

BRAGANTIA

Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas
INSTITUTO AGRÔNOMICO

Vol. 13

Campinas, abril de 1954

N.º 5

SOLUBILIDADE DE ALGUNS TIPOS DE CALCÁRIOS (*)

J. ROMANO GALLO e R. A. CATANI, *engenheiros agrônomos, Seção de Agrogeologia, Instituto Agrônomo de Campinas*

RESUMO

No presente trabalho é apresentado um estudo comparativo da solubilidade de alguns tipos de calcários. Verifica-se o comportamento desses materiais em solução de ácido acético a 1% e assinala-se a vantagem do método na caracterização do tipo de calcário. Neste estudo foram utilizados três calcários sedimentares e cinco metamórficos, entre os quais um dolomito típico e um altamente cálcico, todos do Estado de São Paulo. Como referência, devido sua elevada solubilidade, foi incluída uma amostra de calcita, procedente de Goiás. Foram determinados os teores totais de CaO e MgO nas duas frações usadas: 65-150 e 150-270 malhas e os teores solúveis em ácido acético a 1% nas relações de uma parte em peso do material para 100, 200, 300, 500, 750 e 1.000 partes e o volume da solução. Os dados obtidos foram computados em termos de CaCO₃ equivalente e a solubilidade dos materiais foi medida: 1) em relação ao peso de material; 2) em função do total de neutralizante das frações.

Os resultados mostraram a solubilidade mais elevada dos calcários altos em cálcio em relação aos calcários dolomíticos de igual finura. Entre estes, os sedimentares revelaram-se mais solúveis que os metamórficos de semelhante composição química. O estado de divisão do material teve importância relativa, maior sobre a solubilidade nos calcários dolomíticos que nos de elevado teor em cálcio.

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O uso de calcário como corretivo é prática agrícola generalizada. A composição química de qualquer material calcário expressa seu poder neutralizante num estado potencial e, por conseguinte, sua capacidade em corrigir a acidez do solo. Não indica, porém, sua eficiência. Conforme tem sido demonstrado conclusivamente (5, 6, 7) a rapidez de reação de um calcário no solo ou em qualquer meio ácido diluído, depende, em grande parte, do estado de divisão do material. A diminuição do diâmetro das partículas e conseqüente acréscimo da superfície de exposição, traduz-se num aumento de solubilidade. Por outro lado, para um mesmo grau de finura, a rapidez de reação varia com o tipo de calcário.

(*) Trabalho apresentado à IV Reunião Brasileira de Ciência do Solo, realizada em Belo Horizonte de 6 a 18 de julho de 1953.

Recebido para publicação em 10 de dezembro de 1953.

Alguns autores têm procurado correlacionar a solubilidade com certas propriedades físicas. Morgan e Salter (6) não encontraram nenhuma relação aparente entre a solubilidade e as propriedades físicas como dureza, peso específico, porosidade e composição cristalina. Obtiveram, contudo, uma relação estreita entre a solubilidade dos materiais calcários em ácido acético e a reação desses materiais no solo. Lenglen e Durier, citados por Lérroux (4), estudando a solubilidade de calcários de diferentes durezas, em água impregnada de anidrido carbônico, mostraram que para um mesmo teor os calcários tenros são mais solúveis que os semiduros, e estes mais que os duros.

Os calcários diferem grandemente quanto à composição química, propriedades físico-químicas e características mineralógicas. A solubilidade depende da ação conjunta desses fatores.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a solubilidade de alguns tipos de calcários em solução de ácido acético a 1% (1) e as possibilidades de identificação desses materiais segundo esse comportamento.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

Os calcários estudados foram coletados em regiões do Estado de São Paulo, com exceção da amostra i, calcita, procedente de Goiás.

Foram utilizados os materiais seguintes :

- a — Calcário, amostra média, procedente de Bairrinho — Município de Piracicaba.
- b — Calcário, amostra média, procedente de Limeira, Fazenda Caieira.
- c — Calcário, procedente de Assistência — Município de Rio Claro.
- d — Calcário, procedente de Itapeva, Campina do Veado.
- e — Calcário, procedente de Registro — Município de Taubaté.
- f — Calcário, amostra média, procedente de Votorantim — Sorocaba.
- g — Calcário, amostra média, procedente de Capão Bonito, Sumidouro.
- h — Calcário, procedente de Itapeva, Bairro do Alegre.
- i — Calcita, procedente de Goiás.

