

SOLUBILIDADE DE ALGUNS CALCÁRIOS E ESCÓRIAS DE ALTO FORNO EM QUATRO SOLVENTES QUÍMICOS^{1/}

Joaquim Eure Pereira^{2/}
José Mário Braga^{3/}
Onofre Cristo B. Pinto^{3/}
Laede Maffia de Oliveira^{4/}

1. INTRODUÇÃO

Os corretivos usados na Agricultura são, em geral, avaliados pela «eficiência relativa» e pelos teores de macro e micronutrientes (4,5).

Em alguns Estados do Brasil e noutros países, o material corretivo tem merecido estudos mais amplos, sobretudo do ponto de vista geológico (6, 7), estudos estes que têm fundamental importância para o conhecimento de sua velocidade de solubilização, principalmente no caso de calcários.

O grau de solubilidade dos materiais calcários depende, principalmente, de três características fundamentais: a) origem do calcário; b) tamanho de suas partículas mineralógicas; c) relação entre os teores de cálcio e de magnésio exis-

^{1/} Parte da tese do primeiro autor, como exigência complementar para a obtenção do título de MS em Fitotecnia.

Recebido para publicação em 23-07-1979.

^{2/} Técnico do IBC, lotado no SERAC — CARATINGA. 35300 Caratinga, MG.

^{3/} Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa. 36570 Viçosa, MG.

^{4/} Departamento de Matemática da Universidade Federal de Viçosa. 36570 Viçosa, MG.

tentes na rocha calcária.

Quanto à origem desse tipo de rocha, GALLO (6) observou que a natureza geológica do calcário natural, mais que a composição granulométrica, é de grande importância para a solubilidade dos materiais estudados e que, dentre eles, os dolomíticos, de origem sedimentar, são os mais solúveis. Além disso, estudos comparativos entre as solubilidades de calcários sedimentares e metamórficos (7) mostram que os primeiros foram mais solúveis que os últimos, não obstante tivessem a mesma composição química.

Tanto a origem quanto a velocidade de solubilização do material corretivo são influenciadas pela granulometria. Com respeito à relação entre essas duas variáveis, foram realizados muitos trabalhos (2, 3, 6, 7, 8, 13).

Com bases nessas informações, este trabalho teve os seguintes objetivos:

Obter dados sobre o grau de solubilidade de material corretivo e classificar alguns tipos de corretivos de granulometria comercial pela velocidade de solubilização.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram testados onze tipos de corretivos: duas escórias de siderurgia, dois carbonatos (de cálcio e de magnésio) e sete calcários.

Os calcários eram originários dos Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e Espírito Santo; os carbonatos eram sais p.a. e foram usados como referência para o estudo dos demais corretivos; as escórias eram de dois tipos, de acordo com o processo de obtenção: uma anterior ao processo de obtenção do ferro gusa, denominada «escória granulada de alto forno», e outra do processo de purificação do aço, denominada «escória de aciaria».

Os onze corretivos foram identificados, neste trabalho, por algarismos romanos e por dois números, separados por hífen: o primeiro significa o teor de cálcio e o segundo o teor de magnésio. Esses dois teores foram expressos em números inteiros. As escórias foram identificadas pela letras «EG» e «EA», isto é, escória granulada e escória de aciaria, respectivamente.

Os corretivos foram analisados quimicamente, tendo-se quantificado os teores de cálcio e magnésio por meio de absorção atômica (15). A identificação dos onze corretivos, assim como dos teores dos elementos analisados, encontra-se nos Quadros 1 e 2.

Além da caracterização química dos calcários naturais, procurou-se obter, no ato da coleta desses materiais, alguns índices que pudessem propiciar informações relativas à origem das rochas e, se possível, ao seu grau de metamorfismo, nesse caso, para as tipicamente metamórficas. Assim, com base nas observações de campo e noutras informações (1, 10, 11, 12, 14), foi possível reunir algumas características geológicas dos materiais corretivos naturais (Quadro 3).

Para testar a solubilidade desses corretivos, foram usados quatro solventes: ácido acético (CH_3COOH) a 1%, ácido clorídrico (HCl) 0,1 N, cloreto de amônio (NH_4Cl) 1 N e ácido etileno-diamino-tetra acético de sódio (EDTA.Na_2) 0,25 N.

Pelo teste de solubilidade estudou-se a velocidade de solubilização dos corretivos nos solventes, onde foram usadas porções granulométricas de 8 - 20, 20 - 60 e > 60 mesh. A relação solvente-soluto foi de 30 ml para 1 g. Para isso, cada grupo de granulometria foi lavado com água deionizada, e, depois de secado, 5 g de cada fração foram pesados e colocados em recipientes plásticos, aos quais se adicionaram 1.500 ml do solvente. Diariamente, o conteúdo de cada porção era agitado três vezes, com o auxílio de um bastão de vidro, a intervalos de 5 horas.

