os parâmetros ajustados para os calcários comerciais para o tempo são mostrados nas Figuras 6 e 7.



**Figura 6.** Reação dos calcários metamórficos no solo em função do tempo, até 120 dias, e ajuste a modelos matemáticos.



**Figura 7.** Reação dos calcários sedimentares no solo em função do tempo, até 120 dias, e ajuste a modelos matemáticos.

É importante salientar que o valor de estabilização da reação do corretivo obtido na equação de cinética representa a reatividade real do material no solo. Nesse sentido, observa-se que três calcários sedimentares estiveram dentre os quatro primeiros com maior reação após aplicação no solo (Figuras 6 e 7).

De modo geral, pode-se observar melhorias nos atributos de fertilidade do solo relacionados a correção da acidez, com aumento do pH, disponibilidade de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e V%, além de redução nos valores de acidez potencial (Tabela 10).

**Tabela 10.** Atributos químicos de fertilidade do solo, relacionados com a acidez, após 90 dias de incubação dos calcários.

<b>Corretivos</b>					
<b>de acidez</b>	<b>pH<sub>(CaCl2)</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>H + Al</b>	<b>V%</b>
			(cmolc/dm <sup>3</sup> )		%
M1	5,5c	1,5b	1,4e	2,6b	53,4b
M2	5,3b	1,4b	1,2d	2,7b	50,2b
M3	5,4b	1,5b	1,4e	2,5b	54,4b
M4	5,5c	2,2d	0,8c	2,6b	55,1b
M5	5,6c	1,7c	1,2d	2,0a	59,8c
M6	5,4b	1,5b	1,3e	2,0a	60,0c
S1	5,3b	2,1d	0,6b	2,5b	52,5b
S2	5,3b	1,5b	1,3e	2,9b	49,8b
S3	5,5c	2,2d	0,7c	2,2a	58,0c
S4	5,5c	2,3d	0,5a	1,8a	61,7c
Controle	4,3a	0,8a	0,5a	4,0c	26,1a

(1) Médias seguidas de mesma letra minúscula em cada coluna (para cada tempo) indicam não haver diferenças entre os tratamentos pelo teste Scott-Knott 5%.

Aos 90 dias todos os solos que receberam calcário apresentaram pH superior ao valor do controle, evidenciando a correção da acidez em alguma extensão. Os valores de pH para os tratamentos com calcário aos 90 dias variaram entre 5,3 e 5,6, em que as origens não se diferenciaram.

Os resultados de pH do solo não evidenciaram de forma clara diferenças entre os calcários quanto à origem, diferentemente do observado por Soratto et al. (2019). Esses autores utilizaram calcários de diferentes origens contendo os mesmos valores de neutralização, em  $\text{CaCO}_3$  equivalente, e verificaram que os tratamentos com calcário sedimentar aumentaram de forma mais eficiente o pH em latossolos argilosos e arenosos, nos primeiros seis e quatro meses de incubação, respectivamente. Somente aos 240 e 180 dias, respectivamente para cada solo, houve equivalência nos valores de pH, entre os tratamentos com calcários sedimentares e metamórficos, o que evidenciou reação mais lenta desses últimos.

Todos os materiais avaliados disponibilizaram cálcio e magnésio, elevando os teores, principalmente, após 90 dias de incubação. Os maiores teores de cálcio foram encontrados para M4, S1, S3 e S4, ou seja, para três calcários sedimentares e um de origem mista, composta pela mistura de rochas sedimentares e metamórficas. Os três calcários sedimentares apresentam maior teor de CaO, comparativamente ao S2, que também é um calcário sedimentar, porém com maior teor relativo de MgO.

Importante observar que M4, mesmo com maior concentração de CaO, maiores valores de PN e PRNT, apresentou semelhante disponibilização de cálcio na comparação com os três calcários sedimentares. Parte desse fato pode ser explicado em função da relação Ca/Mg do corretivo, na qual o aumento do magnésio reduz a solubilidade do corretivo, além de sua origem, visto que os calcários sedimentares, mesmo com partículas mais grosseiras, têm maior facilidade em desagregar suas partículas durante a sua incorporação e reação no solo (Kurihara et al., 1999).

Em comparação com os outros corretivos metamórficos, M4 disponibilizou mais Ca, o que pode ser atribuído a alta relação Ca/Mg e a sua granulometria mais fina. De acordo com Soratto & Crusciol (2014), a granulometria é mais determinante na disponibilização de Ca trocável a partir de calcários metamórficos, comparativamente com os calcários sedimentares, sendo estes últimos bastante dependentes dos teores relativos de Ca e Mg no corretivo. Ademais, os autores relatam que calcários sedimentares, mesmo com granulometria mais grossa, podem apresentar CaO ligeiramente maiores em relação a calcários de origem metamórfica. De fato, três dos calcários sedimentares usados na presente pesquisa apresentam valores de CaO superiores aos metamórficos (Tabela 4), exceto o M4, visto que este último é uma

mistura entre calcários metamórfico e sedimentar, o que explica a alta disponibilização de Ca verificada.

Para o magnésio trocável, de modo geral, os corretivos sedimentares proporcionaram menores concentrações do nutriente no solo, na comparação com os metamórficos, exceto S2 com elevado teor de Mg e M4 com baixo teor (Tabela 10). O maior ou menor teor de Mg após 90 dias de incubação está relacionado com os teores de MgO nos materiais. Importante ressaltar que altos teores de magnésio resultam em diminuição da solubilidade (Gallo & Catani, 1954), e menor reação no solo, o que será discutido mais adiante neste documento.

Em relação ao H + Al, ou seja, a acidez potencial, após 90 dias todos os materiais testados reduziram as concentrações de H+Al, sendo as maiores reduções verificadas para os materiais M5, M6, S3 e S4, com média de acidez potencial igual a 2 cmol<sub>d</sub>/dm<sup>3</sup>. Esses corretivos são os que apresentam os maiores valores para o PRNT em seus grupos - metamórfico e sedimentar (Tabela 4) -, excluindo o M4 que é uma mistura de calcários de duas origens. Como os corretivos foram aplicados numa mesma dose ao solo, se poderia realmente esperar maiores efeitos para aqueles com maiores valores de PRNT. No entanto, se não for feita a interpretação por meio dos grupos de origem geológica, essa relação entre PRNT e redução do teor de H+Al não é verdadeira. Isso porque há diferenças na reação entre os calcários sedimentares e metamórficos, tal qual também observado por Soratto & Crusciol (2014), em que para granulometrias semelhantes há reação mais rápida dos sedimentares.

Também para a saturação por bases, os calcários M5, M6, S3 e S4 alcançaram os maiores valores (Tabela 11), e a explicação está alinhada com a realizada anteriormente, em que os materiais com maiores valores de PRNT, considerando cada origem geológica, são os que proporcionam os maiores efeitos.

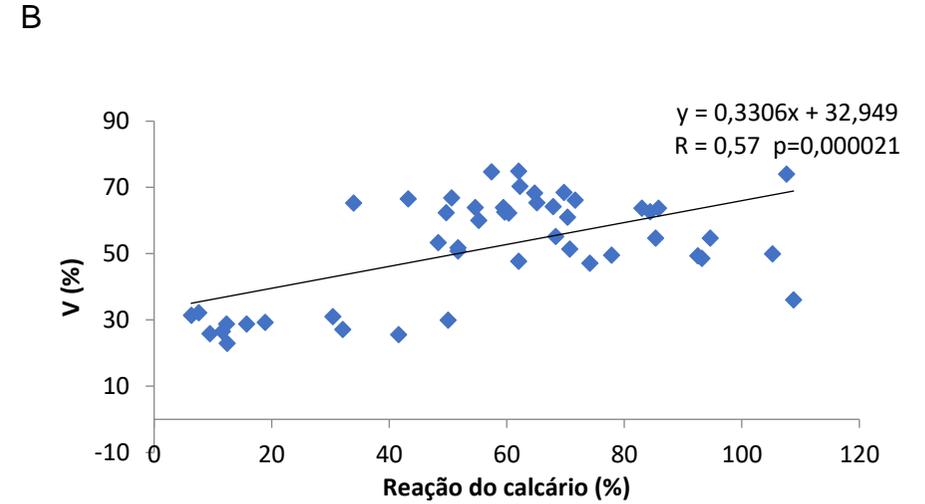
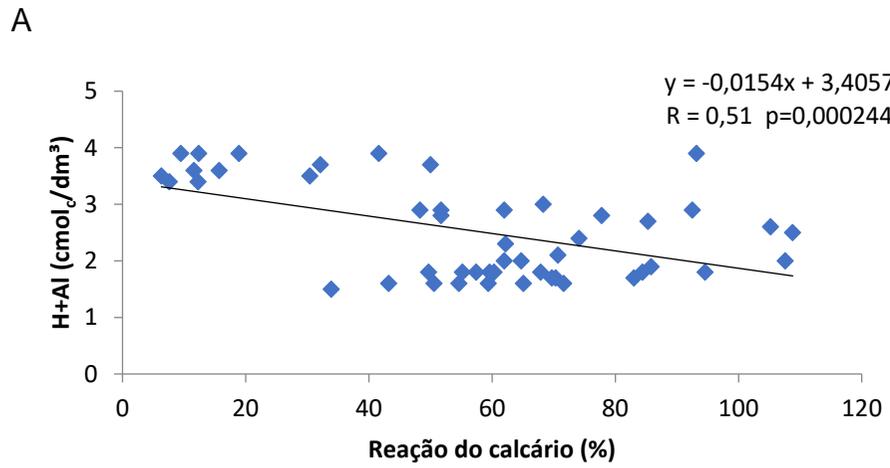
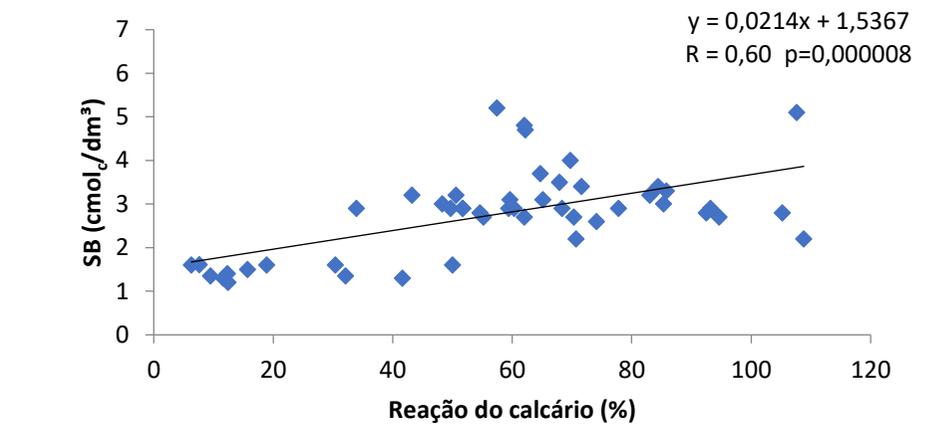
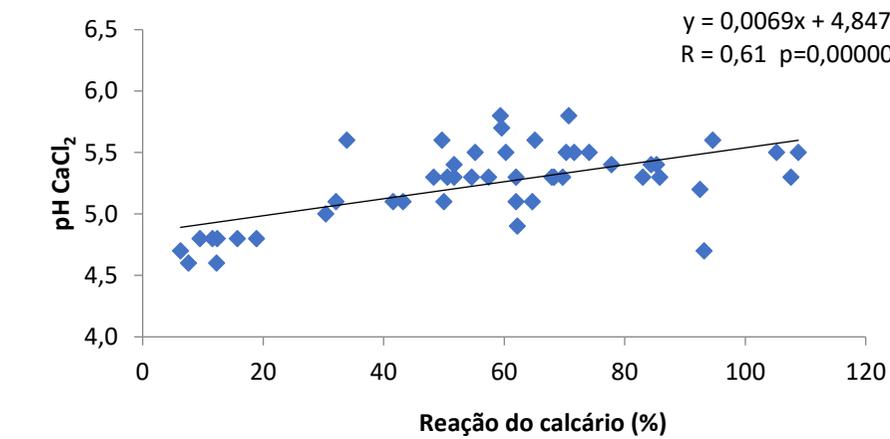
Relações entre a reação dos calcários e variações nos atributos de fertilidade pH, SB, H+Al e V são exploradas na Figura 8. As correlações entre a reação e os valores de pH, SB e V foram diretas, enquanto com o H+Al foi inversa, e significativas em todos os casos.