A identificação química desses materiais pode ser feita através do quadro 1, no qual estão contidos os seguintes dados : na 1.^a coluna, os materiais calcários ; na 2.^a e 3.^a, os teores em óxido de cálcio e óxido de magnésio, respectivamente ; na 4.^a, 5.^a e 6.^a colunas, os teores de sílica (resíduo insolúvel), óxidos totais e perda ao fogo, respectivamente, e na 7.^a coluna está expresso o poder neutralizante total em termos de CaCO_3 equivalente.

Para a investigação da solubilidade foram separadas, de cada calcário, duas frações quanto ao grau de finura : partículas de 0,208 a 0,104 mm e de

(1) Solução preparada diluindo-se 1 volume de ácido acético glacial com 99 volumes de água. A solução assim obtida e que acusou uma normalidade de $0,17 \pm 0,003$ foi chamada, em todo o trabalho, solução de ácido acético a 1%.

QUADRO 1. — Características químicas dos materiais calcários

Material	CaO	MgO	R.I.	R ₂ O ₃	P.F.	Poder neu- tralizante CaCO ₃ = 100
	%	%	%	%	%	
a — Piracicaba	25,92	18,21	13,10	1,30	41,50	91,40
b — Limeira	26,70	17,12	12,60	3,10	40,10	90,09
c — Rio Claro	28,15	21,00	4,40	1,20	45,30	102,30
d — Itapeva, C.V.	29,70	20,34	2,60	2,20	45,70	103,42
e — Taubaté	31,10	19,72	2,70	0,70	45,90	104,39
f — Sorocaba	40,60	6,78	11,30	2,10	39,60	89,24
g — Capão Bonito	41,72	5,61	10,40	2,70	39,50	88,34
h — Itapeva, B. A.	48,06	1,80	10,00	1,00	39,76	90,20
i — Calcita	55,98	-----	-----	-----	44,01	99,87

0,104 a 0,053 mm de diâmetro. Empregaram-se, nessa operação, peneiras Tyler de 65, 150 e 270 malhas por polegada, respectivamente. A moagem foi conduzida em gral até que tôdas as partículas atravessassem a peneira de 65 malhas. A fim de evitar pulverização excessiva foram feitas tamisações periódicas, à medida que o material era triturado. Esse critério teve em vista obter maior homogeneidade do material nas frações. O ácido acético foi usado como solvente, devido à sua baixa constante de ionização ($K = 1,76 \times 10^{-5}$; pela facilidade e rapidez de diluição; por não estar sujeito ao ataque intenso de fungos, quando diluído, o que comumente ocorre nas soluções de ácido cítrico.

As amostras a, b e c, de Piracicaba, Limeira e Rio Claro, são calcários de origem sedimentar, aparentemente amorfos (microcristalinos). Os calcários a e c são brancos acinzentados, e o de Limeira, cinzento escuro, quase preto. Estrutura comumente em leitos (estratificações). O sílex, em geral bastante freqüente, apresenta-se como inclusões. Pertencem geologicamente à Série Passa Dois, Sistema de Santa Catarina (2). Apresentam-se com teor elevado em MgO e, por isso, são considerados altamente magnesianos. São materiais que se deixam fragmentar com relativa facilidade, dando um produto bom quanto ao grau de finura, mesmo quando moídos em moinhos de martelos.

Tôdas as amostras restantes são materiais metamórficos e contêm mais de 10% de MgO em relação à soma CaO + MgO, com exclusão da calcita, que só encerra carbonato de cálcio, e do calcário de Itapeva, Bairro do Alegre, altamente cálcico. (1)

O dolomito de Taubaté, representado pela amostra e, é branco, brilhante, bem cristalizado, de cristais grandes, compacto, homogêneo e bastante duro. Pertence ao Arqueano.

As amostras d, f, g e h são tôdas de calcários da idade algonqueana, pertencentes à série de São Roque (2). São de tonalidades cinza, desde o cinza claro ao bem escuro ou negro, compactos, de cristais na maioria das vezes minúsculos, notando-se, em alguns casos, cristais de CaCO₃. O calcário d, de Itapeva, Campina do Veado, é cinza-claro, duro, formado de uma massa fina. Subdivide-se com facilidade em fragmentos de arestas nítidas. No

(1) Assim designa-se o calcário no qual 90% ou mais do total de CaO + MgO são de CaO.

calcário de Capão Bonito, amostra g, a massa fina, dura e compacta está atravessada por vênulas de calcita. A nota proeminente no calcário de Itapeva, Bairro do Alegre (amostra h) é a existência de concentrações de calcita no seio da massa, que se prolongam em veias brancas, em direções variáveis, contrastando com a côr negra do material. Êsses calcários, como outros metamórficos, em geral, sòmente dão um grau de finura recomendável quando passados por moinhos de bolas.