Depois de 12, 36, 60, 84 e 108 horas, tomaram-se alíquotas de 15 ml e fizeram-se

QUADRO 1 - Identificação dos materiais corretivos de acordo com suas origens

Identificação	Natureza do Material		Procedência	
		Local	Município	Estado
I 34-01 (*)	calcário	Pedreiro	Poté	MG
II 38-01	calcário	Capão da Cruz	Sete Lagoas	MG
III 28-01	calcário	Córrego dos Tenentes	Santa Luzia	MG
IV 19-11	calcário	Riacho dos Inconfidentes	Ouro Preto	MG
V 24-09	calcário	Pedra Mármore	Mar de Espanha	MG
VI 28-06	calcário	Pedra do Salvador	Italva	RJ
VII 22-12	calcário	Vargem Alta	Cachoeiro do Itapemirim	ES
VIII 28-03 EG	escória de gusa	Usiminas	Ipatinga	MG
IX 25-04 EA	escória de aciaria	Usiminas	Ipatinga	MG
X 40-00	CaCO ₃ p.a.	-	-	-
XI 00-28	MgCO ₃ p.a.	-	-	-

* As expressões numéricas separadas por hífen correspondem, na mesma ordem, aos teores percentuais aproximados de Ca e de Mg dos materiais corretivos.

QUADRO 2 - Teores de Ca e de Mg nos materiais corretivos

Corretivos	Ca	Mg
	(%)	
I 34-01	34,5	1,3
II 38-01	38,5	0,9
III 28-01	28,3	1,5
IV 19-11	19,3	10,7
V 24-09	24,5	8,7
VI 28-06	28,1	6,3
VII 22-02	22,5	11,7
VIII 28-03 EG	28,5	3,2
IX 25-04	25,0	4,4
X 40-00	39,9	-
XI 00-28	-	28,2

análises de cálcio e magnésio, por absorção atômica. O grau de solubilidade do material corretivo foi avaliado de acordo com o CaCO_3 equivalente, em relação ao teor percentual total existente no material.

O modelo matemático usado na análise estatística dos dados foi definido com base em testes preliminares e em alguns elementos indicadores, tais como coeficiente de determinação, significância estatística dos coeficientes de regressão e sinal dos coeficientes de regressão.

De acordo com os elementos indicadores, o modelo apropriado para o caso foi o polinomial do segundo grau, com duas variáveis independentes, x_{1i} e x_{2i} , dado pela seguinte equação:

$$Y = b_0 + b_{11} X_{1i} + b_{22} X_{2i} + b_1 X_{1i} + b_2 X_{2i} + b_{12} + e_i$$

em que

Y = solubilidade do CaCO_3 no material corretivo;

X_{1i} e X_{2i} = variáveis independentes, representativas do tempo (em horas) e da granulometria (em milímetros), respectivamente;

b_0 = constante de regressão;

b_{11} , b_{22} , b_1 , b_2 e b_{12} = coeficientes de regressão;

e = variável aleatória, normal e independentemente distribuída, com média 0 (zero) e variância σ^2 .

Para X_{1i} , o tempo foi expresso em horas, e os valores atribuídos à variável foram 12, 36, 60, 84 e 108 horas.

Para X_{2i} , a granulometria foi expressa em milímetros, e os valores atribuídos à variável foram 1,60, 0,545 e 0,162 milímetros, valores estes que correspondem aos diâmetros das peneiras: 8 - 20, 20 - 60 e 60 - 200 mesh.

Em consequência das análises estatísticas, os materiais corretivos foram clas-

QUADRO 3 - Corretivos geológicos dos materiais corretivos naturais

Corretivos	Classificação Estratigráfica			Natureza	Textura	Cor Rocha pó	Brilho
	Era	Período	Série				
I 34-01	Paleozóica	Siluriano	BambuÍ	1. metamórfica	composto	cinza	fosco
II 38-01	"	"	"	"	"	cinza-esc. II Esc.	"
III 28-01	"	"	"	"	"	cinza-claro palha-claro	"
IV 19-11	Pré-Cambriana	Algonquiano	Minas	metamórfica	"	roxo-marrom	"
V 24-09	"	Pré-Cambriano	-	"	crystalino	gelo-branco	vítreo
		Indiviso					
VI 28-06	"	"	-	"	"	"	"
VII 22-12	"	"	-	"	"	"	"

sificados de acordo com a granulometria e a solubilidade. Para a primeira classificação foram usados os dados relativos ao grau de solubilização de cada fração granulométrica no solvente, em tempos determinados, e às proporções dessas frações na constituição do material. O cálculo final pode ser feito por meio de regra de três simples. A classificação dos corretivos quanto à solubilidade foi feita por meio da análise dos contrastes entre as médias, tendo-se usado o teste de Tukey, ao nível de 1% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência dos solventes empregados para avaliação do grau de solubilidade dos materiais corretivos é variável de acordo com o tipo de solvente e de granulometria, bem como com o tempo de contacto.