Para o pH se observa que uma reação de 50% do calcário é o limite para a elevação dos valores a um nível adequado para a maior parte das culturas, entre 5,0

e 6,0, em que a acidez está em níveis médio e baixo, porém com V% entre 51 e 90% (Raij et al., 1996). Nesse sentido, somente com cerca de 70% da reação dos calcários, os valores de pH aproximam-se de 5,3, o que ocorre com 90 dias após aplicação no solo, com umidade não restritiva (Tabela 10).

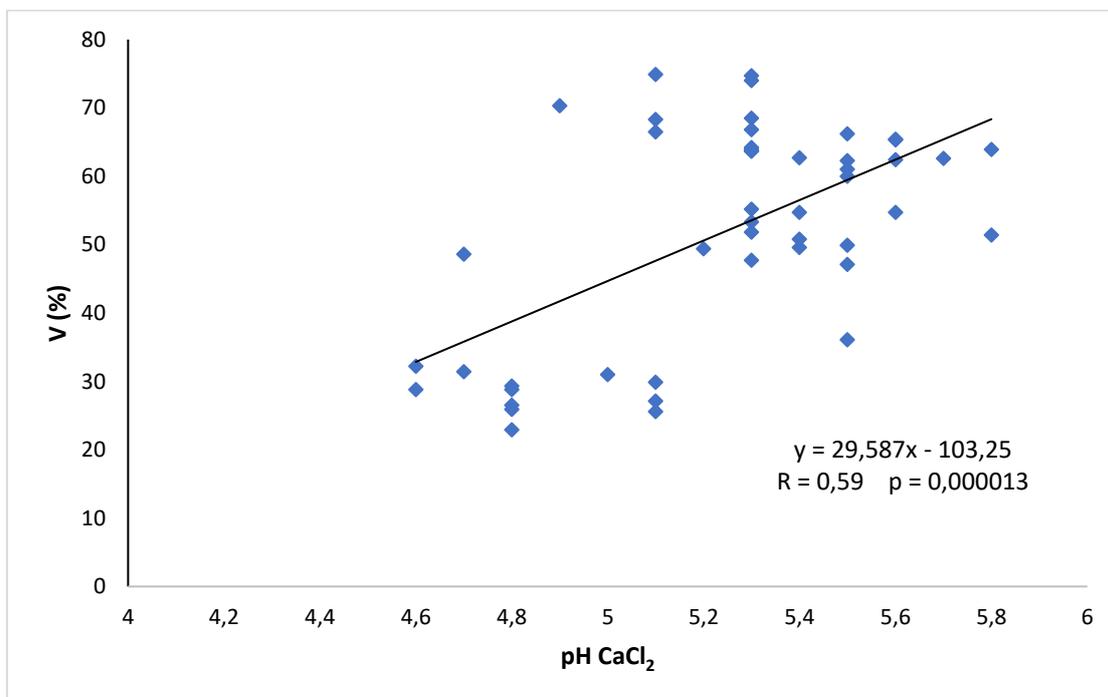
Na saturação por bases, valores adequados são em torno 70%, tanto para leguminosas quanto para os cereais (Cantarella et al., 2022) (Tabela 9). Para esses valores, são necessários pelos menos 30 dias para que alguns dos calcários alcancem 70% de reação. Para todos os calcários sedimentares isso ocorreu aos 30 dias, enquanto para a maioria dos metamórficos esse tempo foi de 90 a 120 dias. Dessa forma, fica evidente que a previsão da reação do calcário é parâmetro importante no uso eficiente dele, e que a reatividade expressa em função da granulometria mostra um cenário incompleto nesse contexto.

No trabalho de Soratto et al. (2019), os pesquisadores trabalharam com incubação de calcário + solo em 360 dias, e observaram que nos tratamentos sem o corretivo, a acidez permaneceu elevada, e a soma e saturação por bases se mantiveram baixas. Quando os calcários foram aplicados, houve redução da acidez e aumento na soma e saturação por bases, porém a velocidade foi diferente em relação à origem dos calcários, sendo que em tempos extensos, como 240 dias, estes foram equiparados em termos dos efeitos alcançados.



**Figura 8.** Correlações entre o percentual de reação dos calcários após aplicação no solo e atributos de fertilidade do solo relacionados a correção da acidez: pH (A), SB (B), H + Al (C) e V% (D).

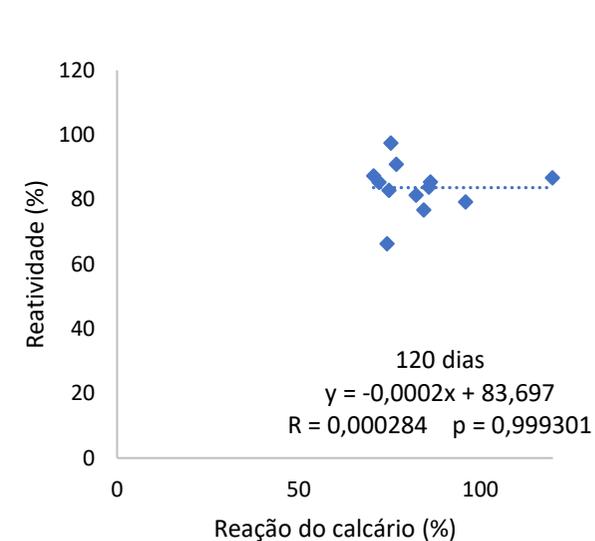
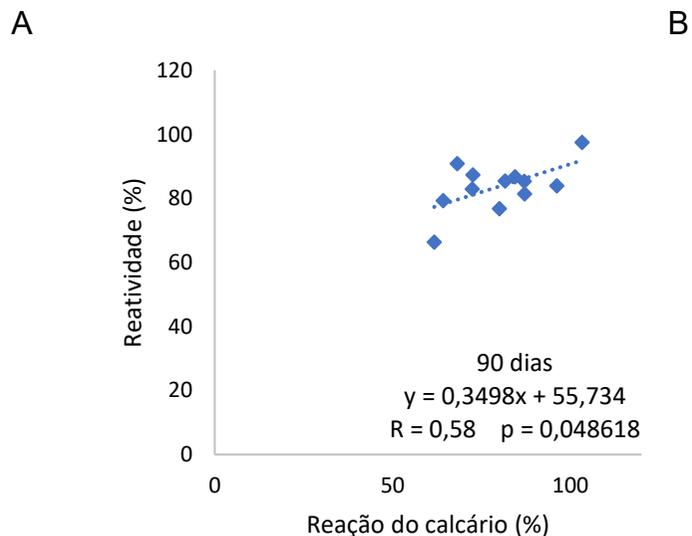
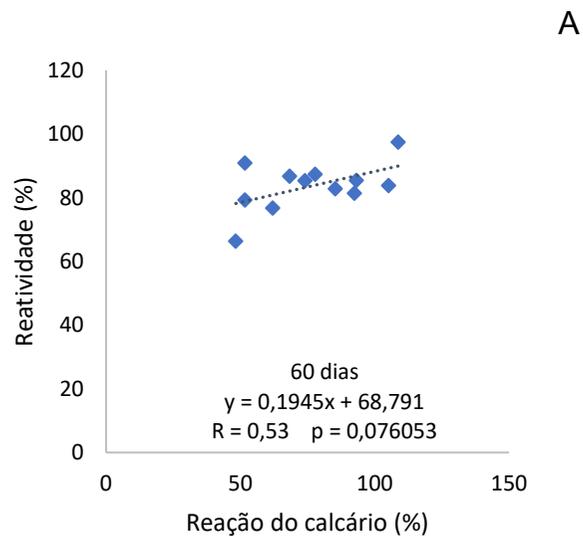
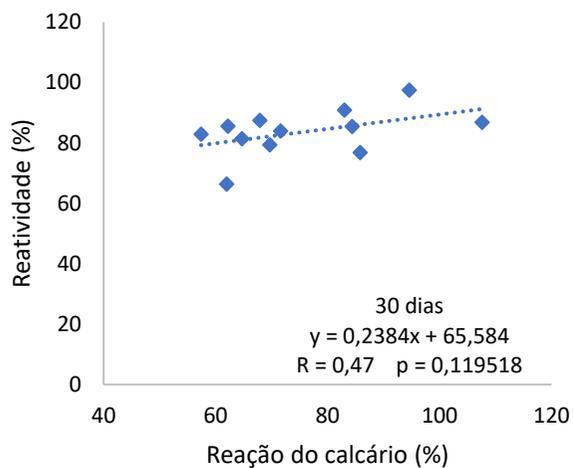
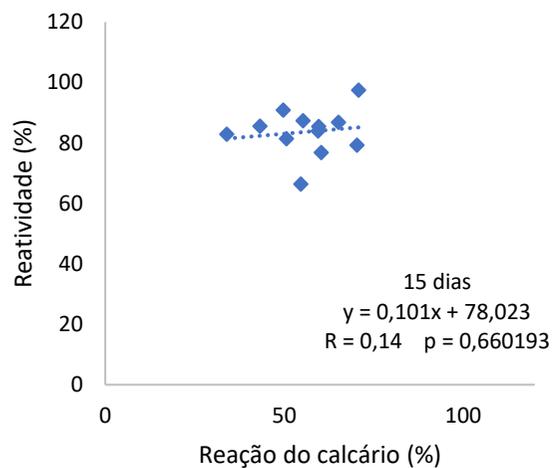
Foi realizada, ainda, a correlação entre os níveis de pH e V%, sendo observada uma relação direta (Figura 9). Valores de V próximos a 60% são atingidos a pH 5,2 em CaCl<sub>2</sub>, o que confirma os resultados de Raij & Sacchetto (1968) para solos de subsuperfície, guardando uma diferença média de 0,4 entre o pH em água e o pH em CaCl<sub>2</sub>.



**Figura 9.** Correlação entre o pH (CaCl<sub>2</sub>) do solo e saturação por bases (V).

Correlações entre a reação dos calcários nos tempos de avaliação e a RE apresentada na caracterização dos corretivos foram realizadas para a discussão sobre a relação entre a granulometria dos corretivos e a verdadeira reação no solo (Figura 10). Aos 15 dias, o coeficiente de correlação (r) é igual a 0,14, o segundo mais baixo dentre os tempos, inclusive não significativo. Esse tempo mostra pouca dependência da granulometria porque uma fração mais fina das partículas reage imediatamente. As frações mais grosseiras, retidas nas peneiras 10, 20 e 50 reagem com o tempo, em que se pode perceber melhor a relação com a RE. Nesse sentido, aos 30 dias ocorre aumento no coeficiente de correlação, que vai a 0,47, evidenciando a maior dependência da reação com relação a RE, devido a solubilização de frações mais grosseiras. Os valores de correlação, expressos pelo r, continuam elevados aos 60 e 90 dias, em que alcança o máximo valor. Aos 120 dias não há mais relação

evidente entre RE e a reação dos corretivos, o que demonstra que a RE é uma boa indicadora da reação do corretivo no solo, porém é incompleta, conforme discutido anteriormente, porque não diferencia rochas de diferentes origens.



**Figura 10.** Correlações estatísticas entre a reação medida do calcário no solo aos 15 (A), 30 (B), 60 (C), 90 (D) e 120 (E) dias, por meio dos resultados de cátions cálcio e magnésio trocáveis, e a reatividade quantificada na caracterização dos corretivos de acidez.

## 4.2 Solubilidade dos corretivos comerciais

A solubilidade dos corretivos em solução de ácido acético 1% foi avaliada em todos os corretivos, quantificando os valores de Ca e Mg solúveis, expressos posteriormente em CaO e MgO, respectivamente, e, em seguida, como equivalente em CaCO<sub>3</sub> (Tabela 12).

**Tabela 12.** Solubilidade de corretivos em ácido acético 1%.

Material	CaO	MgO	CaCO <sub>3</sub>
		%	
M1	4,5a	3,1e	15,2a
M2	3,1a	1,8c	9,8a
M3	4,8a	2,5d	14,6a
M4	24,8c	1,1b	47,5d
M5	9,8a	2,6d	23,5b
M6	3,3a	1,9c	10,4a
S1	19,5b	0,1a	35,2c
S2	9,8a	4,1f	23,4b
S3	22,8b	0,5a	42,1c
S4	27,6c	0,1a	49,5d
LN	3,3a	2,1c	15,3a
LL	5,1a	1,8c	14,3a

(1) Médias seguidas de mesma letra minúscula em cada coluna indicam não haver diferenças entre os corretivos pelo teste Scott-Knott 5%.

