

O calcário e as grutas calcárias

José Marcus de Oliveira Godoy

Este documento tem nível de compartilhamento de acordo com a licença 3.0 do [Creative Commons](http://creativecommons.org).



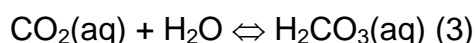
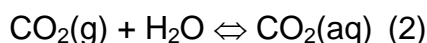
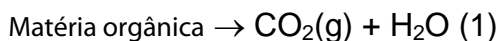
<http://creativecommons.org.br>
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/br/legalcode>

O calcário e as grutas calcárias

Desde os primórdios, as cavernas sempre alimentaram o imaginário da civilização humana. Elas funcionaram como morada para o homem primitivo, provendo, hoje, um registro da organização social dos nossos antepassados longínquos. Existem, no Brasil, sítios arqueológicos famosos abrigados em cavernas como, por exemplo: as grutas de Maquiné (MG), as grutas do Parque Estadual e Turístico do Alto Ribeira (PETAR, SP), sem falar no Parque Nacional da Serra da Capivara (PI) – um dos mais importantes sítios arqueológicos da América do Sul, local onde foram encontrados vestígios de presença humana com mais de 50 mil anos de idade.

Embora existam cavernas em ambientes rochosos, especialmente em regiões costeiras, os sistemas mais conhecidos e famosos por sua beleza plástica se encontram em ambientes cársticos, ou seja, em locais cujo solo e subsolo são ricos em carbonatos (calcários e dolomitas).

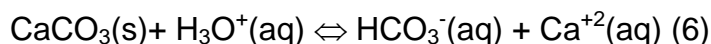
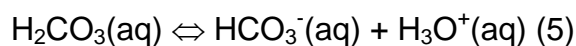
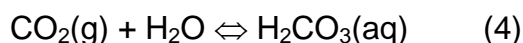
O processo de formação dessas cavernas é um bom exemplo de sistema de equilíbrios químicos múltiplos, começando com a degradação da matéria orgânica existente nas camadas superiores do solo, com a consequente formação de gás carbônico, $\text{CO}_2(\text{g})$. A solubilidade do gás carbônico em água é decorrente da sua pressão parcial, ou seja, com o aumento desta pressão, devido à decomposição da matéria orgânica, há um aumento na concentração do CO_2 dissolvido na água ($\text{CO}_2(\text{aq})$). O $\text{CO}_2(\text{aq})$ reage com as moléculas da água dando origem ao ácido carbônico. Essa reação é típica dos anidridos (anidrido+água = ácido). Como todo ácido fraco, o ácido carbônico se dissocia, parcialmente, produzindo o ânion correspondente (bicarbonato) e o íon hidrônio (hidrogênio ácido). Esse hidrogênio ácido promove, então, a dissolução do carbonato – por exemplo, carbonato de cálcio - dando origem ao processo de formação das cavernas.



Embora possa parecer que as moléculas de água produzidas na reação (1) sejam as consumidas na reação (2), na realidade, as moléculas de água da segunda reação representam a água da chuva que penetra no solo, dissolve e arrasta o CO_2 produzido. Essa água da chuva enriquecida em gás carbônico promoverá a dissolução dos carbonatos existentes nas camadas mais profundas do solo.

O efeito do CO_2 na diminuição do pH da água da chuva pode ser facilmente comprovado. Após os momentos iniciais de uma chuva, recolha água em um copo limpo e meça o pH (use um pHmetro, uma fita indicadora de pH ou mesmo um indicador de pH feito com extratos naturais). Deixe em repouso por algumas horas e torne a medir o pH. Você notará uma diminuição no valor observado, devendo se estabilizar em torno de 5,7.

De modo a facilitar a compreensão, usualmente, as equações químicas (2) e (3) são unidas em uma só:



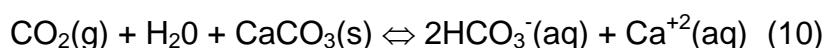
Repare que, a partir da equação (4), temos equações que representam equilíbrios químicos reversíveis, podendo ser descritos pelas respectivas constantes de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (7)$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (8)$$

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{Ca}^{+2}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (9)$$

Sabemos que, ao somarmos equações químicas, multiplicamos as constantes de equilíbrio, desta forma:



$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{+2}]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (11)$$

Note que uma diminuição na pressão parcial do $\text{CO}_2(\text{g})$ acarretará uma diminuição da concentração de Ca^{+2} em solução, ou seja, na precipitação do carbonato de cálcio, em parte, que havia sido dissolvido anteriormente. Essa precipitação, no interior das cavernas, ocorre na forma de estalactites e estalagmites.