Quando se usou o ácido acético a 1%, a ordem de solubilidade dos materiais corretivos coincidiu perfeitamente com resultados de outros trabalhos (6, 7) e com a ordem de eficiência desses materiais corretivos (3, 9, 16, 17). Em ácido acético, os carbonatos de cálcio e de magnésio p.a. comportam-se como sendo os mais solúveis, seguidos, em ordem decrescente de solubilidade, pelos calcários muito ricos em cálcio (pobres em magnésio), pelos calcários com teores médios de cálcio e de magnésio e, finalmente, pelo grupo de corretivos constituídos de escórias e calcários pobres em cálcio (ricos em magnésio). Essa classificação sugere também que o grau de solubilização diminui no sentido das escórias e dos calcários metamórficos ricos em magnésio.

Para os corretivos menos solúveis, o tempo de contacto entre eles e o ácido acético é mais importante que aquele relacionado com os corretivos mais solúveis. Nestes, a maior intensidade de solubilização foi verificada no período de 12 a 60 horas, ao passo que, nos menos solúveis, esse período teve prolongamento de 108 horas.

Com relação à granulometria, a solubilização dos corretivos foi maior para as partículas menores. Para as partículas maiores, as originárias de materiais mais solúveis são mais sensíveis ao ataque do ácido acético a 1%. Na granulometria de 8 a 20 mesh, os contrastes entre os elementos do bloco formado pelos mais solúveis e pelos constituintes menos solúveis não foram significativos ($P < 0,01$).

Quando se considerou a granulometria de 20 a 60 mesh (Fig. 1), as curvas de solubilidade mostraram boa distribuição. Entretanto, numa mesma faixa de tamanho, e na maioria dos tempos de contacto, os graus de solubilidade dos diferentes materiais corretivos não apresentaram diferenças significativas ($P < 0,01$) entre os contrastes dos valores médios. Deste modo, quando o material é tratado com o ácido acético a 1%, esse tipo de granulometria pode ser recomendado, com algumas restrições. Na granulometria de 200 mesh, o comportamento dos corretivos foi semelhante ao observado na de 20 a 60 mesh.

Considerando, além da granulometria, o menor tempo de contacto (12 horas), a solubilidade dos materiais corretivos, expressa em percentuais de CaCO_3 equivalente, apresentou maior número de contrastes; conseqüentemente, na granulometria indicada, os graus de solubilidade apresentaram melhor definição com menor tempo de contacto.

Considerando, simultaneamente, o tempo de contato e a granulometria, o grau de solubilidade mais admissível, usando o ácido acético a 1%, foi obtido depois de 12 horas de contacto, com a granulometria de 60 mesh (Quadro 4).

Por outro lado, quando se usou o ácido clorídrico 0,1 N, foi menor a separação entre os corretivos, fato observado também quando se usou o ácido a 1% (Figuras 2, 3 e 4). Em conseqüência disso, pelas curvas de solubilidade não se observou

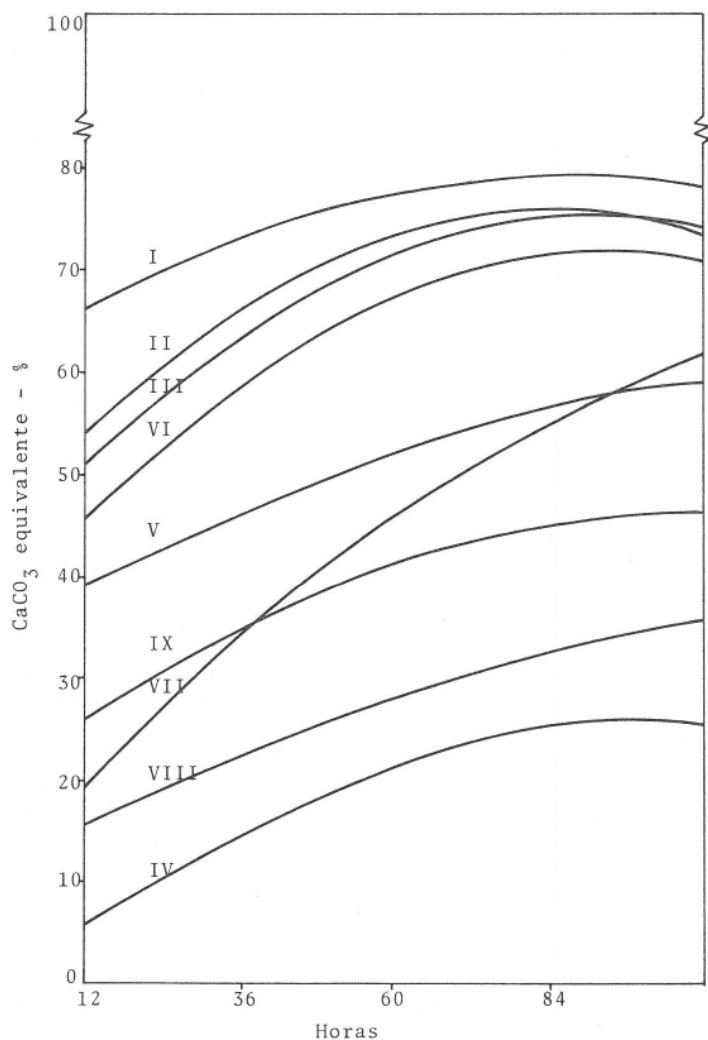


FIGURA 1 - Curvas de solubilidade dos materiais corretivos, na granulometria de 20-60 mesh, obtidas quando se ajustaram os teores percentuais de CaCO_3 equivalente, em relação ao teor total, solubilizados em ácido acético a 1%, com o tempo de contato, em horas.