Conforme se pode observar na Tabela 12, o grupo dos corretivos mais solúveis (entende-se mais solúveis como maiores equivalentes em CaCO<sub>3</sub>) apresentam os maiores teores de CaO e teores mais baixos de MgO solúveis em ácido acético. No entanto, os percentuais solúveis não são proporcionais à composição dos corretivos da Tabela 4, em que S1 e S4 são calcários calcíticos, isto é, com teores de MgO até 5%, e M4 é magnesiano. Os demais corretivos são classificados como dolomíticos, com MgO acima de 12%.

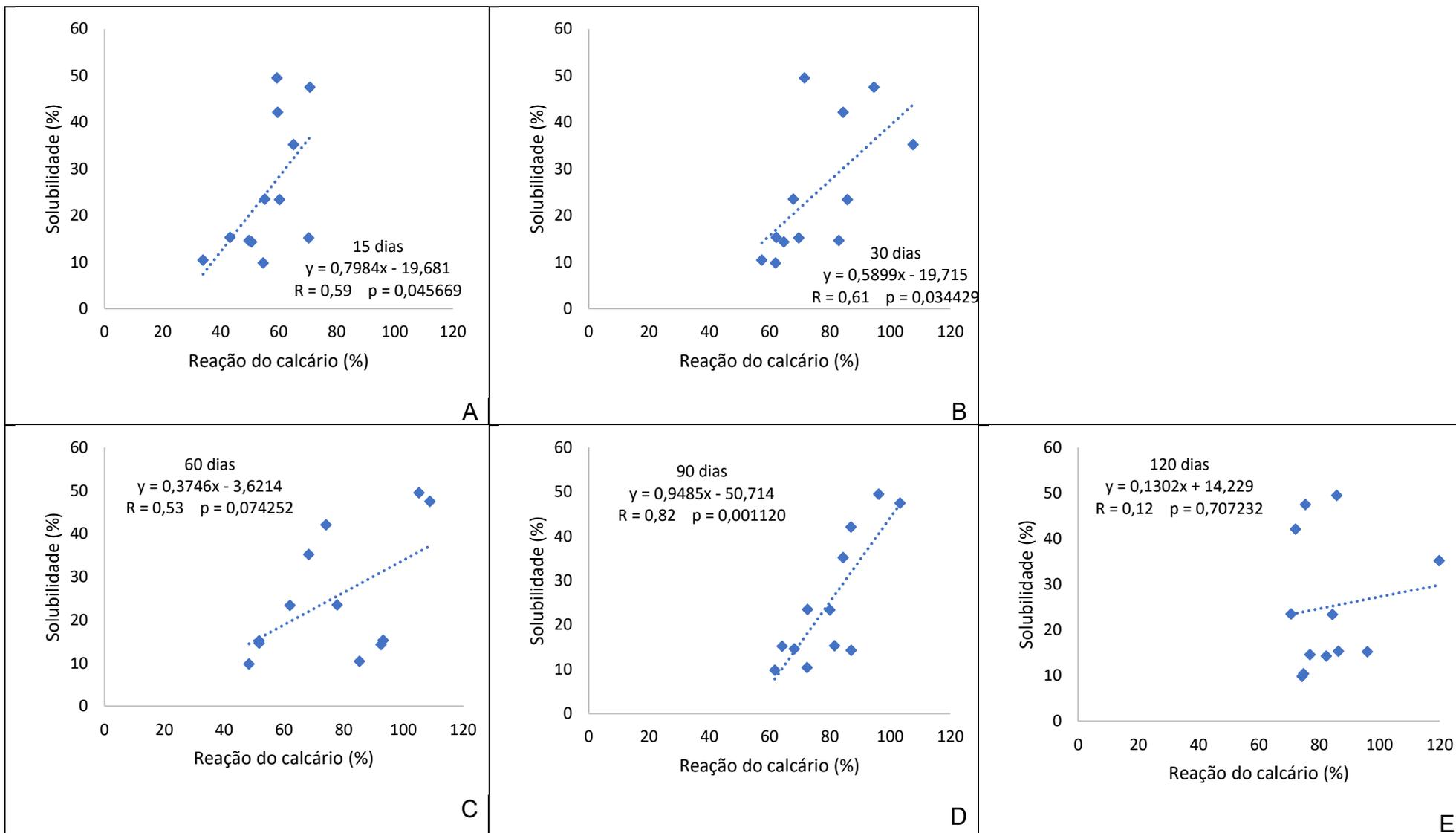
No grupo dos corretivos mais solúveis aparece o M4, que é um calcário proveniente de mistura de rochas sedimentar e metamórfica, com predomínio desta

última. Em seguida, aparecem dois corretivos sedimentares, evidenciando que calcários sedimentares são mais solúveis, tanto pela relação Ca/Mg, quanto pela sua origem. Esses dois pontos podem ser explicados comparando-se calcários S2 e M5, onde ambos têm teores semelhantes de MgO (Tabela 4), porém em CaO o corretivo M5 possui valor 10% superior. Dessa forma, a relação Ca/Mg é superior em M5, o que deveria indicar maior solubilidade (Gallo e Catani, 1954; Gallo e Catani, 1956), mas a origem sedimentar de S2 parece ser determinante em sua solubilidade, uma vez que, mesmo com valor mais estreito na relação Ca/Mg, apresenta solubilidade em equivalente de  $\text{CaCO}_3$ , semelhante a M5.

Ainda comparando os corretivos citados acima, ambos apresentam o mesmo teor em equivalente de  $\text{CaCO}_3$ , ou seja, a mesma solubilidade, indicando assim que calcários sedimentares podem ter a mesma relação Ca/Mg ou até mais magnésio que os metamórficos, mas serão mais solúveis. Isso pode ser explicado pela sua estrutura cristalina, e pela facilidade em que as partículas do corretivo podem ser desagregadas durante a sua incorporação e reação no solo, contribuindo para uma maior solubilidade mesmo com maiores granulometrias (Kurihara et al., 1999).

No grupo dos menos solúveis, há quatro dos seis calcários metamórficos. No segundo grupo menos solúvel, há mais um metamórfico e outro sedimentar. Essa tendência pode ser explicada pela sua relação Ca/Mg, em que eles têm os menores teores de CaO (cinco dos seis calcários metamórficos) e maiores teores de MgO que a maioria dos sedimentares, além de sua própria natureza, sendo mais lenta em questão de reação, fato que corrobora os resultados de Soratto & Crusciol (2019).

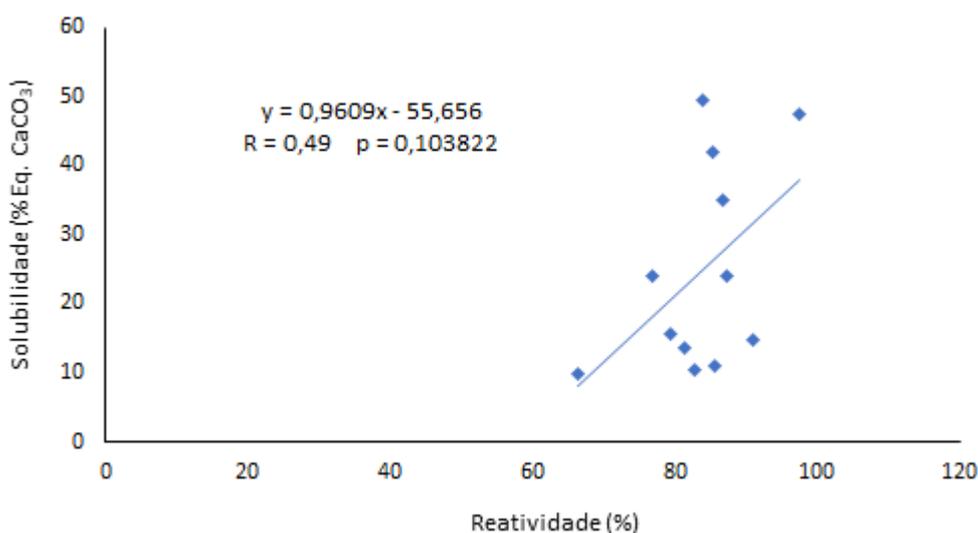
A relação entre solubilidade e reação dos calcários foi detalhada por meio de correlações estatísticas, conforme mostrado na Figura 11. De modo geral, os coeficientes de correlação mais altos ocorreram com o tempo, aumentando desde os 15 dias, com máximo aos 90 dias.



**Figura 11.** Correlações estatísticas entre a reação medida do calcário no solo aos 15 (A), 30 (B), 60 (C), 90 (D) e 120 (E) dias, por meio dos resultados de cátions cálcio e magnésio trocáveis, e a solubilidade dos corretivos medida em solução de ácido acético 1%.

De forma geral, os coeficientes de correlação entre solubilidade e reação (Figura 11) são superiores aos desta última variável e a reatividade (Figura 10). É bem provável que parte da solubilidade seja dependente da granulometria das partículas do corretivo e, por isso, há alguma similaridade dos resultados das correlações anteriormente citadas, considerando-se os tempos 15 e 90 dias.

No entanto, os bons coeficientes de correlação verificados para a solubilidade e a reação até os 90 dias de incubação indicam que a solubilidade não depende exclusivamente da granulometria. Nesse caso, é importante observar que a correlação entre solubilidade e reatividade foi somente significativa a 10% de probabilidade e o  $r$  foi relativamente baixo, igual a 0,49 (Figura 12). Essa fraca correlação entre solubilidade e reatividade confirma que outros atributos dos calcários, como origem e teores de CaO e MgO influenciam na reação (Gallo e Catani, 1954; Gallo e Catani, 1956), que não são considerados na determinação da reatividade.



**Figura 12.** Correlação entre a reatividade e solubilidade dos corretivos.

### 4.3 Reações dos calcários construídos após aplicação no solo

Os calcários metamórficos construídos priorizando as frações retidas nas peneiras 10, 20 e 50, ou fração passante na peneira 50, apresentaram PN acima de 100% (Tabela 6), demonstrando elevada pureza química e valores de RE entre 11 e 100% (Tabela 7). Por sua vez, os calcários sedimentares construídos em função da priorização das mesmas frações mencionadas apresentaram PN entre 86 e 90% (Tabela 6) e valores de RE variando de 19 a 100% (Tabela 7). Considerando as semelhanças em termos de RE, pode-se pensar em comportamentos semelhantes na reação após aplicação no solo, mas, de forma geral, os materiais sedimentares demonstraram maior reação, independentemente do tempo de avaliação (Tabela 13).

**Tabela 13.** Reação dos calcários construídos com base na priorização das frações retidas nas peneiras 10, 20, 50 da ABNT, e passante em peneira 50 (fundo), de origem metamórfica (CM) e sedimentar (CS), expressas em percentual em seis tempos até 120 dias.

Material comercial	Tempo				
	15	30	60	90	120
	dias				
CM <sub>10</sub>	2,3a	0,0a	17,8a	19,6a	7,2a
CM <sub>20</sub>	9,0a	7,5a	29,0b	27,8a	41,9b
CM <sub>50</sub>	31,5b	36,4c	63,9c	71,5c	77,7c
CM <sub>fundo</sub>	64,8c	70,0e	79,1d	80,2c	86,6d
CS <sub>10</sub>	24,3b	21,1b	28,5b	27,2a	33,0b
CS <sub>20</sub>	34,3b	29,5b	63,7c	53,7b	73,0c
CS <sub>50</sub>	65,9c	39,1c	87,4d	89,7d	120,7f
CS <sub>fundo</sub>	75,1c	53,1d	75,4d	92,3d	99,5e

(1) Médias seguidas de mesma letra minúscula em cada coluna (para cada tempo) indicam não haver diferenças entre os tratamentos pelo teste Scott-Knott 5%.