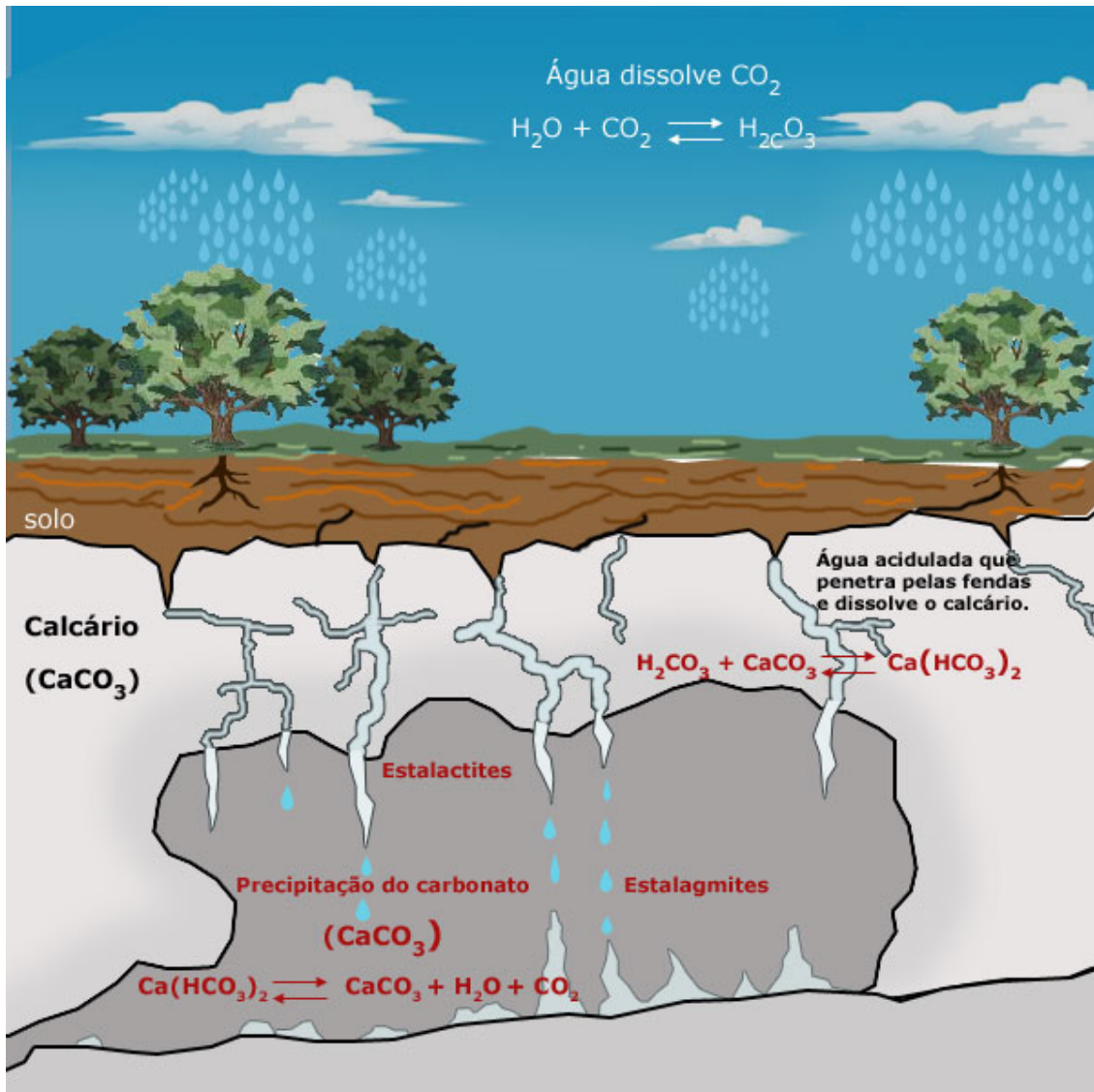
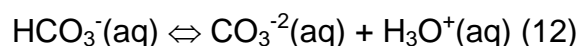


Figura 1

Alcalinidade e dureza de águas

Vimos que a dissolução dos carbonatos pelo ácido carbônico acarreta um aumento das concentrações de íons bicarbonato e cálcio dissolvidos na água. Essa relação entre bicarbonato/carbonato e elementos alcalino-terrosos - em particular, cálcio e magnésio - é muito comum nas águas em geral. Por essa razão, costuma-se expressar a concentração dessas espécies de uma forma muito particular, ou seja, em mg CaCO₃/L.