A calcita procedente de Goiás foi incluída nêste estudo para servir de têrmo de comparação, em virtude de seu elevado grau de solubilidade.

2.2 - MÉTODOS DE ANÁLISE

2.2.1 - TOTAL DE CaO E MgO NAS FRAÇÕES

Os teores totais de óxidos de cálcio e de magnésio das frações estudadas foram determinados pelos processos usuais de análise de calcário. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 2.

QUADRO 2. — Teores totais de CaO, MgO e CaCO₃ equivalente, das frações 65-150 malhas e 150-270 malhas

Material	Fração 65-150 malhas			Fração 150-270 malhas		
	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.
	%	%	%	%	%	%
a — Piracicaba	25,82	18,83	92,75	25,48	19,19	93,05
b — Limeira	26,91	18,47	93,81	26,32	19,55	95,43
c — Rio Claro	28,31	21,36	103,48	29,40	21,00	104,53
d — Itapeva, C.V.	30,24	22,45	109,62	29,68	21,58	106,46
e — Taubaté	31,11	20,28	105,80	31,36	19,47	104,23
f — Sorocaba	38,22	9,89	92,71	36,06	10,13	89,45
g — Capão Bonito	42,28	7,24	93,39	42,84	6,75	93,16
h — Itapeva, B.A.	48,58	2,53	92,94	48,44	2,17	91,80
i — Calcita	55,93	-----	99,78	55,99	-----	99,89

2.2.2 - TEOR SOLÚVEL EM ÁCIDO ACÉTICO A 1%

A solubilidade dos diversos calcários em ácido acético foi estudada, tratando-se diferentes quantidades de material com um volume constante de solução de ácido acético a 1%, nas proporções seguintes: 1:100, 1:200, 1:300, 1:500, 1:750, 1:1000 (1). Assim foram transferidos 2,500 g, 1,250 g, 0,833 g, 0,500 g, 0,333 g e 0,250 g de cada calcário para Erlenmeyers de 500 ml e agitados com 250 ml de solução de ácido acético a 1%, durante 30 minutos a 30-40 r.p.m. Filtrou-se o mais prontamente possível.

Do filtrado, tomou-se uma alíquota de 25 ml, diluiu-se com água destilada, acrescentaram-se 5 ml de HCl, algumas gotas de vermelho de metilo e amoníaco (1 + 1) até a viragem do indicador e um excesso de 5-6 gotas. Foram adicionados, em seguida, 3 ml de uma solução de persulfato de amônio a 10%. Levou-se ao fogo, deixou-se ferver 1 a 2 minutos e depois de decantado o precipitado, filtrou-se, lavando-se com água quente.

Na solução, precipitou-se o cálcio como oxalato e titulou-se o ácido oxálico com permanganato de potássio 0,1 ou 0,04 normal, conforme o caso.

O magnésio foi dosado pelo método do hidroxiquinolato. (1) A marcha adotada foi a seguinte :

Ao filtrado do cálcio acrescentaram-se 3 ml de uma solução de metabissulfito de sódio a 5%, submeteu-se a ebulição durante 5 a 10 minutos, adicionou-se 1 ml de HCl e deixou-se ferver por mais 5 minutos. Esperou-se esfriar e foram adicionadas 2 a 3 gotas de solução de fenolftaleína a 1%, amoníaco (1 + 1) até viragem do indicador e um excesso de 3 ml. Aqueceu-se a 70 - 80°C, em banho maria e juntaram-se, gota a gota, com agitação, 10 ml de uma solução a 2% de 8- hidroxiquinoleína em ácido acético (5 + 45). Deixou-se em repouso durante meia a uma hora, àquela temperatura, no banho maria e filtrou-se em seguida, lavando-se o precipitado com uma solução quente de amoníaco (5 + 95). Dissolveu-se o 8- hidroxiquinolato de magnésio com uma solução quente de HCl (1 + 4) e determinou-se a 8- hidroxiquinoleína por titulação bromométrica (3).

3 - RESULTADOS OBTIDOS

Nos quadros 3 e 4 estão expressos os resultados da solubilidade dos materiais calcários em ácido acético a 1%. Na 1.^a coluna de ambos os quadros são enumerados os materiais calcários ; nas demais colunas, reunidas em grupos de três encimados pelas relações 1:100, 1:200, 1:300, 1:500, 1:750 e 1:1000 são apresentados, respectivamente na 1.^a, 2.^a e 3.^a colunas de cada grupo, os teores de CaO, MgO e CaCO₃ equivalente solubilizados em solução de ácido acético a 1%, nas relações de 1 parte em peso do material para 100, 200, 300, 500, 750 e 1000 partes em volume da solução.