Aos 15 dias, a maior reação foi de 75,1%, para o CS<sub>fundo</sub>, de origem sedimentar e com reatividade igual a 100%. O calcário construído com essa mesma fração priorizada, porém para a origem metamórfica (CM<sub>fundo</sub>), apresentou reação de 64,8%,

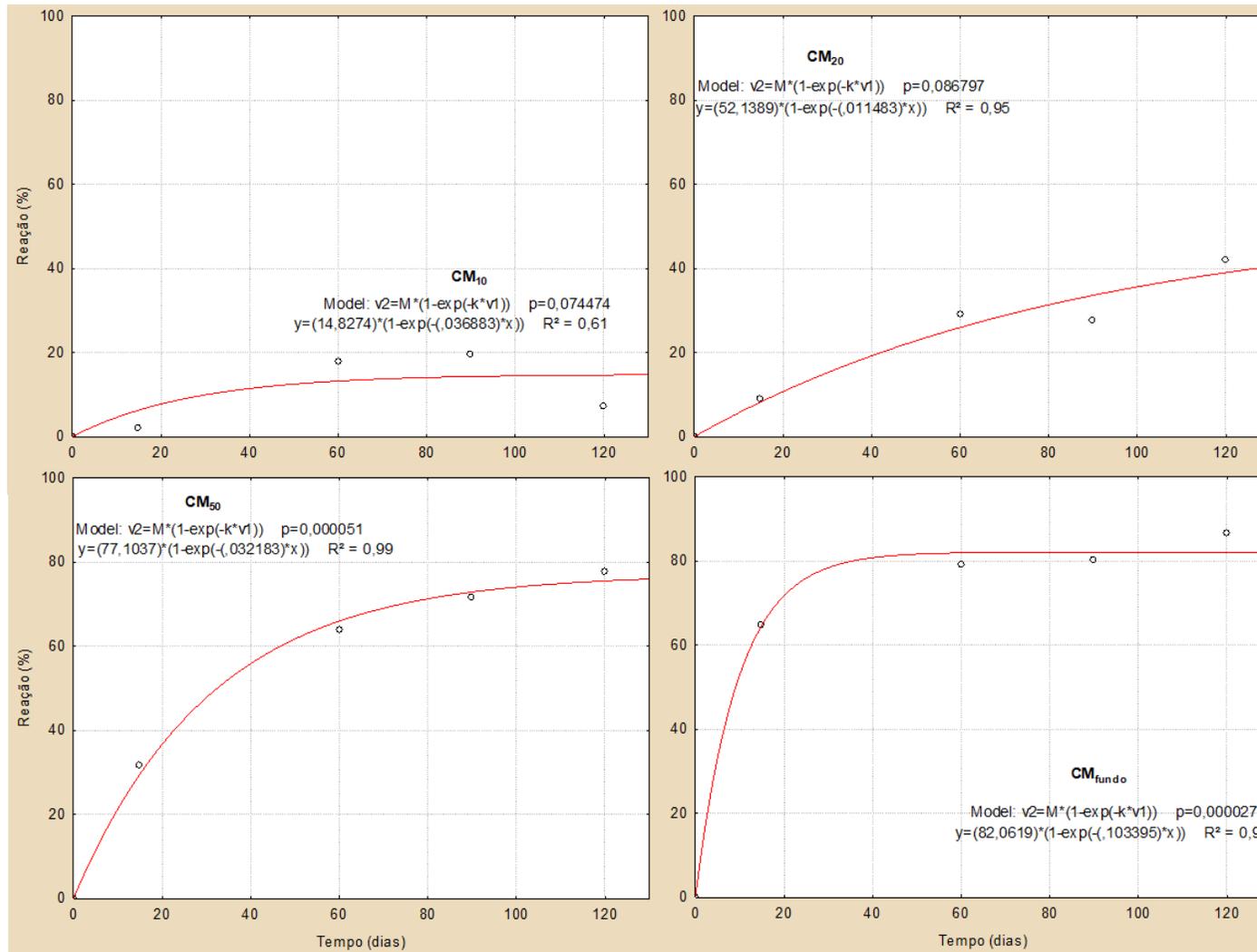
não diferindo estatisticamente entre si. No caso de CM<sub>50</sub>, os percentuais não diferiram estaticamente dos valores dos tratamentos CS<sub>10</sub> e CS<sub>20</sub>. Ressalta-se que o CM<sub>50</sub> mostrou em sua caracterização RE de 67,2%, enquanto CS<sub>10</sub> e CS<sub>20</sub> 19,5 e 30,3% (tabela 6), demonstrando que essa reatividade é suficiente para explicar a reação dos calcários após 15 dias da aplicação no solo.

Aos 60 dias, o mesmo resultado é encontrado, onde os calcários construídos com a fração passante na peneira 50, para as duas origens geológicas, e a fração CS<sub>50</sub>, predominaram em termos de maior reação no solo, com valores de 79,1% para a origem metamórfica, e entre 75,4 e 87,4% para a origem sedimentar.

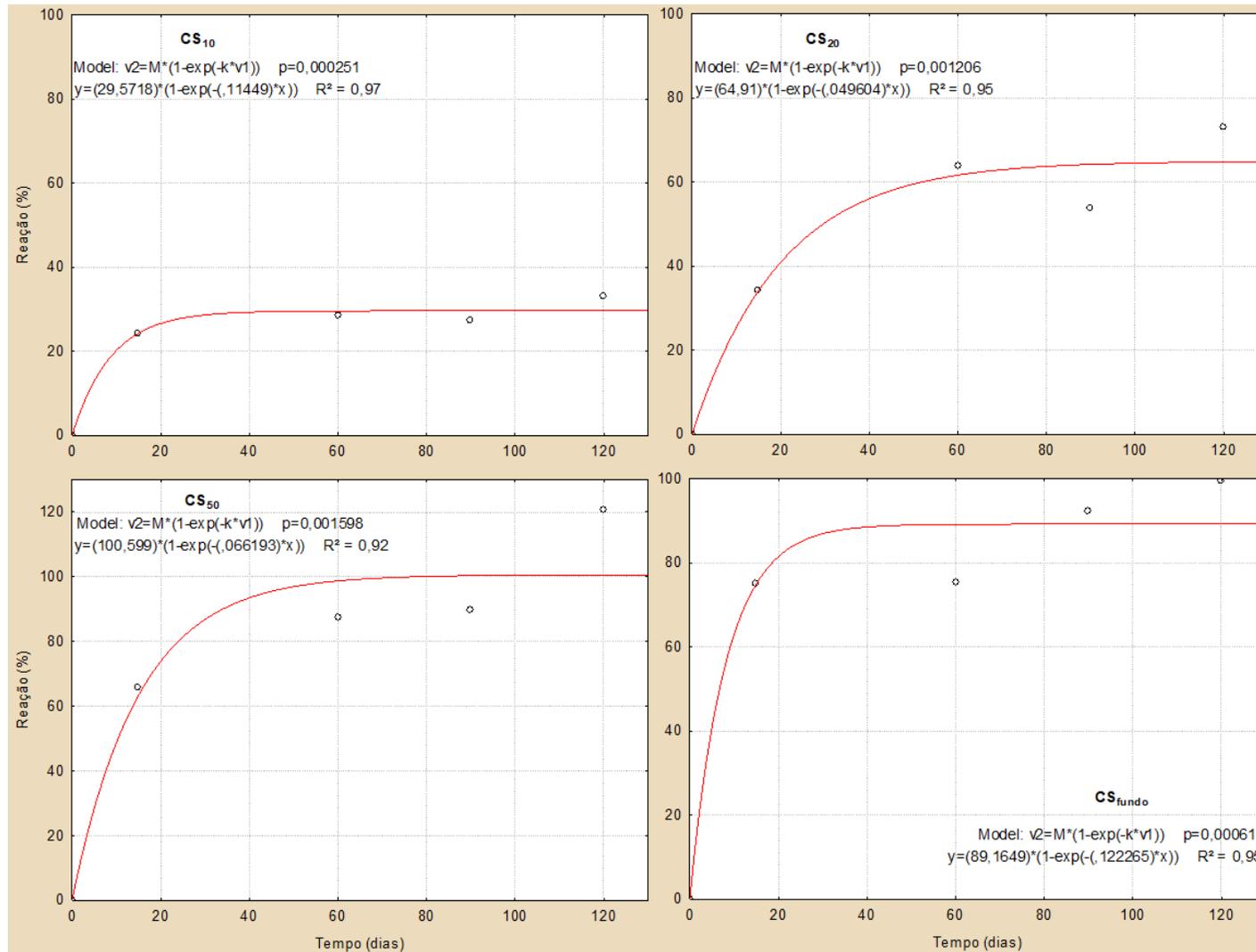
Aos 90 dias CS<sub>50</sub> e CS<sub>fundo</sub> apresentaram valores de reação em torno de 90%, contra 80% em CM<sub>fundo</sub>, o maior valor dentre os metamórficos. Nesse tempo de avaliação, a reação dos calcários mais grosseiros obtidos pela priorização da fração retida na peneira 10 foi semelhante entre as origens. Em tempos anteriores os calcários CM<sub>10</sub> e CS<sub>10</sub> diferiram até 60 dias, com maior reação para o de origem sedimentar. No caso dos calcários sedimentares construídos pela priorização das frações retidas nas peneiras 20 e 50, e passante na peneira 50 (fundo), a reação foi respectivamente 26, 18 e 12% superior ao verificado nos calcários metamórficos. Outros resultados da literatura evidenciam a maior reação de calcários sedimentares em comparação com calcários metamórficos (Kuhihara et al., 1999; Soratto e Crusciol, 2014). Em parte, a reação mais rápida de calcários sedimentares se deve a sua friabilidade, herdada do próprio processo de formação, em que grãos encontram-se imbricados e apresentam poros, desagregando mais facilmente em relação aos materiais metamórficos (Álvarez & Ribeiro, 1999; Carneiro et al., 2009). Materiais metamórficos são recristalizados, com um aspecto mais foliado ou maciço, com grãos imbricados ou firmemente justapostos, sendo necessária uma moagem mais fina para aumentar sua superfície específica (Kurihara et al., 1999; Álvarez & Ribeiro, 1999; Carneiro et al., 2009; Sampaio & Almeida, 2008).

Semelhante aos corretivos comerciais, porém com coeficientes de correlação  $r$  muito próximos a 1,0, houve excelente ajuste do modelo de cinética química para explicar a reação dos mesmos em função do tempo. Os modelos de cinética química foram adequados para representar o comportamento de todos os calcários construídos testados CM<sub>50</sub> e CM<sub>fundo</sub>, sendo significativa somente em CM<sub>10</sub> e CM<sub>20</sub>

(Figuras 13 e 14). Considerando que as misturas entre as frações granulométricas nesses calcários são tendenciosas em favor da maior ou menor reação no tempo é de se esperar que tal comportamento exponencial fosse excelente.



**Figura 13.** Reação dos calcários construídos a partir de material metamórfico, em função do tempo após aplicação no solo, até 120 dias e ajuste a modelos matemáticos.



**Figura 14.** Reação dos calcários construídos a partir de material sedimentar, em função do tempo após aplicação no solo, até 120 dias, e ajuste a modelos matemáticos.

Quanto ao efeito dos calcários construídos nos atributos de fertilidade do solo (Tabela 14), de modo geral, houve elevação do pH do solo após 90 dias de aplicação, em relação ao controle, para todos os materiais aplicados. No entanto, comparando-se as peneiras de ambas as origens (com exceção do fundo), a fração sedimentar aumenta mais o pH, relacionando com a mesma fração metamórfica.

Os teores de Ca não diferiram do controle quando CM<sub>10</sub>, CM<sub>20</sub> e CS<sub>10</sub> foram usados. Para o Mg no solo após 90 dias, a ausência de diferença com relação ao controle foi somente para CM<sub>10</sub>, confirmando que a origem é determinante na reação após aplicação. Frações mais grosseiras de calcário, retidas em peneiras 5 e 10 praticamente não alteram o pH do solo, de acordo com Bellingieri et al. (1989), o que certamente está alinhado com os resultados aqui apresentados. Nesse sentido, é importante lembrar que na presente pesquisa houve priorização de frações na construção dos calcários, mas todas elas estão presentes nos calcários obtidos.

A acidez potencial foi reduzida no tempo para o uso dos calcários priorizados, em que a parte mais fina dos metamórficos se destacou. Com granulometria mais grosseiras (peneiras 10 e 20), o sedimentar contém os melhores índices quando se compara com as mesmas peneiras na origem metamórfica.

A saturação por bases alcançou valores de 51 e 55% com o uso dos calcários CM<sub>50</sub> e CM<sub>fundo</sub>, não diferindo de CS<sub>50</sub>, com V médio de 54%, porém inferiores a CM<sub>fundo</sub> com V de 61% após 90 dias de aplicação no solo. Houve tendência de manutenção dessas diferenças em favor da origem sedimentar nos calcários construídos priorizando-se a fração retida na peneira 20.