QUADRO 4 - Teores percentuais de CaCO_3 equivalente, em relação ao teor total, solubilizados em diferentes solventes, por diversos tipos de materiais corretivos, no período de 12 horas e granulometria de 60 mesh. Médias de duas repetições

Corretivos	Solventes			
	Ácido acético	Ác. clorídrico	Cloreto amônio	EDTA
I 34-01	71,9 b (*)	71,1 c (*)	21,7 e (*)	78,4 c (*)
II 38-01	58,1 d	72,4 bc	28,4 c	80,8 b
III 28-01	65,7 c	74,4 b	35,7 b	80,7 b
IV 19-11	14,9 h	39,2 f	8,3 h	12,3 i
V 24-09	47,5 e	51,1 e	23,1 d	45,7 f
VI 28-06	49,7 e	54,4 d	18,3 f	47,6 e
VII 22-12	32,3 f	33,4 g	13,2 g	20,9 h
VIII 28-03 EG	21,2 g	34,8 g	12,2 g	9,2 j
IX 25-04 EA	36,7 f	37,9 g	35,3 b	40,5 g
X 20-00	99,6 a	98,1 a	28,6 c	83,6 a
XI 00-28	97,7 a	98,3 a	83,9 a	71,7 d

(*) As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey, ao nível de 1% de probabilidade.

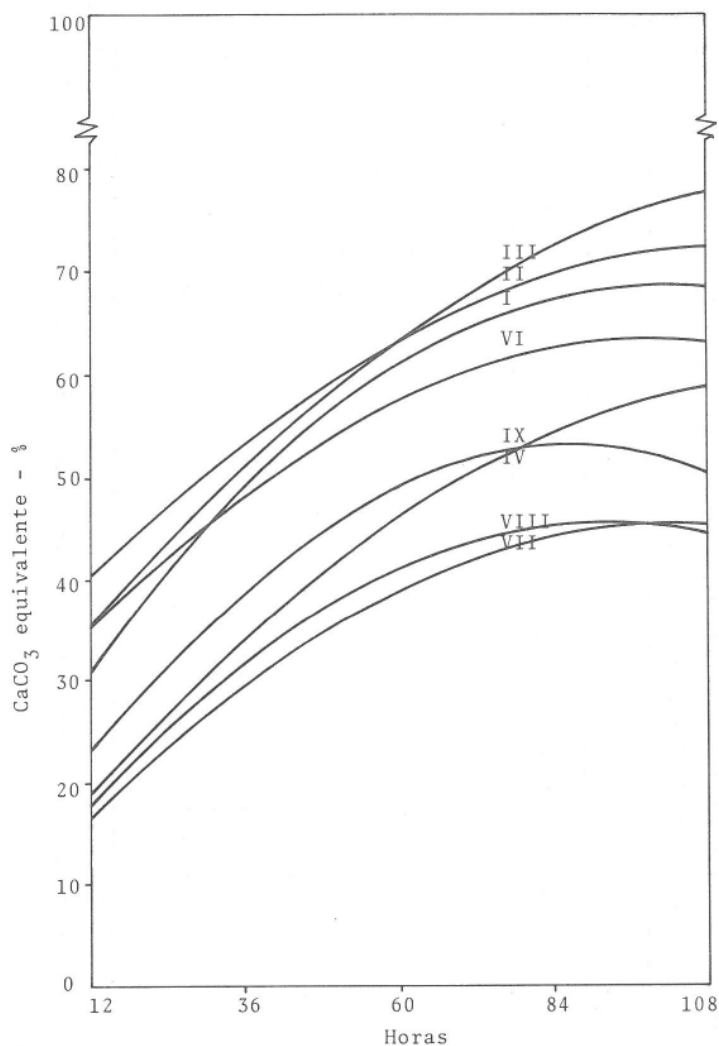


FIGURA 2 - Curvas de solubilidade dos materiais corretivos, na granulometria de 8-20 mesh, obtidas quando se ajustaram os teores percentuais de CaCO₃ equivalente, em relação ao teor total, solubilizados em ácido clorídrico 0,1 N, com o tempo de contato, em horas.