A figura 1 reproduz gráficamente os resultados obtidos. No eixo das abcissas estão dispostos os volumes de solução de ácido acético a 1%, expressos em mililitros e, no das ordenadas, os teores solubilizados em termos de carbonato de cálcio equivalente.

Conforme se pode deduzir dos dados contidos nos quadros 3 e 4 e resumidos pela figura 1, a calcita revelou-se o material mais solúvel. Este fato que já havia sido constatado em ensaio preliminar, constituiu o motivo principal de sua inclusão como referência.

Em segundo lugar, em ordem decrescente de solubilidade, encontra-se o calcário de Itapeva, Bairro do Alegre, altamente cálcico. Segue-se-lhe o calcário de Capão Bonito, também com elevado teor em CaCO₃, o qual mostrou-se mais solúvel que os sedimentares em tôdas as relações de material para volume da solução de ácido acético na fração 65-150 malhas. Na fração mais fina (150-270 malhas) esta superioridade persiste até a relação 1:500. Daí por diante (relações 1:750 e 1:1000) o calcário de Rio Claro afigura-se ligeiramente mais solúvel.

Num plano intermediário aparecem os calcários dolomíticos de Piracicaba, Limeira e Rio Claro, que podem ser considerados como materiais

(1) Este método de dosagem do magnésio tem sido usado em análise de solos e plantas por A. Küpper, da Seção de Agrogeologia.

QUADRO 3. — Solubilidade de materiais calcários em ácido acético a 1%, segundo as diferentes relações entre material e solução.
Fração 65-150 malhas

Material	Teores solubilizados																					
	1:100			1:200			1:300			1:500			1:750			1:1000						
	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.				
a - Piracicaba ---	%	6,88	34,85	%	12,32	9,46	45,44	%	10,78	50,71	%	15,40	12,41	58,25	%	17,64	14,27	66,86	%	18,48	15,31	70,93
b - Limeira -----	%	5,71	40,13	%	15,85	6,95	45,51	%	7,83	49,86	%	17,73	9,71	55,70	%	19,32	10,88	61,45	%	21,45	11,70	67,28
c - Rio Claro ---	%	6,25	30,28	%	11,42	8,95	42,56	%	10,13	46,71	%	15,40	12,09	57,45	%	17,64	14,02	66,24	%	19,60	15,80	74,15
d - Itapeva, C. V.	%	5,35	27,70	%	9,75	6,91	34,53	%	8,43	40,35	%	11,98	10,56	47,56	%	13,12	11,00	50,69	%	14,04	11,92	54,61
e - Taubaté -----	%	0,99	10,70	%	4,79	1,07	11,21	%	1,25	12,00	%	5,21	1,51	13,04	%	5,57	2,02	14,94	%	6,11	2,50	17,10
f - Sorocaba ----	%	1,02	44,86	%	25,31	1,87	49,79	%	2,63	53,76	%	26,75	3,71	56,92	%	27,61	4,59	60,65	%	28,92	5,72	65,77
g - Capão Bonito	%	0,68	62,12	%	35,62	1,51	67,30	%	2,07	70,49	%	37,52	2,78	73,83	%	38,08	3,08	75,57	%	38,92	4,19	79,82
h - Itapeva, B. A.	%	0,32	77,52	%	45,15	0,58	81,99	%	0,87	84,62	%	46,72	1,09	86,05	%	47,00	1,37	87,24	%	47,60	1,65	89,01
i - Calcita -----	%	-----	80,85	%	54,22	-----	96,73	%	-----	98,08	%	55,27	-----	98,60	%	55,84	-----	99,62	%	55,91	-----	99,74

QUADRO 4. — Solubilidade de materiais calcários em ácido acético a 1%, segundo as diferentes relações entre material e solução.
Fragão 150-270 malhas