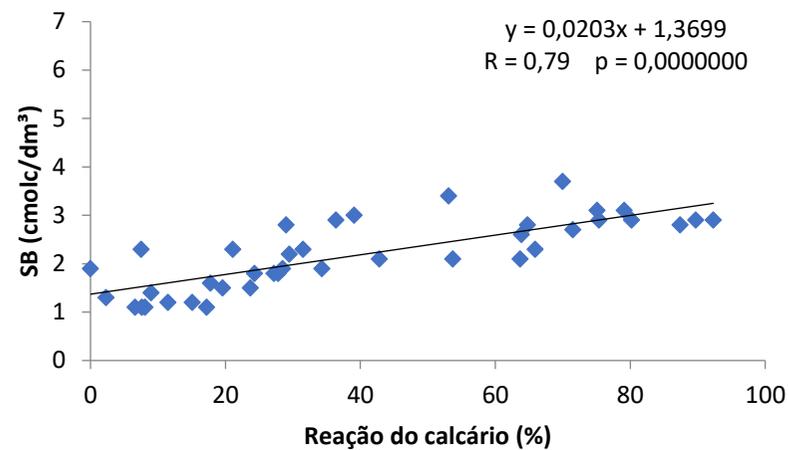
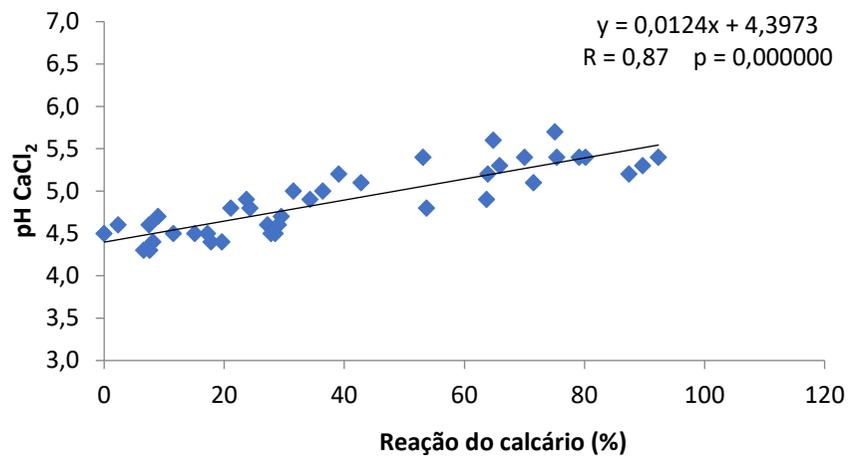
É interessante notar que a granulometria, que foi manipulada na construção dos calcários (Tabelas 6 e 7), é fundamental na velocidade de reação dos corretivos após a aplicação no solo (Figuras 13 e 14) e na magnitude dos impactos sobre os atributos relacionados à acidez do solo. No entanto, as diferenças vão além da granulometria e podem ser melhor entendidas em função da composição do corretivo e da solubilidade, como serão apresentados na sequência do documento.

**Tabela 14.** Atributos químicos de fertilidade do solo, relacionados com a acidez, após 90 dias de incubação dos calcários.

(1) Médias seguidas de mesma letra minúscula em cada coluna (para cada tempo) indicam não haver diferenças entre os tratamentos pelo teste Scott-Knott 5%.

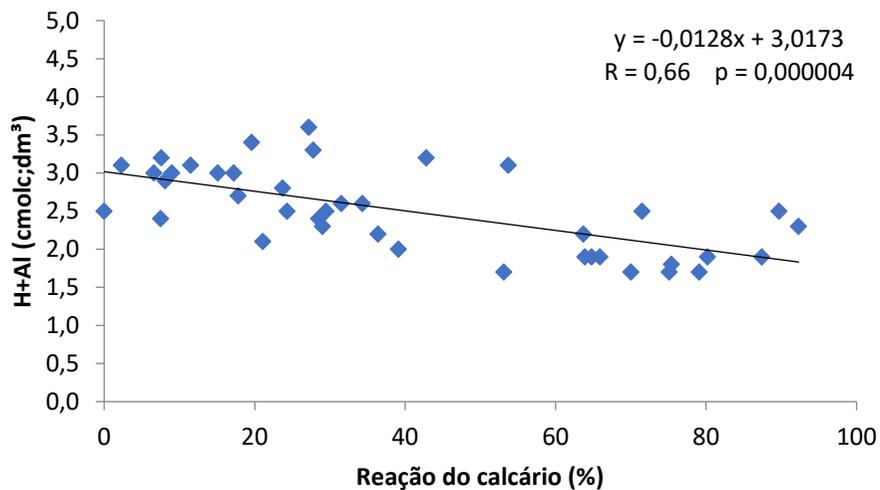
<b>Corretivos de</b>					
<b>acidez</b>	<b>pH<sub>(CaCl2)</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>H + Al</b>	<b>V%</b>
			(cmolc/dm <sup>3</sup> )		%
CM <sub>10</sub>	4,4b	0,9a	0,6a	3,4c	31,8a
CM <sub>20</sub>	4,5c	1,0a	0,8b	3,3c	35,4b
CM <sub>50</sub>	5,1e	1,4c	1,2d	2,5b	51,7d
CM <sub>fundo</sub>	5,4f	1,5c	1,3d	1,9a	55,7d
CS <sub>10</sub>	4,6c	1,0a	0,7b	3,6d	32,8a
CS <sub>20</sub>	4,8d	1,1b	0,9c	3,1c	40,8c
CS <sub>50</sub>	5,3f	1,5c	1,3d	2,5b	53,6d
CS <sub>fundo</sub>	5,4f	1,4c	1,3d	2,3b	61,0e
Controle	4,3a	0,8a	0,5a	4,0e	34,0a

A seguir foram feitas correlações entre a reação do calcário construído (%) e as propriedades químicas do solo, como pH, SB, H + Al e V (Figura 15). Todas as correlações foram significativas, sendo as relações diretas para pH, SB e V, e inversa para H+Al. Tais resultados evidenciam a importância de se conhecer e prever a reação do corretivo após aplicação no solo, de forma que os benefícios da correção da acidez sejam alcançados.

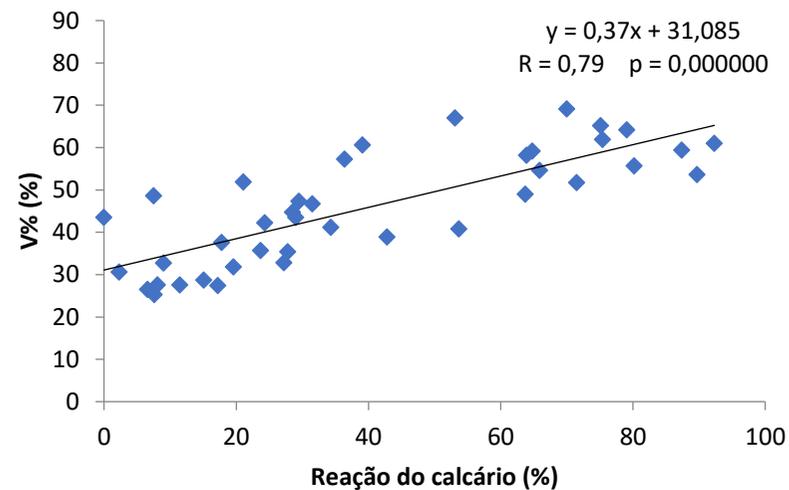


A

B



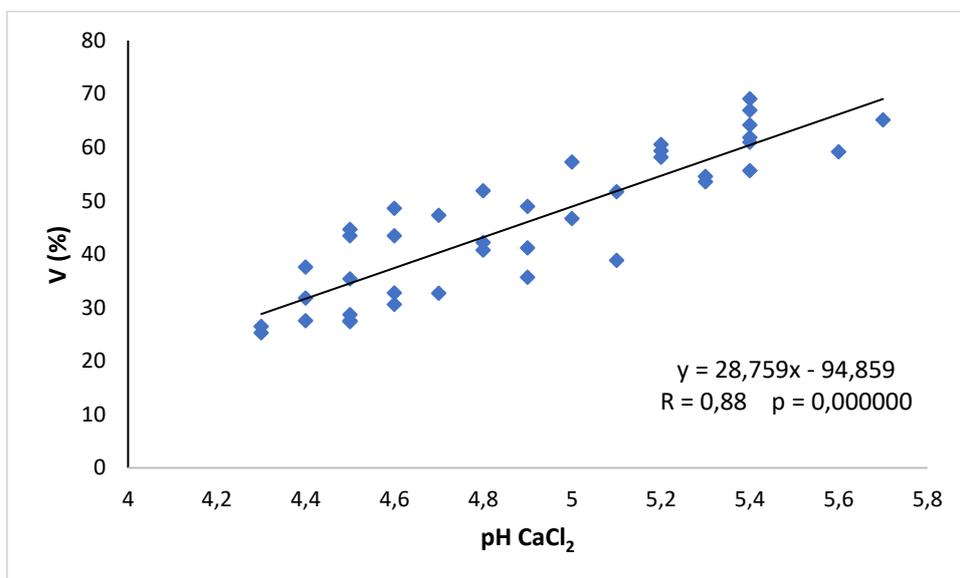
C



D

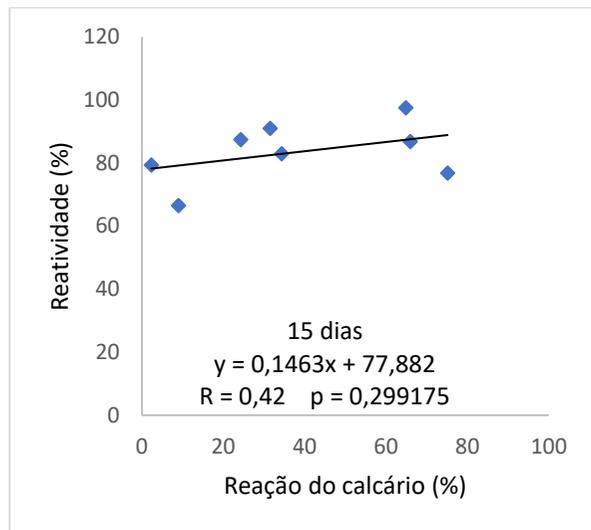
**Figura 15.** Correlações entre o percentual de reação dos calcários e os atributos químicos relacionados com a acidez do solo, como pH (A), SB (B), H + Al (C) e V% (D).

Houve também correlação significativa entre pH e V (Figura 16), à semelhança do observado para os calcários comerciais (Figura 9), inclusive com coeficientes angular e linear das equações muito próximas entre si. Na correlação para os calcários construídos, no entanto, o coeficiente de correlação, r, foi bastante superior, uma vez que a priorização das diferentes peneiras marca melhor os efeitos em ambos os atributos.

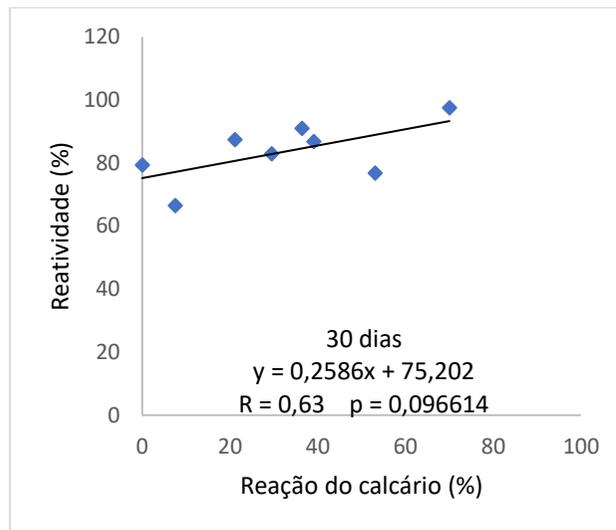


**Figura 16.** Correlação entre o pH (CaCl<sub>2</sub>) e saturação por bases (V%) no solo após aplicação dos calcários construídos.

