

A SUPERFÍCIE ESPECÍFICA E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Agronomia.

FRANCISCO GROHMANN
Engenheiro-Agrônomo
Instituto Agrônômico do Estado em Campinas

CAMPINAS - ESTADO DE SÃO PAULO
1970

Pag.	Linha	Onde se lê	Leia-se
3	6	DYAL e HENDRICKS	DYAL e HENDRICKS (1950)
10	43	1,78	2,40
11	20	Avogrado	Avogadro
15	34	0,000286 g	0,000286 gramas
16	17	<1	>1
20	5	773	775
	30	77 a 234 m ² /g	77 a 235 m ² /g
21	5	Retenção do EMEG em m ² /g	Retenção do EMEG em mg/g
	9	682	681
	14	835	834
	16	948	951
	18	772	771
	22	1,78	2,40
	22	909	912
	24	921	924
	27	473	474
22	7	211	218
	8	170	169
	11	109	103
	14	234	235
	16	95	93
	17	150	149
	20	190	186
	23	205	203
34	Figura 5	A - solos de perfis com horizonte B latossólico B - solos de perfis com horizonte B textural	A' - solos de perfis com horizonte B textural B - solos de perfis com horizonte B latossólico
37	Figura 4	Água a tensão de 1 atm Água a tensão de 15 atm	Água a tensão de 1 atm - % Água a tensão de 15 atm - %
47	2	770 m ² /g	775 m ² /g
	3	77 a 234 m ² /g	77 a 235 m ² /g

A minha esposa e filhos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Guido Ranzani, orientador desta tese, pelas valiosas críticas e sugestões; ao Eng^o-Químico Alcir César do Nascimento, Chefe da Seção de Agroeologia, pelo apoio dado a realização do trabalho; ao Eng^o-Agr^o João Bertoldo de Oliveira, pela classificação dos perfis estudados; ao Eng^o-Agr^o Elliot W. Kitajima, pelas micrografias eletrônicas apresentadas; ao Eng^o-Agr^o Antônio Carlos Pimentel Wutke e Prof.^a Lígia Abramides Testa, pela revisão do texto; ao Sr. Ulisses Viana de Camargo, pela colaboração nas determinações químicas, e ao Sr. Rafael Pompeu de Camargo, pelos desenhos efetuados.

ÍNDICE

	página
I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1 - Métodos de determinação da superfície específica do solo e de minerais de argila	2
2.2 - Fatores que concorrem para modificar a superfície específica do solo	4
2.3 - Propriedades físicas e físico-químicas correlacionadas com a superfície específica do solo	5
III - MATERIAL E MÉTODOS	7
3.1 - Amostras de solos	7
3.2 - Caracterização analítica dos solos empregados	7
3.3 - Determinação da superfície específica do solo e da fração argila	12
3.3.1 - Escolha do método	12
3.3.2 - Princípios básicos relacionados com a determinação da superfície específica total e interna do solo	14
3.3.3 - Método de determinação da superfície específica total (S _t) do solo e da fração argila pelo emprego do éter monoetílico do etileno glicol (EMEG)	15
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1 - Superfície específica do solo de perfis com horizonte B tex- tural e B latossólico	17
4.1.1 - Influência da matéria orgânica na superfície especí- fica do solo	20
4.1.2 - Influência dos óxidos de ferro livres na superfície específica do solo	20
4.1.3 - Influência dos cátions trocáveis na superfície espe- cífica do solo	23

	página
4.2 - Superfície específica da fração limo	25
4.3 - Correlação entre a superfície específica e as propriedades físicas e físico-químicas do solo	25
4.3.1 - Correlação entre a capacidade de troca de cátions e a superfície específica do solo	27
4.3.2 - Correlação entre a superfície específica e a retenção de água pelo solo nas tensões de 1 e 15 atmosferas .	33
4.3.3 - Correlação entre a superfície específica e o teor de argila do solo	33
4.4 - Densidade de carga e sua distribuição nos perfis dos solos estudados	38
5 - CONCLUSÕES	45
6 - RESUMO	46
7 - LITERATURA CITADA	48

1. INTRODUÇÃO

"Much of soil chemistry is surface chemistry"

Hendricks

A superfície específica é uma característica físico-química fundamental do solo, definida como sendo a área exposta pela unidade de peso material.