Material	Teores solubilizados																	
	1:100			1:200			1:300			1:500			1:750			1:1000		
	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.	CaO	MgO	CaCO ₃ equiv.
a - Piracicaba ---	9,71	7,58	36,12	12,52	9,61	46,17	14,57	11,41	54,29	17,43	13,56	64,73	19,32	14,33	70,00	21,16	15,88	77,14
b - Limeira -----	16,41	7,29	47,36	19,06	9,50	57,55	21,34	11,29	66,07	22,68	12,73	72,03	23,52	13,90	76,44	24,64	15,60	82,65
c - Rio Claro ---	10,96	8,59	40,67	15,32	11,65	56,22	17,61	14,48	67,33	19,71	16,32	75,64	21,00	18,26	82,74	22,85	19,02	87,93
d - Itapeva, C. V.	8,44	6,18	30,38	10,17	7,82	37,53	11,02	8,99	41,96	13,22	10,96	50,76	14,28	11,93	55,07	15,01	13,10	59,26
e - Taubaté-----	6,31	2,39	17,19	6,56	2,77	18,57	6,92	3,17	20,21	7,23	4,03	22,89	7,98	4,41	25,17	9,05	4,95	28,43
f - Sorocaba ----	22,96	1,40	44,43	24,19	2,50	49,35	24,86	3,05	51,92	25,76	4,35	56,75	26,46	5,38	60,54	28,56	6,45	66,95
g - Capão Bonito	34,27	0,72	62,93	35,95	1,84	68,70	36,90	2,49	72,01	38,01	3,26	75,90	39,20	4,01	79,87	39,76	5,32	84,12
h - Itapeva, B. A.	44,02	0,39	79,50	46,82	0,65	85,14	47,38	1,03	87,08	47,60	1,27	88,07	47,88	1,79	89,86	48,16	2,10	91,13
i - Calcita -----	47,31	-----	84,40	55,60	-----	99,19	55,91	-----	99,73	55,90	-----	99,73	55,82	-----	99,58	55,04	-----	99,97

semelhantes. A não obediência da mesma ordem relativa de solubilidade entre êsses três calcários em ambas as frações é perfeitamente justificável reportando-se à origem sedimentar dos mesmos.

Depois vem o calcário procedente de Sorocaba, representado neste estudo pela amostra *f*, com menor solubilidade que os sedimentares, cuja diferença, como se nota, se acentuou com diminuição do diâmetro das partículas e aumento da relação material para volume da solução.

Por último, figuram os calcários metamórficos de Itapeva-Campina do Veado e Taubaté, dos quais o dolomito de Taubaté surge como o menos solúvel de todos.

Os resultados dos quadros 3 e 4 permitem duas observações gerais: a elevada solubilidade dos calcários altos em cálcio e a reação menos pronunciada dos calcários dolomíticos com a solução de ácido acético. Pode-se ainda verificar, pelo exame desses dados, que com a diminuição do diâmetro das partículas registrou-se um aumento de solubilidade dos materiais calcários, variável segundo a natureza do material. O acréscimo de solubilidade nas partículas de menores diâmetros (fração 150-270 malhas) foi mais sensível para os calcários altos em magnésio que para os de elevado teor em cálcio. Essas observações estão de acordo com os resultados obtidos por Morgan e Salter (6) e Schollenberger e Salter (7).