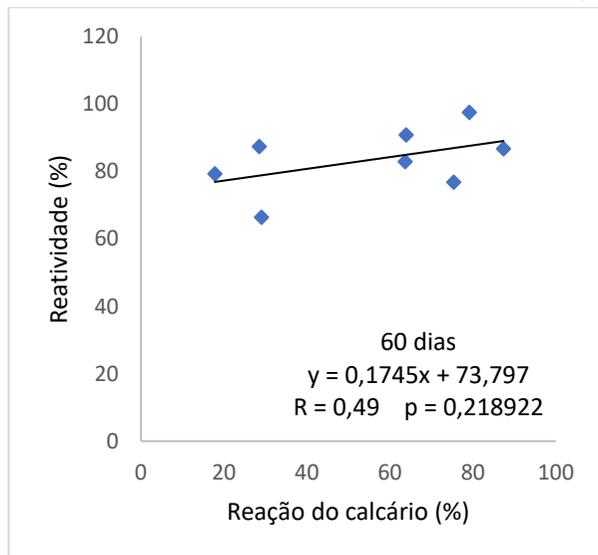
Não se verificou correlação significativa entre a reação dos corretivos e a RE, para nenhum dos tempos de avaliação (Figura 17). Essa ausência de correlação não era esperada, uma vez que, em tese, priorizando-se determinada fração granulométrica na construção de cada calcário se favorece a previsão de sua reação a partir da RE. No entanto, os calcários de origem sedimentar exibiram reação no solo bastante diferente dos construídos a partir da fonte metamórfica, mesmo com granulometrias semelhantes. Novamente os resultados apontam para outras características dos calcários sedimentares que complementam o entendimento de sua reação após a aplicação no solo, que vão além da distribuição granulométrica das partículas.



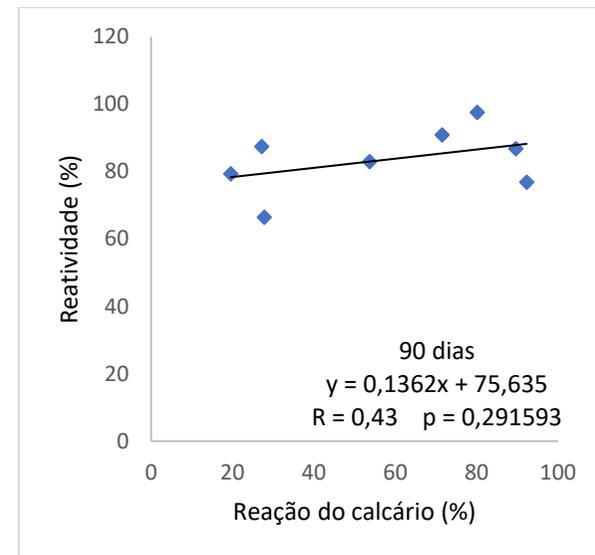
A



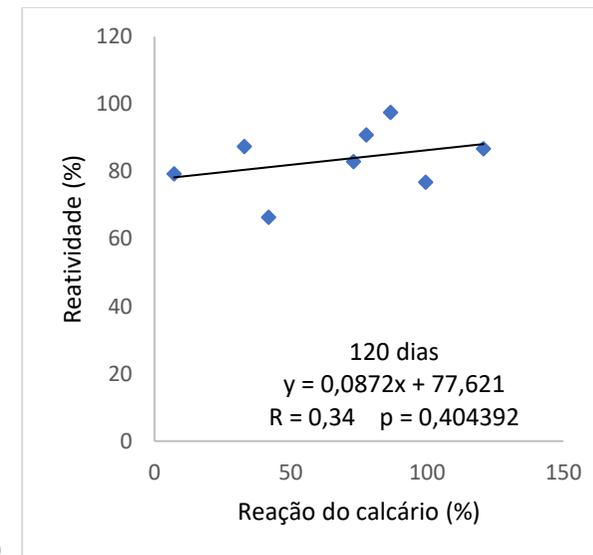
B



C



D



E

**Figura 17.** Correlações estatísticas entre a reação medida do calcário construído no solo aos 15 (A), 30 (B), 60 (C), 90 (D) e 120 (E) dias, por meio dos resultados de cátions cálcio e magnésio trocáveis, e a reatividade quantificada na caracterização dos corretivos de acidez.

#### 4.4 Solubilidade dos calcários construídos

Os calcários construídos a partir de fonte sedimentar foram duas vezes mais solúveis do que os calcários de fonte metamórfica, considerando-se a mesma peneira priorizada (Tabela 15). Essa maior solubilidade ocorreu tanto para o CaO, como para o MgO. Para o CaO, em cada peneira priorizada, a solubilidade do calcário metamórfico foi 56% do solubilizado quando a origem foi sedimentar. No caso do MgO esse valor comparativo foi igual a 48%.

**Tabela 15.** Solubilidade de materiais construídos, em ácido acético 1%.

Material	CaO	MgO	CaCO <sub>3</sub>
	%		
CM <sub>10</sub>	0,9a	0,6a	2,9a
CM <sub>20</sub>	1,2a	0,8a	4,0a
CM <sub>50</sub>	1,7b	1,0b	5,6b
CM <sub>fundido</sub>	5,0e	2,7d	15,7d
CS <sub>10</sub>	1,7b	1,2b	6,7b
CS <sub>20</sub>	2,1c	1,5b	8,4b
CS <sub>50</sub>	2,8d	2,0c	11,1c
CS <sub>fundido</sub>	9,4f	6,7e	36,4e

(1) Médias seguidas de mesma letra minúscula em cada coluna indicam não haver diferenças entre os tratamentos pelo teste Scott-Knott 5%.

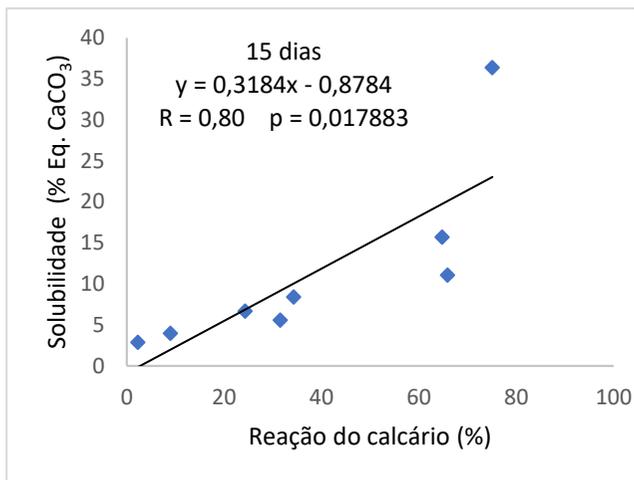
Em equivalente de CaCO<sub>3</sub>, a solubilidade dos calcários metamórficos construídos foi 46% do verificado para os calcários com origem sedimentar. Percebe-se que essa diferença média de solubilidade é bastante expressiva e deixa, pelo menos em parte, de ser considerada para a reação do corretivo após aplicação no solo, conforme será discutido a seguir.

Tendo em vista uma mesma origem, a metamórfica, por exemplo, a relação entre as solubilidades em eq.CaCO<sub>3</sub> dos calcários CM<sub>fundido</sub> e o CM<sub>10</sub> é igual a 5. No caso da origem sedimentar essa relação também é igual a 5. Dessa forma, o valor encontrado é uma expressão da diferença de solubilidade devido exclusivamente à granulometria. Obtendo-se essas mesmas relações entre solubilidades, em eqCaCO<sub>3</sub>,

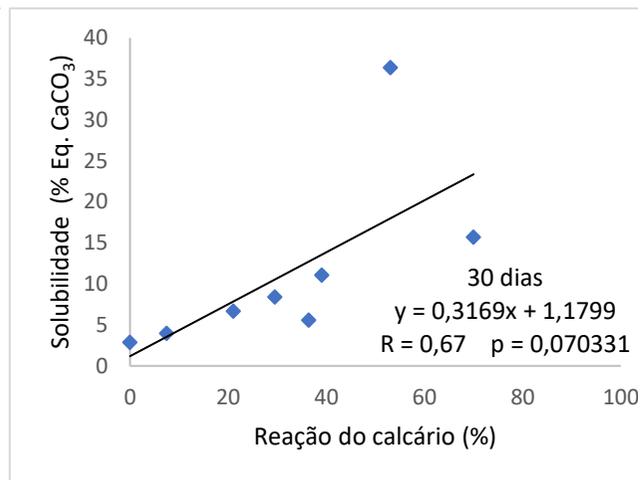
do  $CM_{\text{fundo}}$  ou  $CS_{\text{fundo}}$  e os demais calcários de mesma origem, porém construídos nas peneiras 20 ( $CM_{20}$  ou  $CS_{20}$ ) e 50 ( $CM_{50}$  ou  $CS_{50}$ ), as relações são respectivamente iguais a 4 e 3.

Dessa forma, pode-se dizer que a granulometria mais fina de um calcário construído para determinada origem (ou sedimentar, ou metamórfica) gera uma solubilidade de 3 a 5 vezes superior àquela determinada nas granulometrias mais grosseiras avaliadas, enquanto a diferença na origem da rocha, para uma mesma peneira priorizada, responde por duas vezes a solubilidade em favor do sedimentar. Percebe-se que a granulometria também é fundamental para a solubilidade, porém a importância da origem da rocha não é nada desprezível.

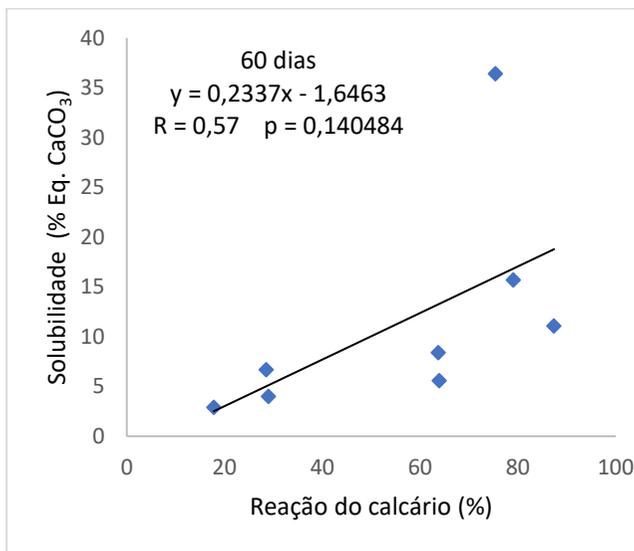
As correlações significativas entre solubilidade e reação nos primeiros dois tempos de avaliação indicam que os compostos solúveis quantificados na extração pelo ácido acético explicam melhor a reação inicial dos corretivos. Nos demais tempos, frações não solúveis de imediato no ácido acético reagem no solo e respondem pela continuidade da reação no solo. Lembrando que aos 15 dias de incubação a reação dos calcários construídos metamórficos variaram entre 2 e 65%, enquanto os sedimentares variaram entre 24 e 75%.