A importância dessa propriedade do solo pode ser colocada em evidência quando se considera a superfície exposta pelo material coloidal do solo. Assim, por exemplo, em um metro cúbico de solo com massa específica aparente de $1,4 \text{ g/cm}^3$ e um teor médio de argila de 40% em peso, o sistema radicular dos vegetais terá à sua disposição uma área de contacto equivalente a 56 km^2 , quando a superfície específica da fração argila for de $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Apesar da sua importância, a superfície específica do solo não aparece na literatura pedológica nacional, sendo raros os trabalhos que a mencionam ou avaliam, juntamente com outros atributos diagnósticos de solos.

Supondo que a fração coloidal do solo apresente partículas de 1, 0,1, 0,01, 0,005 e 0,001 micros de diâmetro, calculando-se a superfície específica correspondente a esses vários tamanhos de partículas, encontraremos os valores abaixo relacionados (JACKSON, 1965):

Tamanho da partícula em micros (10^{-3} mm)	Superfície específica m^2/g
1,0	2,26
0,1	22,6
0,01	226,0
0,005	433,0
0,001	2264,0

Verifica-se, pois, que a superfície exposta é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. De acordo com JACKSON e SHERMAN (1953), a maior contri-

buição do intemperismo físico ao intemperismo químico reside no fato de que, pelo aumento da superfície, aumentam enormemente as possibilidades de reação do material. É, também, sabido que, nas interfaces líquido-gás, sólido-líquido e sólido-gás, ocorrem propriedades específicas que se tornam importantes qualitativa e quantitativamente, à medida que a superfície específica das respectivas partículas materiais aumenta.

Na presente contribuição, procuramos avaliar a superfície específica total do solo, considerando:

- a) a participação de cada horizonte de vários perfis;
- b) a contribuição das frações mineral e orgânica;
- c) a contribuição dos óxidos de ferro livres;
- d) os efeitos dos cátions trocáveis;
- e) as correlações com a capacidade de troca dos cátions, retenção de água a 1 e 15 atmosferas, teor de argila e densidade de carga.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura foi dividida em vários tópicos, a fim de possibilitar melhor visão de conjunto dos fatores mais intimamente relacionados com a superfície específica do solo. Assim sendo, ela abrangeu os seguintes itens:

2.1 - Métodos de determinação da superfície específica do solo e de minerais de argila

Os primeiros trabalhos que a literatura registra sobre a determinação de superfícies foram realizados por KING, em 1899, segundo MAKOWER, SHAW e ALEXANDER (1937). Conforme aquele autor, a superfície dos solos estudados variou de 1,7 a 13,6 m²/g.

EMMETT, BRUNAUER e LOVE (1938), medindo a superfície de catalisadores metálicos, por meio de isotermas de adsorção de gás a baixa temperatura, obtiveram resultados tão animadores que o método foi empregado para medir superfícies de solos e seus colóides. Determinaram esses pesquisadores para os solos Cecil e Barnes, os valores de 22,8 e 41,3 m²/g e, para a fração coloidal, 41,3 e 71,4 m²/g.

Nessa mesma época, BRUNAUER, EMMETT e TELLER (1938), desenvolveram a equação de isoterma de adsorção de Van der Waals a baixa temperatura. Por meio desse método, obtiveram um valor médio de 440 m²/g para a superfície específica da sílica gel.

NÉLSON e HENDRICKS (1943), utilizando ainda o método de adsorção de gases, notadamente o nitrogênio a -183°C e o etano a -78°C , determinaram a superfície específica de solos e seus colóides.

SCHOFIELD (1949) foi o primeiro a aplicar a teoria da adsorção negativa para medir as superfícies específicas de minerais de argila.

DYAL e HENDRICKS desenvolveram um método gravimétrico baseado na retenção de uma monocamada de etileno glicol para medir a superfície específica total e externa e, por diferença, a superfície específica interna de minerais de argila.

BOWER e GSCHWEND (1952) estudaram e adaptaram o método de DYAL e HENDRICKS para solos.