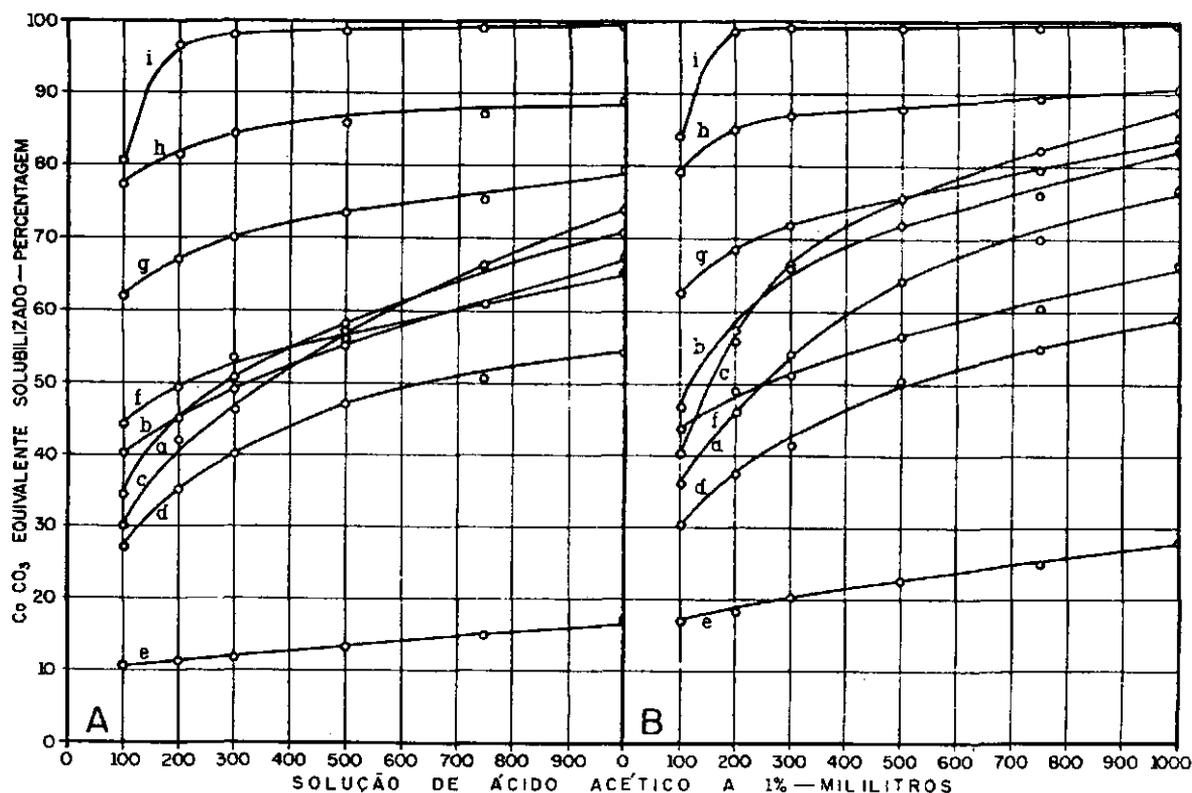


FIGURA 1. — Curvas de solubilidade dos materiais calcários, construídas com os teores percentuais de CaCO_3 equivalente solubilizados e com os volumes da solução de ácido acético a 1%. A — Fração 65-150 malhas. B — Fração 150-270 malhas. *a* — Calcário de Piracicaba; *b* — calcário de Limeira; *c* — calcário de Rio Claro; *d* — calcário de Itapeva, C.V.; *e* — calcário de Taubaté; *f* — calcário de Sorocaba; *g* — calcário de Capão Bonito; *h* — calcário de Itapeva, B.A.; *i* — calcita.

Outro ponto interessante é a maior solubilidade do calcário de Itapeva, Campina do Veado, comparativamente ao de Taubaté, embora sejam ambos metamórficos e apresentem os teores de $MgCO_3$ e $CaCO_3$ praticamente na relação dolomítica (1:1,19). Tal fato deve, por conseguinte, ser atribuído às diferenças de textura dessas rochas calcárias. Com efeito, o dolomito de Taubaté, como já foi descrito na apresentação dos materiais, em 2.1, é de cristais macroscópicos, bastante nítidos, enquanto o calcário procedente de Itapeva constitui uma massa fina, formada de cristais minúsculos, invisíveis a olho nu (microcristais). Semelhantemente, a solubilidade mais elevada dos calcários dolomíticos de Piracicaba, Limeira e Rio Claro, em relação aos calcários metamórficos de semelhante composição química, assenta-se na formação sedimentar dos primeiros.

O comportamento dos diversos materiais calcários em solução de ácido acético pode ser melhor estimado medindo-se a solubilidade em função do teor total. Considerando-se que os materiais calcários contêm impurezas, a solubilidade dos mesmos é apresentada, agora, com base em seu poder neutralizante. Os resultados obtidos por cálculo, relacionando-se os teores de $CaCO_3$ equivalente solubilizados (quadros 3 e 4) e o total de $CaCO_3$ equivalente das frações (quadro 2), são os que constam do quadro 5.