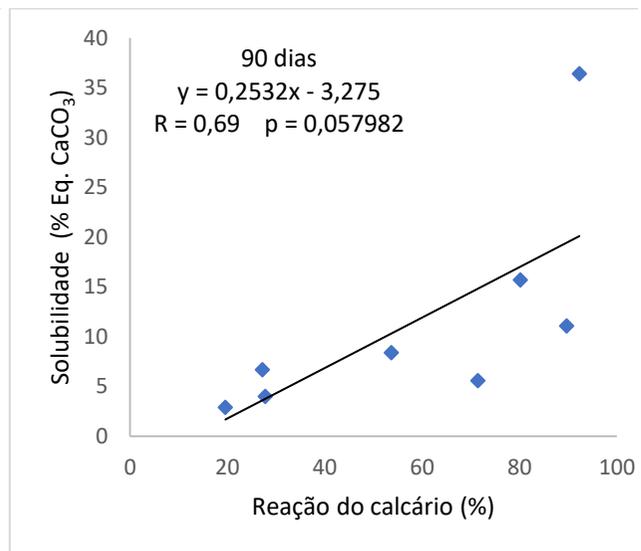
A



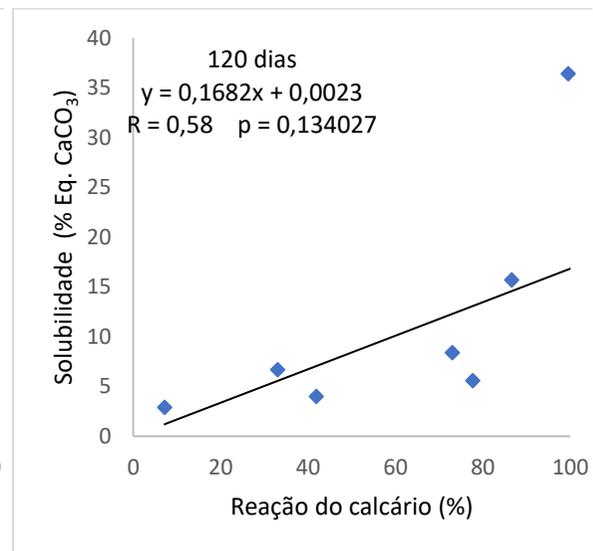
B



C



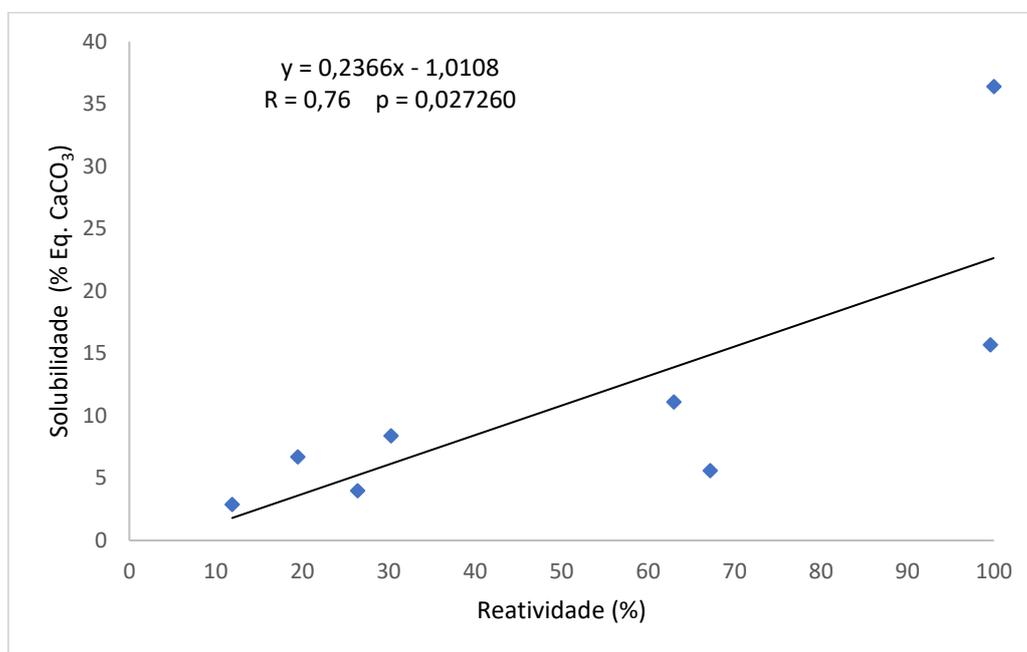
D



E

**Figura 18.** Correlações estatísticas entre a reação medida do calcário construído no solo aos 15 (A), 30 (B), 60 (C), 90 (D) e 120 (E) dias, por meio dos resultados de cátions cálcio e magnésio trocáveis, e a solubilidade medida em ácido acético 1%.

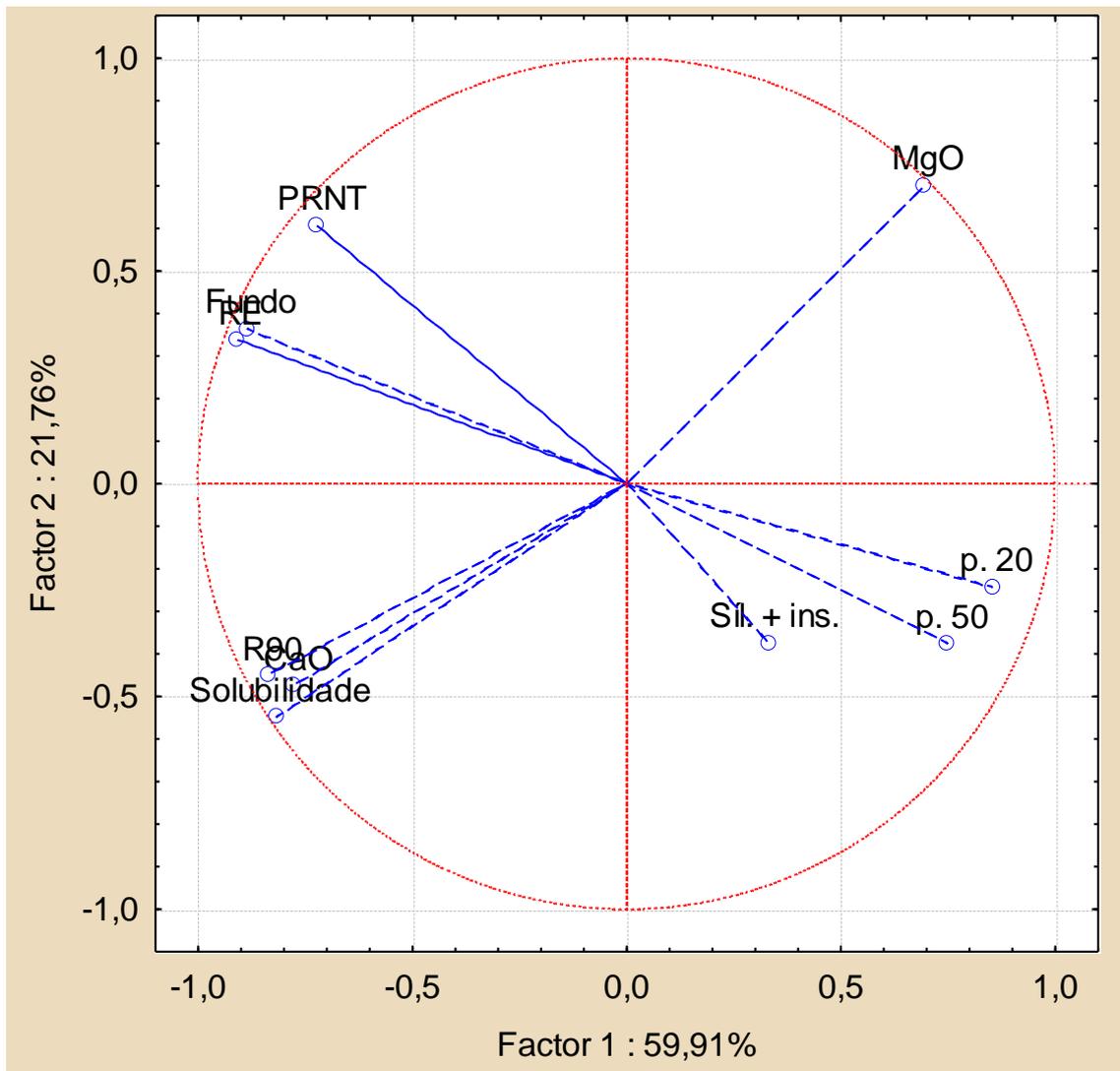
Por fim, foi realizada a correlação entre a solubilidade e a reatividade para os calcários construídos (Figura 19), o que confirma certa dependência da solubilidade em relação à granulometria, conforme destacado em discussão anterior.



**Figura 19.** Correlação entre a reatividade obtida na caracterização dos calcários e a solubilidade em ácido acético 1%.

#### 4.5 Proposta de método para estimativa da reação do calcário

Como forma de discutir o aprimoramento do método utilizado pelo MAPA para estimar a reação de calcários após a aplicação no solo, que é fundamentada na reatividade (RE), foram desenvolvidos modelos de regressão múltipla para uso de outros atributos em complemento à RE. Primeiramente foram identificadas as principais variáveis correlacionadas com a reação dos calcários comerciais após aplicação no solo. Essa etapa foi realizada usando-se análise multivariada por componentes principais, tendo como dados de entrada os atributos de caracterização dos calcários, a solubilidade em ácido acético 1% e a reação aos 90 dias, em um total de dez variáveis (Figura 20).



**Figura 20.** Análise multivariada por componentes principais para os atributos de caracterização dos calcários, solubilidade em ácido acético 1% e reação no solo após 90 dias de incubação.

As componentes principais 1 e 2 explicaram 81,7 da variância do total. A componente 1 está muito relacionada com a granulometria, visto que nos extremos aparecem as peneiras de frações mais grosseiras, contra a RE e a fração fundo (passante na peneira 50).

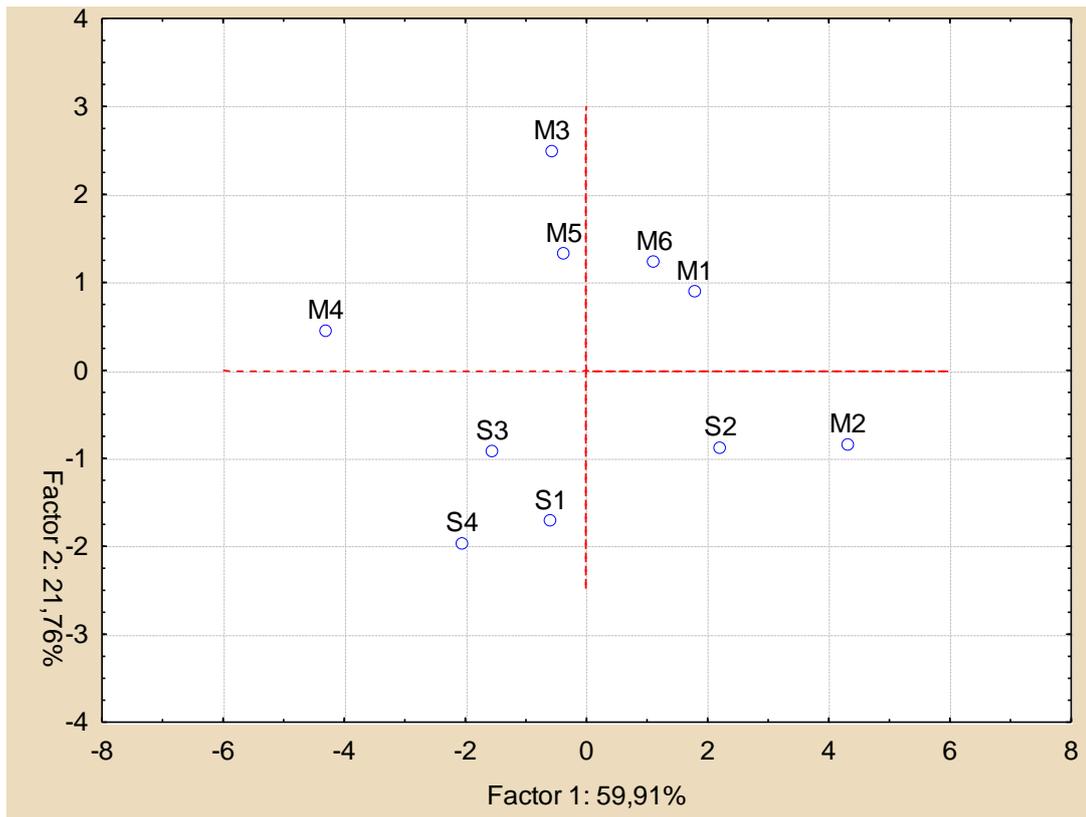
Na componente 2 há discriminação entre teores de MgO e CaO, em que o teor de CaO aparece muito relacionado com a solubilidade e a reação dos calcários no solo aos 90 dias, o que confirma outras discussões já realizadas no documento e

também alguns resultados relatados na literatura (Gallo & Catani, 1954; Gallo & Catani, 1956).

Fica claro pela Figura 20 que a reação dos calcários aos 90 dias encontra-se com mesmo vetor na componente 1 da RE e PRNT. No entanto, na componente 2 o vetor é no sentido inverso a estes. Isso significa que a reação do calcário está mais relacionada com o teor de CaO e a solubilidade, do que com a RE e o PRNT. No caso do PRNT, este é calculado também em função da RE e, portanto, espera-se alguma correlação entre eles. Para evitar variáveis muito correlacionadas foram excluídos o PN e a fração retida na peneira 10.

Levando-se em conta a origem do calcário, e a distribuição nas componentes 1 e 2, é possível identificar os grupos de calcários comerciais e suas características (Figura 21).

A discriminação principal entre as origens sedimentar e metamórfica é feita na componente 2, em que os calcários metamórficos ocuparam os quadrantes superiores, ou seja, caracterizados pela granulometria mais fina, maiores valores para reatividade e PRNT, e maiores teores de MgO. Os calcários sedimentares ocuparam os quadrantes inferiores, caracterizados pela maior reação aos 90 dias, maior solubilidade em ácido acético 1%, e maiores teores de CaO e de sílica + insolúveis.