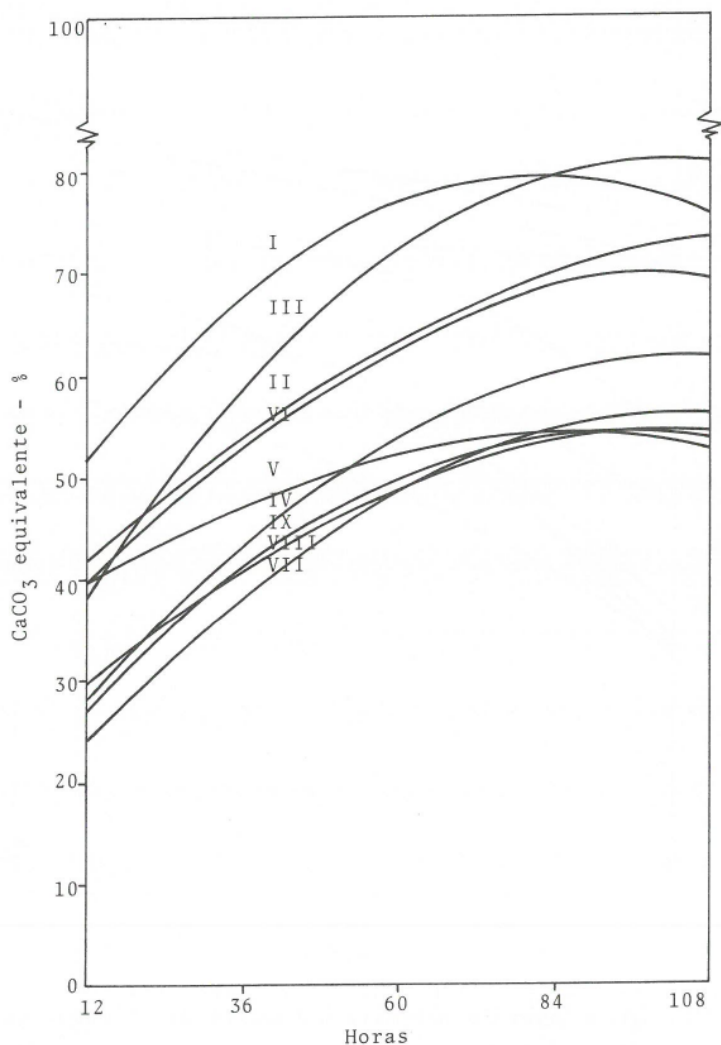
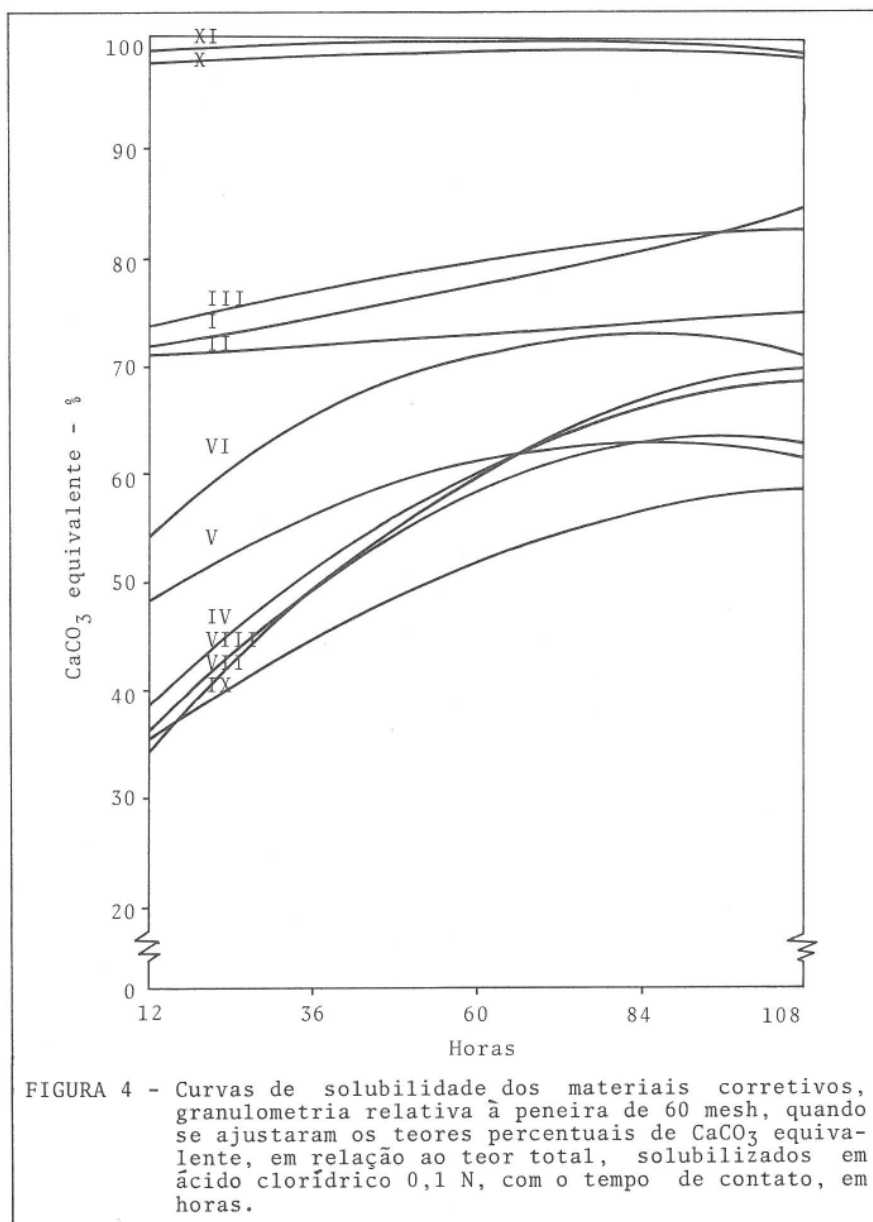