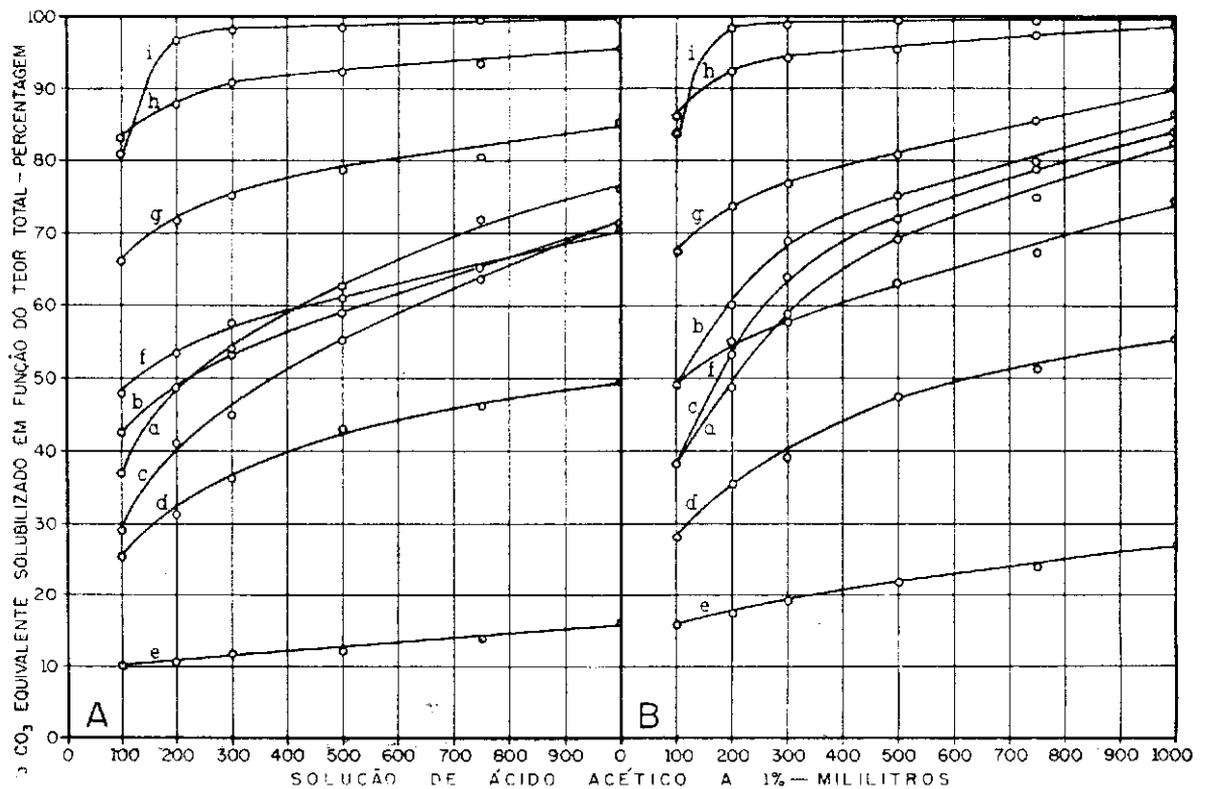


FIGURA 2. — Curvas de solubilidade dos materiais calcários, construídas com os teores percentuais de $CaCO_3$ equivalente, calculados em função do teor total e com os volumes da solução de ácido acético a 1%. A — Fração 65-150 malhas. B — Fração 150-270 malhas. a — Calcário de Piracicaba; b — calcário de Limeira; c — calcário de Rio Claro; d — calcário de Itapeva, C.V.; e — calcário de Taubaté; f — calcário de Sorocaba; g — calcário de Capão Bonito; h — calcário de Itapeva, B.A.; i — calcita.

QUADRO 5. — Teores percentuais de CaCO_3 equivalente solubilizados em ácido acético a 1%, em função do total de CaCO_3 equivalente e da relação entre material e volume da solução

Material	Teores de CaCO_3 equivalente solubilizados											
	Fração 65-150 malhas						Fração 150-270 malhas					
	1:100	1:200	1:300	1:500	1:750	1:1000	1:100	1:200	1:300	1:500	1:750	1:1000
a - Piracicaba	37,57	48,99	54,67	62,80	72,09	76,47	38,82	49,92	58,34	69,56	75,23	82,90
b - Limeira	42,78	48,51	53,15	59,38	65,50	71,72	49,63	60,31	69,23	75,48	80,10	86,61
c - Rio Claro	29,26	41,13	45,14	55,52	64,01	71,66	38,91	53,78	64,41	72,36	79,15	84,12
d - Itapeva, C. V.	25,27	31,50	36,81	43,39	46,24	49,82	28,54	35,25	39,41	47,68	51,73	55,66
e - Taubaté	10,11	10,60	11,34	12,32	14,12	16,16	16,49	17,82	19,39	21,96	24,15	27,28
f - Sorocaba	48,39	53,71	57,99	61,40	65,42	70,94	49,67	55,17	58,04	63,44	67,68	74,85
g - Capão Bonito	66,52	72,06	75,48	79,05	80,92	85,47	67,55	73,74	77,30	81,47	85,73	90,30
h - Itapeva, B. A.	83,41	88,22	91,05	92,59	93,87	95,77	86,60	92,75	94,86	95,94	97,89	99,27
i - Calcita	81,03	96,94	98,30	98,82	99,84	99,96	84,49	99,30	99,84	99,84	99,69	100,08

Na 1.^a coluna estão os materiais calcários; nas colunas seguintes, os teores de CaCO_3 equivalente solubilizados em ácido acético a 1% em função do teor total nas diferentes relações entre material e volume, para as duas frações estudadas.