**Figura 21.** Projeção das origens dos calcários, com as variáveis estudadas nos componentes principais.

Na sequência, foram realizadas algumas tentativas de modelos lineares múltiplos para a estimativa ou previsão da reação dos calcários aos 90 dias, usando-se a RE em conjunto a outras variáveis avaliadas. Os melhores resultados envolveram o uso do teor de MgO (ou CaO) e a solubilidade em ácido acético. No entanto, MgO (ou CaO) em conjunto com a RE não resultava em boa estimativa e, dessa forma, seguiu-se com o uso da RE e da solubilidade - Equação (14).

$$\text{Reação 90 dias} = 38,764 + 0,229 \cdot \text{RE} + 0,778 \cdot \text{Solubilidade} \quad (14)$$

A Equação 14 apresentou valor de r igual a 0,949 e probabilidades associadas aos termos independente, ao termo que multiplica RE e ao termo que multiplica a solubilidade iguais a respectivamente: 0,065; 0,3542; e 0,0005.

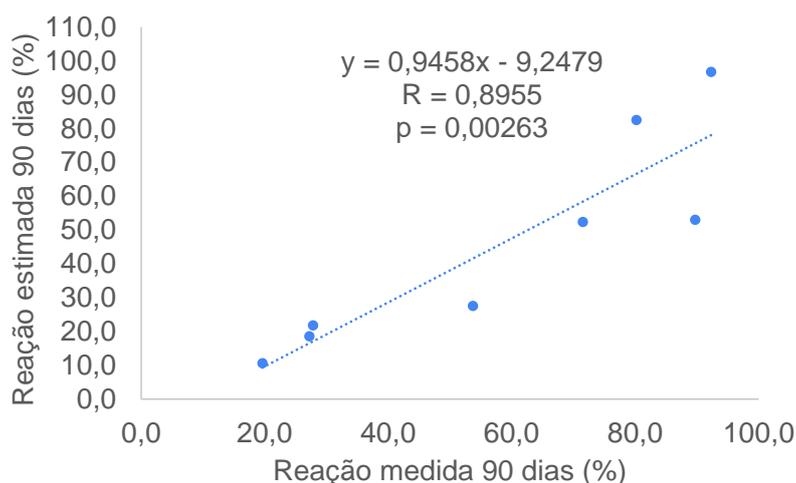
O termo independente da equação significa que, caso a RE seja igual a zero e a solubilidade seja igual a zero também, a reação aos 90 dias, ainda sim, seria de 38,76%. De forma objetiva foi feito ajuste para que a equação passe em zero, ou seja,

que estime em zero de reação aos 90 dias, caso RE e solubilidade também sejam zero – Equação 15.

$$\text{Reação 90 dias} = 0,723 \cdot \text{RE} + 0,669 \cdot \text{Solubilidade} \quad (15)$$

Após forçar a passagem em zero, o valor de r foi a 0,998 e os termos que multiplicam RE e solubilidade apresentaram-se altamente significativos, com probabilidades < 0,0001 e 0,0014, respectivamente.

Essa equação foi validada quanto a estimativa da reação dos calcários construídos discutidos no item 4.2. Valores calculados, em função da RE e da solubilidade em ácido acético (Equação 15), da reação desses calcários aos 90 dias foram plotados contra os valores medidos (Figura 22).



**Figura 22.** Correlação entre valores estimados de reação dos calcários após 90 dias de aplicação no solo e valores quantificados.

O modelo (Equação 15) foi eficiente na estimativa da reação dos calcários, com r de 0,895 e probabilidade de 0,0026, mesmo considerando que os calcários de origem sedimentar foram construídos com o S2 comercial, de maior teor de MgO, ao contrário dos outros três avaliados. Embora o modelo não utilize o teor de MgO, na prática este interfere na solubilidade e reação, conforme já discutidos neste

documento. Dessa forma, há expectativa de desempenho ainda melhor quando aplicados calcários sedimentares com menores teores de MgO.

## 5. CONCLUSÃO

Calcários sedimentares são mais reativos na comparação com calcários metamórficos, em granulometrias semelhantes, sendo a reatividade, os teores de CaO e MgO e a solubilidade em solução ácida bons indicadores da reação desses materiais no solo.

Calcários sedimentares são duas vezes mais solúveis que calcários metamórficos, considerando a mesma peneira priorizada.

A reação de calcários pode ser melhor estimada usando método de extração química com solução de ácido acético 1% (solubilidade), em conjunto com a reatividade, no qual foi definida e validada equação para tal.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARDE, J. C., & RODELLA, A. A. O equivalente em carbonato de cálcio dos corretivos da acidez dos solos. **Scientia Agricola**, 53(2-3), p. 204–210, 1996.

ALCARDE, J. A., & RODELLA, A. A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: CURTI, N. et al. eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p. 291-334, 2003.

ALVAREZ V., V. H. & RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G. & ALVAREZ V., V.H., eds. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5a aproximação. Viçosa, MG, CFSEMG, 359p., 1999.

BARBOSA, R. C. **Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário para a produção de cal e produção de dióxido de carbono**. Dissertação

de Mestrado em Engenharia Química - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, 94 p., 2014.

BELLINGIERI, P. A. **Avaliação em laboratório da eficiência de diferentes frações granulométricas de calcários agrícolas**. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - USP., 117 p., 1983.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 35, de 04 de julho de 2006. Aprova as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados a agricultura **Diário Oficial da União - Seção 1**, Brasília, n. 132, p. 1-10, 12 jul. 2006.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; JÚNIOR, D. M.; BOARETTO, R. M.; RAIJ, B. V. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas (IAC. Boletim Técnico, 100), 2022.

CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A. & BARTH, G. Surface application of lime for crop grain production under a no-till system. **Agronomy Journal**, Wisconsin, vol. 97, p. 791-798, 2005.

CARVALHO, M. L.; DIAS, V. G.; DA SILVA, F. C.; RAIZER, A. J.; MARCHIORI, L. F. S.; DE ANDRADE, C. A. **Resposta de cana-de-açúcar a calagem com a utilização de calcários diferentes em relação a origem da rocha**. In: Congresso Latino-americano de Ciência do Solo, 23.; Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 38., 2023, Florianópolis. Anais [...]. Florianópolis: Epagri. p. 873, 2023

CIOTTA, M. N.; BAYER, C.; ERNANI, P. R.; FONTOURA, S. M. V.; WOBETO, C.; ALBUQUERQUE, J.A. Manejo da calagem e os componentes da acidez de Latossolo Bruno em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**. v. 28, n. 2, p.317–326, 2004.

DA SILVA, M. A. S.; SANTOS, A. B.; MACHADO, P. L. O. A.; ALCANTARA, F. A.; FAGERIA, N. K.; DA SILVA, O. F. **Cultivo do arroz: correção da acidez do solo** – Portal Embrapa. 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz/producao/sistema-de-cultivo/arroz-irrigado-na-regiao-tropical/correcao-do-solo-e-adubacao/correcao-da-acidez-do-solo>>.

GALLO, J. R. Estudo da solubilidade, em solução de ácido acético a 1%, de alguns materiais calcários de grau de finura comercial. **Bragantia**, Campinas, v.13, p.133-139, 1954.

GALLO, J. R.; CATANI, R.A. Solubilidade de alguns tipos de calcários. **Bragantia**, Campinas, v.13, p.63-74, 1954.

GALLO, J. R. CATANI, R. A. Efeito de três tipos de calcários na Reação do solo e no desenvolvimento da Soja. **Bragantia**, Campinas, v. 15, p. 121-130, 1956.

INSTITUTO AGRONÔMICO. **Ensaio de proficiência IAC para laboratórios de análise de solo para fins agrícolas**. Relatório N°2/2022, amostras 601 a 604, ano 39, 22 p., 2022.

JAPAN/KOREA INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RESOURCES RECYCLING AND MATERIALS SCIENCE, 11th., 2014, Osaka, Japão. Hydraulic Activity and Synthetic Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate according to Geological Properties of Limestone. Osaka, Japão: **Resources Processing**, p. 26-31. 2014.

FRÁGUAS, J. C. Tolerância de porta-enxertos de videira ao alumínio do solo, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n.7, p.1193-1200, jul. 1999.

KINJO, T. **Capacidade de troca de cátions em relação ao pH do solo**. Piracicaba, 1967. 52p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP.

KOTOWSKI, D. L. **Qualidade do calcário sob diferentes condições de armazenamento na região das Missões.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Agronomia, Cerro Largo - RS, 42 p., 2019.

KURIHARA, C. H.; MAEDA, S.; HERNANI, L. C.; SILVA, W. M. Eficiência relativa de frações granulométricas de calcários sul-matogrossenses. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n.8, p.1443-1449, ago. 1999.

LOPES, A. S; SILVADDFD, M. C; GUILHERME, G. R. L. Acidez do Solo e Calagem. **Boletim Técnico Nº1 ANDA.** São Paulo, n. 1, p. 1-17, 3. ed. 1991.

LOPES, A. S. & GUIMARÃES, P. G. (coord) **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais.** 4ª aproximação, Lavras, CFSEMG – Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1989. 176p.

MALAVOLTA, E. A prática da calagem. (**Boletim Técnico 2**). 3. ed. Sorocaba: Indústria Mineradora Pagliato Ltda, 1984.

OLIVEIRA, I. A.; MARQUES JUNIOR, J.; COSTA CAMPOS, M. C.; de Aquino, R.E.; de Freitas, L.; Silva Siqueira, D. & da Cunha, J.M. (2015) – Variabilidade espacial e densidade amostral da suscetibilidade magnética e dos atributos de Argissolos da Região de Manicoré, AM. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** vol. 29, n. 3, p. 668-681.

PALANIANDY, S.; AZIZLI, K. A. M.; HUSSIN, H.; HASHIM, S. F. S. Study on mechano chemical effect of silica for short grinding period. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, n. 4, p. 195–202, 2007.

PEREIRA, L. A. **Alterações químicas no solo após o processo de calagem.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Centro Universitário de Formiga - UNIFOR, Formiga, 41 p., 2018.

PRIMAVESI, A. C. & PRIMAVESI, O. **Características de corretivos agrícolas.** In: EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Documentos 37. 2004.

QUAGGIO, J. A. **Critérios para calagem em solos do Estado de São Paulo.** Piracicaba, 1983. 76p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes.** International Plant Nutrition Institute, . 420 p., 2011.

RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo.** Vol. 100. Campinas: IAC, 1996.

RAIJ, B. V.; SACCHETTO, M. T. D. Correlações entre o pH e o grau de saturação em bases nos solos com horizonte B textural e horizonte B latossólico. **Boletim Científico do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo.** Campinas, v. 27, n. 17, 1968.

RODRIGHERO, M. B.; BARTH, G.; CAIRES, E. F. Aplicação superficial de calcário com diferentes teores de magnésio e granulometria em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo,** v. 39, n. 6, p. 1723–1736, 2015.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento.** Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 26 p. 2010.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e dolomito. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações.** 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. cap. 16, p. 363-367, 2008.

SIRTOLI, A. E. et al. **Diagnóstico e recomendações de manejo de solo:** aspectos teóricos e metodológicos. Curitiba: UFPR/Setor de Ciências Agrárias, 2006.

SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C. **Eficiência de calcário sedimentar com diferentes granulometrias na correção do solo e disponibilização de silício.** Relatório de pesquisa - Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”. 24 p., 2014.

SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C. Métodos de determinação de cálcio e magnésio trocáveis e estimativa do calcário residual em um latossolo submetido à aplicação de calcário e gesso em superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 32. p. 663-673, 2008.

SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C.; FERNANDES, A. M.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; VITTI, G. C. Reactivity of sedimentary and metamorphic limestones of different particle sizes under controlled conditions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 50, pages 464-473, 2019.

SOUSA, D. M. G; MIRANDA, L. N.; OLIVEIRA, S. A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F., ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 1017 p., 2007.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A. & TEIXEIRA, W. G.– **Manual de métodos de análise de solo**. 3ª edição revista e atualizada. Brasília, DF: EMBRAPA. 573 p., 2017.

WALKER, Rachel A.et al. Preservation of York Minster historic limestone by hydrophobic surface coatings. **Science Reports**, Cidade de Iowa, Estados Unidos, v. 2, n. 880, p.1. 2012.

WELLENKAMP, F.J. **Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999.