FIGURA 3 - Curvas de solubilidade dos materiais corretivos, na granulometria de 20-60 mesh, obtidas quando se ajustaram os teores percentuais de CaCO_3 equivalente, em relação ao teor total, solubilizados em ácido clorídrico 0,1 N, com o tempo de contato, em horas.



maior número de contrastes. Quando se trabalhou com ácido clorídrico 0,1 N, o tempo de contacto parece ter tido maior importância para as frações granulométricas de tamanhos maiores e no intervalo de 12 a 60 horas.

Na granulometria de 8 a 20 e 20 a 60 mesh, quando se usou o ácido clorídrico 0,1 N, as curvas de solubilidade dos corretivos foram semelhantes, e os contrastes,

pelo teste de Tukey, só foram significativos ($P < 0,01$) para um pequeno número de material corretivo. Diante disso, nessas granulometrias, não se deve recomendar o emprego desse ácido para a classificação dos materiais corretivos quanto ao grau de solubilidade. Os contrastes do grau de solubilidade somente foram evidenciados quando se usou a granulometria de 60 mesh, depois de um contacto de 12 horas.

Menor diferenciação entre os corretivos foi observada quando se usou o cloreto de amônio 1 N. As curvas de solubilização, considerando o tempo de contato, acumularam-se na parte inferior do diagrama de dispersão (Figura 5). Esse solvente, no qual o carbonato de cálcio p.a. se mostrou pouco solúvel, subestimou o valor dos corretivos mais ricos em cálcio. Usando, ainda, o cloreto de amônio, observou-se uma alteração na ordem de solubilização dos corretivos. Assim, a escória de aciaria (IX, 25-04, EA) foi caracterizada como material corretivo muito solúvel, quando se usou o cloreto de amônio.

Além dessa inversão, outras foram observadas. Por exemplo, em determinados tempos de contacto, calcários ricos em magnésio e de origem aparentemente metamórfica, até então considerados pouco solúveis (V 24-09 e VI 28-06), apresentaram solubilidade semelhante à de calcários altamente solúveis, ou até maior que a deles. O grau de solubilidade desses materiais, entretanto, parece não se alterar com o tempo de contacto.

As porções granulométricas de maiores tamanhos, 8 a 20 e 20 a 60 mesh, não apresentaram contrastes significativos ($P < 0,01$), pelo teste de Tukey, para a quase totalidade dos tempos de contato (exceto 108 horas). Por outro lado, os contrastes foram significativos ($P < 0,01$) quando se calculou o grau de solubilidade das porções granulométricas de 60 mesh num tempo de contacto de 12 horas.

Por outro lado, o solvente EDTA 0,25 N comportou-se diferentemente do cloreto de amônio 0,1 N, mas semelhantemente ao ácido acético 1%. Ele se mostrou mais eficiente com tempo de contato de 12 horas, com a granulometria de 8 a 20 e + 60 mesh, e em 60 horas, para a granulometria de 20 a 60 mesh.