Denomina-se alcalinidade a capacidade que um corpo d'água tem em neutralizar a adição de ácidos. Em águas naturais, essa capacidade é dada pela concentração dos íons bicarbonato/carbonato. Um exemplo de como isso ocorre é dado pela reação (5). Ao adicionarmos hidrogênios ácidos, há um deslocamento do equilíbrio químico que é neutralizado pela reação do bicarbonato e que, conseqüentemente, provoca a formação de ácido carbônico. Reação semelhante ocorre envolvendo íons carbonato com a formação de bicarbonato:



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (13)$$

Baseados na própria definição da alcalinidade, podemos pensar em um método adequado para sua determinação. Essa determinação se dá por meio de uma titulação ácido-base, na qual o titulado é a nossa amostra de água e o titulante, um ácido forte diluído - em geral, ácido sulfúrico 0,01 mol/L. São empregados dois indicadores ácido-base: a fenolftaleína e o alaranjado de metila. A primeira mudança de cor, de rosa para incolor, corresponde ao final da transformação dos íons carbonato em íons bicarbonato (equação 12); e a segunda, de amarelo para laranja, indica o final da reação envolvendo os íons bicarbonato conforme a equação (5). A figura abaixo ilustra uma curva de titulação carbonato/bicarbonato.

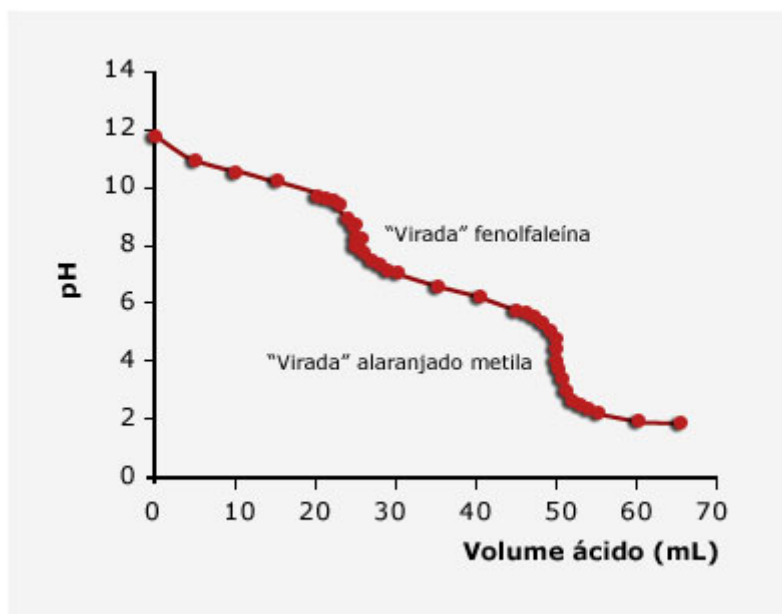


Figura 2: Curva de titulação envolvendo uma solução de Na_2CO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Assim como associamos a presença de carbonato/bicarbonato dissolvidos em água, também associamos a presença de cálcio e magnésio com o termo dureza da água. Dessa forma, uma água contendo uma elevada concentração de cálcio e magnésio é dita como sendo uma água dura. Como vimos, uma provável origem desses íons em solução é a dissolução dos carbonatos existentes no solo (por exemplo: calcita, aragonita ou dolomita). Ao expressar a dureza e a alcalinidade em $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ estamos, na realidade, indicando essa origem potencial.

A presença de uma elevada concentração de cálcio e magnésio na água causa uma série de problemas de ordem prática em nosso dia a dia e também tem implicações bastante sérias na indústria. Sabões e xampus não formam espumas quando utilizamos águas de dureza elevada, devido à precipitação de sais insolúveis de cálcio com os ácidos graxos (gorduras). Se vocês repararem nos rótulos de sabões e xampus, notarão a presença de um sal: o sal di sódico do ácido etileno di-amino tetra-acético. Esse composto, o EDTA, é empregado para evitar a formação do precipitado de cálcio com as gorduras. O EDTA pertence a uma classe de compostos químicos chamados agentes complexantes. Podemos pensar nesses agentes complexantes como substâncias que irão "imobilizar" o cálcio, evitando, assim, a formação do precipitado. Na época dos nossos avós, quando era comum o uso de banheiras, esse processo era percebido com nitidez por meio da formação de uma linha escura na altura da água: "olha só como você estava sujo, olha a linha de sujeira que se formou" - diziam nossos avós.

Outra consequência relacionada com a dureza da água é a formação de depósitos em caldeiras, que dão origem a pontos de baixa dissipação de calor e, portanto, de superaquecimentos. Para evitar a explosão das caldeiras, algo não incomum nos noticiários, é necessária a remoção periódica das incrustações formadas. Mas, para isso, é fundamental sabermos sobre a natureza dessas incrustações.