A figura 2 mostra as curvas de solubilização construídas com os dados do quadro 5. No eixo das abcissas estão dispostos, em ordem crescente, os volumes de solução de ácido acético a 1% e, no das ordenadas, os teores de carbonatos solubilizados, obtidos conforme foi dito.

Através dos dados do quadro 5 e da observação da figura 2, pode-se verificar que a solubilidade relativa dos materiais calcários não sofreu grandes oscilações comparativamente aos resultados já obtidos (quadros 3 e 4, figura 1). Em linhas gerais, as mesmas considerações feitas anteriormente aplicam-se, também, a êsses resultados, o que aliás é aceitável, uma vez que os calcários apresentavam um teor total em CaCO_3 equivalente, nas frações, superior a 90%.

4 - CONCLUSÕES

1 — O aumento do teor de magnésio geralmente manifesta-se por uma diminuição de solubilidade. Os calcários dolomíticos são menos solúveis que os calcários altos em cálcio, de igual finura. Essa diferença é mais sensível para materiais de partículas grossas. O grau de finura das partículas num calcário dolomítico tem influência relativa maior sobre a solubilidade que nos calcários de elevado teor em cálcio.

2 — A solubilidade dos diversos materiais calcários é o reflexo de sua composição química, propriedades físico-químicas e características mineralógicas. O estudo da solubilidade em ácido acético a 1%, nas diversas relações entre material (pêso) e solução (volume), permite caracterizar mais facilmente os diferentes tipos de calcários.

3 — As observações sobre a rapidez de ataque dos calcários por uma solução diluída de ácido acético, num intervalo de tempo convencional, talvez possam se constituir em uma base para se estimar a atividade relativa desses materiais no solo, em períodos não muito longos.

SOLUBILITY OF LIMESTONES

SUMMARY

The solubility in 1 per cent acetic acid solution of 8 types of limestones from the State of São Paulo, Brazil, was studied. A sample of pure calcite from the State of Goiás, Brazil, was also included in these studies for comparative purposes. The chemical composition of these limestones is given in table 1.

Samples a, b, and c were sedimentary limestones whereas samples d, e, f, g and h were metamorphic limestones. Two fractions of each limestone were separated, corresponding to Tyler sieve meshes 65-150 and 150-270. In order to study the effect of variations in sample weight per unit volume of solvent on solubility, samples weighing 250, 333, 500, 833, 1,250, and 2,500 mg were prepared from each of the two fractions of the different limestones, and shaken for 30 minutes with 250 ml of 1 per cent acetic acid solution.

The results on solubility of the different samples, expressed as CaCO_3 equivalent, are summarized in figures 1 and 2. They indicate that the limestones with a high content in CaO are more soluble than those with a high content in MgO. Within the group of dolomitic limestones, those of sedimentary origin were more soluble than the metamorphic ones. The influence of texture of the material on solubility was relatively greater for the metamorphic dolomitic limestones than for those with a high CaO content.

LITERATURA CITADA

1. CATANI, R. A. & NASCIMENTO, A. C. Solubilidade de alguns fosfatos naturais. Rev. Agric., Piracicaba 27:149-168. 1952.
2. GUIMARÃES, J. E. P., FERREIRA, B. A. & BARBOSA, A. F. Calcáreo no sul do Estado de São Paulo. I. G. G. (Revista do Instituto geográfico e geológico) 5:358-413. 1947.
3. KOLTHOFF, I. M. & SANDELL, E. B. Textbook of quantitative inorganic analysis. Rev. ed. New York, MacMillan, 1943. xvii, 794 p.
4. LEROUX, D. Engrais amendements produits pour la protection des cultures : étude et analyse. Paris, Gauthier-Villars, 1951. vi, 387 p.
5. MEYER, T. A. & VOLK, G. W. Effect of particle size of limestones on soil reaction, exchangeable cations, and plant growth. Soil Sci. 73:37-52. 1952.
6. MORGAN, M. F. & SALTER, R. M. Solubility of limestones as related to their physical properties. Soil Sci. 15:293-305. 1923.
7. SCHOLLENBERGER, C. J. & SALTER, R. M. A chart for evaluating agricultural limestone. J. Amer. Soc. Agron. 35:955-966. 1943.