MARTIN (1955) modificou, também, o método de DYAL e HENDRICKS, incluindo uma superfície livre de etileno glicol junto da amostra, com a finalidade de obter um ponto definido de equilíbrio entre a amostra e o etileno glicol. Todavia, não correlacionou a retenção de etileno glicol com as medidas de superfície específica.

BOWER e GOERTZEN (1959) modificaram o método de DYAL e HENDRICKS, baseados no seguinte princípio: de acordo com a teoria de BRUNAUER, EMMETT e TELLER, para a adsorção de gases em camadas múltiplas, deve haver uma pressão de vapor de gás na qual uma superfície adsorvente em equilíbrio com o gás adsorverá uma monocamada. Deverá, portanto, haver tal pressão de vapor de etileno glicol, do qual a superfície do solo ou argila em condições de equilíbrio adsorverá uma quantidade equivalente a uma monocamada. Para manter a pressão de etileno glicol no interior do dissecador, esses autores utilizaram a mistura CaCl_2 -glicol.

SOR e KEMPER (1959) também modificaram o método de DYAL e HENDRICKS e substituíram o CaCl_2 -glicol pela bentonita-glicol, para tamponar a pressão de vapor no vácuo.

MEHERA e JACKSON (1959) empregaram a adsorção do glicerol como meio analítico para a determinação de teores de minerais de argila em solos e sedimentos.

LAWRIE (1961) apresentou um método de determinação de superfície específica baseado na adsorção da O-fenantrolina pelo solo.

BOWER (1963), estudando o método proposto por LAWRIE, achou que a adsorção da O-fenantrolina poderia ser expressa pela equação da adsorção de Langmuir, por meio da qual poderia ser calculada a quantidade de O-fenantrolina correspondente a uma monocamada.

FARRAR (1963) propôs um método para o cálculo da superfície específica externa e total das partículas do solo, partindo dos estudos que realizou sobre as relações entre pressão de vapor e teor de umidade das argilas.

MORIN e JACOBS (1964) determinaram a superfície específica, usando vapor de etileno glicol proveniente da bentonita glicol.

GREENLAND e QUIRK (1964) empregaram como fase adsorvida o brometo de cetil piridina (BCP) para calcular a superfície específica externa de solos e argilas.

CARTER, HEILMAN e GONZÁLEZ (1965) apresentaram um método de determinação de superfície específica de minerais de argila, empregando o éter monoetílico do etileno glicol como fase adsorvida.

HEILMAN, CARTER e GONZALEZ (1965) adaptaram o método que emprega o éter monoetílico do etileno glicol para medir superfície específica de solos.

JACKSON (1965) apresenta cálculos de superfície específica a partir de fórmulas geométricas.

FRIPIAT (1967) menciona, também, a adsorção negativa como método de determinação de superfície específica de minerais de argila.

2.2 - Fatores que concorrem para modificar a superfície específica do solo

BOWER e GSCHWEND (1952) verificaram que solos saturados com cálcio apresentavam valores mais elevados de retenção de etileno glicol que aqueles saturados com potássio e sódio.

BARSHAD (1952) notou que, em minerais de argila como a montmorilonita e a vermiculita, a expansão com água e glicol era tanto maior quanto maiores eram o raio e a carga do cátion.

MC NEAL (1964) verificou que a quantidade de etileno glicol retida pelos minerais de argila é influenciada pela natureza dos cátions que ocupam o complexo de troca. Estudando a retenção do etileno glicol pela fração argila de vários solos, notou que as argilas, quando saturadas com cálcio, apresentavam retenção mais elevada. Nos solos estudados, a retenção média foi de 2,1 moléculas de etileno glicol em excesso para cada íon trocável.

BOWER e GSCHWEND (1952) mostraram a influência da matéria orgânica nos valores da superfície específica do solo. Os dados obtidos mostram que, para cada um por cento de matéria orgânica no solo, a superfície específica aumenta de 7 m^2 . Calcularam, também, a superfície específica aparente da matéria orgânica, que aprese ou em média um valor de $700 \text{ m}^2/\text{g}$.