As formadas por carbonatos são de fácil remoção com auxílio de uma solução ácida, enquanto soluções de outra natureza necessitam de outros removedores químicos ou de uma remoção física. Neste último caso, por meio de um processo denominado abrasão. Como a origem dessas incrustações é a água utilizada, ao determinarmos a relação entre dureza e alcalinidade podemos antever a natureza do tipo de depósito formado. Quando a dureza é inferior à alcalinidade, ou seja, quando há mais íons carbonato/bicarbonato do que cálcio/magnésio, esse depósito deverá ser um carbonato. Neste caso, denominamos a dureza de "dureza temporária". Por outro lado, quando encontramos uma dureza superior à alcalinidade, teremos um depósito duplo de carbonatos e outros sais, frequentemente, sulfatos, ou seja, há uma mistura de dureza temporária (carbonatos) e de dureza permanente (outros). Interessante notar que, assim como a alcalinidade é determinada por meio de uma titulação ácido-base, a dureza também é determinada por esse método, empregando como titulante, é claro, o EDTA.

Espeleotemas

A palavra espeleotema tem origem grega e significa depósito de caverna. Existem diferentes tipos de espeleotemas, mas os mais comuns são as estalactites e as estalagmites.

A água presente nas goteiras das cavernas é rica em cálcio, bicarbonato e CO_2 e, ao emergir no teto da caverna, perde gás carbônico ficando saturada em carbonato de cálcio que se precipita. Quando o precipitado gerado fixa-se ao teto há, com o passar dos anos, a formação de uma estrutura sólida pendente - em geral, cônica - denominada estalactite. As estalactites possuem um canal interno, mas seu crescimento lateral ocorre nas paredes externas, por onde escorrem as gotas que brotam no teto.

As estalactites possuem uma estrutura anular que pode ser utilizada para sua datação. As formações geradas possuem tamanhos, largura e altura variados.

Nem todo carbonato dissolvido se deposita nas estalactites. Uma parte cai junto com a gota de água e forma um precipitado no chão. O lento acúmulo provocado pela sequência de gotas provoca o surgimento de estalagmites, que crescem verticalmente em direção ao teto. Por serem formadas pelas gotas que caem, as estalagmites não possuem um canal interno, costumam ter a ponta arredondada e o

formato aproximadamente cilíndrico. Na maior parte dos casos, há uma estalagmite para cada estalactite, mas grandes estalagmites podem ser formadas por vários gotejamentos diferentes. Quando as estalactites e estalagmites se encontram, surge uma coluna.

Certamente, toda água que se infiltra no solo até o teto de uma caverna acaba dando origem a uma estalactite e uma estalagmite. Outros tipos de formação são possíveis, como por exemplo:

- Cortinas e bandeiras: quando a gota escorre por um teto inclinado e, ao escorrer, forma um rastro de calcita. Com o tempo, esse depósito cresce verticalmente dando origem a uma formação semelhante a uma cortina;
- Represas de travertino: quando o escoamento pelas paredes dão origem a pequenos diques, formando estruturas que lembram uma piscina escalonada;
- Flores (flores de calcita, de aragonita ou de gipsita).

Por apresentarem uma estrutura anelar, as estalactites têm sido utilizadas como um registro histórico das mudanças climáticas acontecidas nos últimos milhares de anos. Realizando-se a datação de alguns deles, em geral, por técnicas de datação absoluta como o $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, pode-se obter uma relação entre número de anéis formados por intervalo de tempo, como demonstrado na Figura 6a e 6b. No caso em questão, a velocidade de crescimento dos anéis é de 0,30mm/ano. Como podemos verificar nas reações (4) a (6), a razão atômica entre os isótopos de ^{18}O e ^{16}O na estalactite depende da razão encontrada na água que infiltrou no solo que, por sua vez, é função da temperatura atmosférica existente na época.

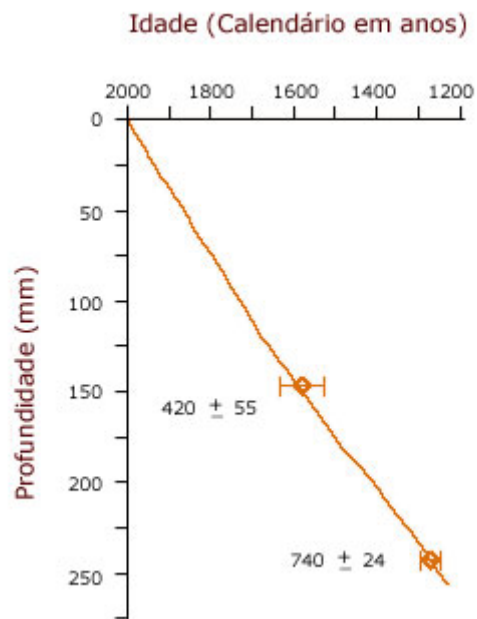


Figura 3: Determinação da velocidade de crescimento por meio da datação de suas camadas (JGR 107 (D20), 4434).