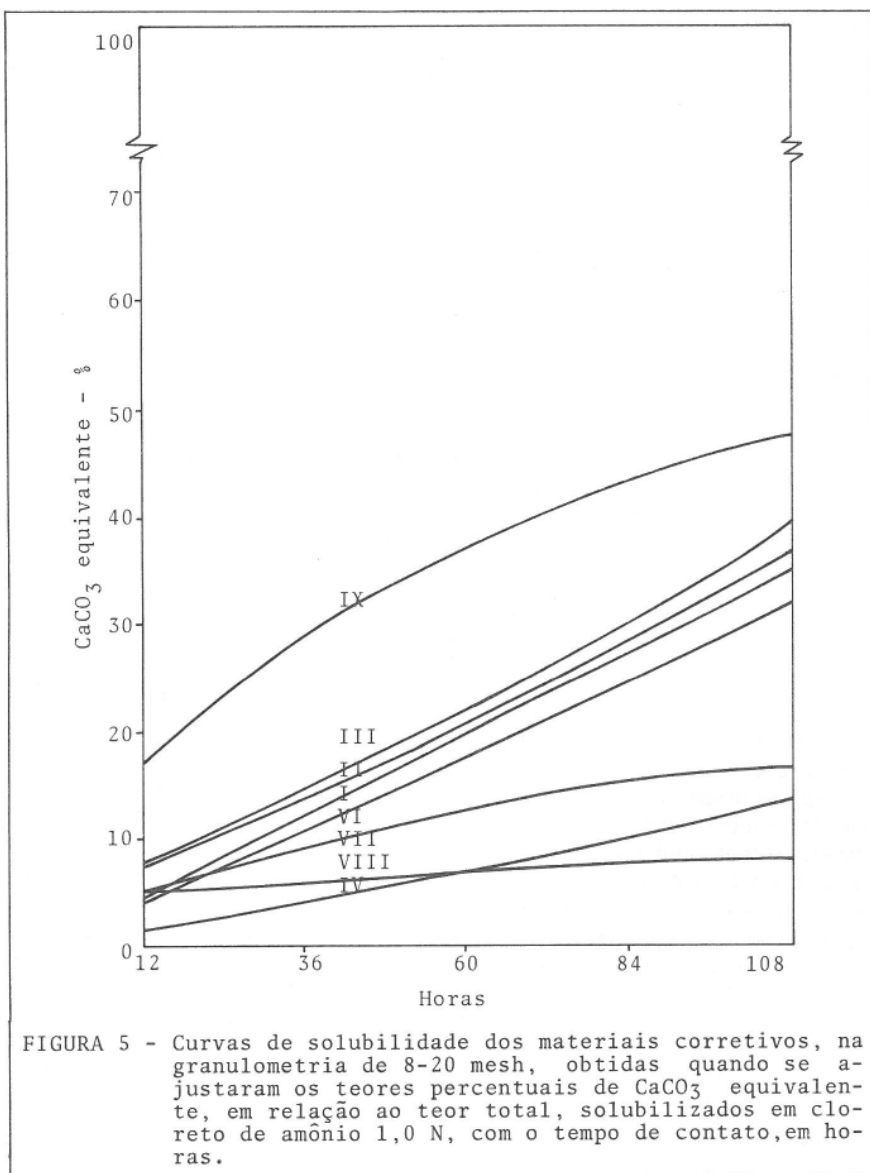
Apesar dessa diferença em relação à eficiência, as curvas de solubilidade dos corretivos mostraram as mesmas tendências em todas as granulometrias. Para os corretivos mais solúveis, as velocidades de solubilização foram mais intensas nos primeiros períodos (12 a 60 horas), ao passo que, para os menos solúveis, as maiores intensidades de solubilização foram observadas nos períodos finais (84 a 108 horas). As mesmas tendências das curvas de solubilidade em relação ao tempo de contato também foram observadas em todas as granulometrias. Na análise dos dados de CaCO_3 equivalente, considerando a granulometria e o tempo de contacto com EDTA 0,25 N, os melhores resultados foram alcançados depois de 12 horas e com a granulometria correspondente a 60 mesh.

Em consequência da semelhança de comportamento entre o EDTA e o ácido acético a 1%, esses dois solventes foram escolhidos para comparar os graus de solubilidade de dois grupos de corretivos: o grupo dos solúveis, representado pelo símbolo I 34-01, e o grupo dos pouco solúveis, representado por IV 19-11. O material mais solúvel apresentou menores respostas para os diferentes tempos e granulometrias, ocorrendo o inverso para o material corretivo menos solúvel.

Os dados conhecidos até agora evidenciam que, considerando os graus de solubilidade, os corretivos são classificados de modo diferente, de acordo com o solvente utilizado (Quadro 5).

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Foram testados os graus de solubilidade de 7 tipos de materiais calcários, 2 es-



córias de siderurgia, tendo sido usados dois carbonatos puros (de cálcio e de magnésio) como referência.

Os graus de solubilidade foram avaliados mediante a dissolução dos materiais corretivos em ácido acético 1%, ácido clorídrico 0,1 N, cloreto de amônio 1 N e EDTA 0,25 N. Esses corretivos foram agrupados em porções granulométricas de 8 a 20, 20 a 60 e > 60 mesh e submetidos a contatos com os solventes durante 12, 36,

QUADRO 5 - Graus de solubilidade dos materiais corretivos determinados de acordo com a granulometria do produto comercial

Corretivos	Ác. Acético	Corretivos	EDTA	Corretivos	Ác. Clorídrico
X	99,6 (*)	X	83,6 (*)	XI	98,3 (*)
XI	92,2	III	75,8	X	98,1
I	69,1	I	75,5	I	64,0
III	59,6	II	74,2	III	62,9
II	54,2	XI	71,7	II	58,6
VI	46,7	VI	44,9	V	50,5
V	45,5	V	41,6	VI	43,2
IX	36,7	IX	40,5	IX	37,9
VII	26,0	VII	17,1	VIII	34,8
VIII	21,2	IV	9,4	IV	33,9
IV	11,5	VIII	9,2	VII	28,6

(*) Teores percentuais de CaCO_3 equivalente.

60, 84 e 108 horas.

Esses solventes foram usados nos corretivos, tendo sido obtidos os teores de CaCO_3 equivalente, em relação ao total, dissolvidos de acordo com o tipo de material corretivo, com o tipo de solvente empregado, com a natureza da granulometria e com o tempo de contacto.

Com os resultados obtidos por meio da metodologia indicada, chegou-se às seguintes conclusões:

O NH_4Cl 1 N não se comportou satisfatoriamente, como solvente, para classificação dos graus de solubilidade dos materiais corretivos.

Conhecidos os graus de solubilidade dos diferentes grupos de frações granulométricas e suas proporções na constituição do material corretivo, é perfeitamente possível determinar o grau de solubilidade do material, quaisquer que sejam as proporções dos referidos grupos de frações.

Para calcários naturais, a solubilidade decresce com o aumento do teor de magnésio. Presume-se que ela também decresça com o aumento do grau de metamorfismo desses materiais corretivos.

5. SUMMARY

Degrees of solubility of seven kinds of limestone and two different siderurgy dross were determined, using pure calcium and magnesium carbonates as a reference.

An evaluation of the degree of solubility was made on basis of dissolution of the corrective materials in 1% acetic acid, 0.1 N hydrochloric acid, 1N ammonium chloride and 0.25 N EDTA.

These correctives were separated into groups of granulometric portions in the mesh ranges of 8-20, 20-60 and 60 or more, which were then submitted to the above solvents for periods of time of 12, 36, 60, 84 and 108 hours.

The relative amounts of calcium carbonate equivalent dissolved were determined as a function of the kind of corrective materials; of the solvent used; of the nature of the granulometry; and, as a function of the time of contact.

The results of this work permit the following conclusions:

The 1 N ammonium chloride is not a good solvent to be used for the purpose of classifying the degrees of solubility of the corrective materials;

It is possible to determine the degree of solubility of the corrective materials, when the degrees of solubility of the different groups of the granulometric fractions and their proportion in the composition of the corrective material are known, regardless of the proportion of the above groups of fractions; and,

The solubility of limestone decreases as its magnesium content increases. It is presumed that the solubility also decreases as the degree of metamorphism of the limestone decreases.

6. LITERATURA CITADA

1. ABREU, S.F. *Recursos minerais do Brasil*. 2 ed. Rio de Janeiro, IBGE, Conselho Nacional de Geografia, 1965. p. 229-250.
2. BEACHER, R.L., ONGNERCKER, D. & MERKLE, F.G. Influence of form, fineness and amount of limestone on plant development and certain soil characteristics. *Soil Sci.*, 72:75-82. 1952.
3. CAMARGO, A.P. *Influência da granulometria de três materiais na neutrali-*

- zação de acidez do solo*. Piracicaba, E.S.A.Q., 1972. 59 p. (Tese M.S.).
4. CHICHILO, P. & WHITAKER, F.W. Trace elements in agricultural limestones of Atlantic Coast Regions. *Agron. J.*, 50(13):131-135. 1958.
 5. DEFELIPO, B.V. *Comparação entre métodos para determinar a necessidade de calcários de solos de Minas Gerais*. Viçosa, U.F.V., Imprensa Universitária, 59 p. 1970. (Tese M.S.).
 6. GALLO, J.R. Estudo da solubilidade, em solução de ácido de acético a 1% de alguns materiais calcários de grau de finura comercial. *Bragantia*, 13(10):133-138. 1954.
 7. GALLO, J.R. & CATANI, R.A. Solubilidade de alguns tipos de calcários. *Bragantia*, 13(5):63-74. 1954.
 8. GARGANTINI, H. Efeitos da granulometria, formas e quantidades de materiais de siderurgia como corretivo da acidez do solo. *Bragantia*, 33(9):87-96. 1974.
 9. GOMES, A.G., GARGANTINI, H. & BLANCO, H.G. Comportamento de tipos de escórias de siderurgia como corretivo da acidez do solo. *Bragantia*, 24(15):173-179. 1965.
 10. GUIMARÃES, D. *Geologia do Brasil*. Rio de Janeiro, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1964. p. 131-161.
 11. PINTO, O.C.B. *Geologia Geral*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1967. p. 92-182.
 12. PINTO, O.C.B. *Minerais (Classificação e composição química)*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1967. p. 145-154.
 13. SHAW, W.M. Reaction efficiencies of liming materials as by lisimeter, leachate composition. *Soil Sci.* 89:201-218. 1960.
 14. SLATER, A.C. *Geologia para engenheiros*. São Paulo, LEP, 1961. p. 168-193.
 15. VALADARES, J.M.A.S., BATAGLIA, O.C. & FURLANE, P.R. Estudo de materiais calcários usados como corretivos do solo no Estado de São Paulo. Determinação de Mo, Co, Cu, Zn, Fe. *Bragantia*, 33(15):147-152. 1974.
 16. WUTKE, A.C.P., GARGANTINI, H. & GOMES, A.G. Avaliação das possibilidades de escórias de siderurgia como corretivos da acidez do solo. *Bragantia*, 21(45):795-805. 1962.
 17. WUTKE, A.C.P., GARGANTINI, H. & GOMES, A.G. Competição entre materiais corretivos (escórias de siderurgia versus calcário) em solo de várzea do vale do Paraíba. *Bragantia*, 21(44):777-793. 1962.