BUFORD, DESHPAND, GREENLAND e QUIRK (1964) dividem a matéria orgânica do solo em duas categorias, de acordo com a influência que exerce na superfície específica do solo, determinada pelo método da adsorção do brometo de cetil piridina. A matéria orgânica chamada *livre* adsorve quantidades significativas de brometo de cetil piridina, quando comparada com a parte mineral do solo. A matéria orgânica

chamada *combinada* seria aquela unida ao complexo argila e que bloquearia posições de superfície da argila para o acesso do brometo de cetil piridina. Concluem os autores que a eliminação da matéria orgânica da amostra é essencial quando se quer determinar a superfície específica de solos.

MARTIN (1955), estudando a contribuição dos óxidos de ferro livres na retenção do etileno glicol, achou que a diferença entre a retenção desse composto em amostras com e sem óxidos de ferro livres, era menor que dois por cento. Acha ele que a influência dos óxidos de ferro livres é de pouca importância na retenção do etileno glicol pela fração argila do solo.

SEGALEN (1964) menciona trabalhos de FRIPIAT e colaboradores que mostraram que, se os produtos ferruginosos se instalam regularmente na superfície α e β da unidade cristalina da caulinita, a superfície específica aumenta até um valor de 12 por cento de óxidos de ferro livres, e que, além desse valor, formam-se microconcreções de óxidos de ferro puros, tornando as superfícies das argilas saturadas. Em um segundo caso, formam-se estruturas desordenadas e, como consequência, a superfície específica aumenta linearmente com os óxidos de ferro.

DESHPAND, GREENLAND e QUIRK (1968) mostraram que a superfície específica dos solos em que os óxidos de ferro livres foram removidos era menor que a superfície específica do solo antes do tratamento.

GREENLAND, OADES e SHERWIN (1968) apresentaram resultados de superfície específica de complexos caulinita-hidróxidos de ferro, onde os valores de superfície específica crescem linearmente com o teor de óxidos de ferro livres. A superfície específica calculada para os óxidos de ferro livres está de acordo com o tamanho dos cristais observados ao microscópio eletrônico.

GREENLAND e OADES (1968), estudando a fração argila de alguns solos, usando o microscópio eletrônico, confirmaram que grande quantidade do óxido de ferro livre estava presente como partículas individuais e distintas.

DOWDY e MORTLAND (1968) estudaram em detalhes o mecanismo da retenção do etileno glicol na superfície das argilas e a influência da água adsorvida nesse mecanismo.

2.3 - Propriedades físicas e físico-químicas correlacionadas com a superfície específica do solo

PERKINS e KING (1944), estudando a fixação do fosfato pelo solo, acharam que a superfície específica apresentada pelos óxidos de ferro livres era o principal fator na fixação dos fosfatos.

DEAN e RUBINS (1947) mostraram que solos com altos valores de superfície específica apresentavam valores mais elevados de capacidade de troca de ânions.

MORTLAND (1954), estudando a correlação da superfície específica com as propriedades físicas do solo, revelou que ela é correlacionada com o equivalente de umidade, umidade de murchamento, capacidade de campo, capacidade de troca de cátions e teor de argila, e determinou que, a partir da equação de regressão entre a capacidade de troca de cátions e a superfície específica, a superfície de uma posição de troca era de 95 \AA^2 .

OLSEN e WATANABE (1957) mostraram que a máxima adsorção do fósforo, calculada a partir da isoterma de Langmuir, era bem correlacionada com a superfície específica do solo, determinada pelo etileno glicol.

MORIN e JACOBS (1964) mostraram dados da correlação do teor de umidade com a superfície específica, apresentando os seguintes coeficientes de correlação: 0,887 para água retida a 1/3 de atmosfera, 0,944 para água retida a uma atmosfera, e 0,941 para água retida a 15 atmosferas.

FRIPIAT (1964), discutindo a natureza da interação água adsorvida e cátions na superfície carregada das partículas, conclui que a relação entre capacidade de troca de cátions em equivalentes miligramas por cem gramas e a superfície específica em metros quadrados por grama, equivale a 0,23, aproximadamente.

MAREL VAN DER (1966) obteve estreita correlação entre a capacidade de troca de cátions e a superfície específica. Achou, também, que a área de uma posição de troca correspondia a 70 \AA^2 .

HATCHER, BOWER e CLARK (1967) mostraram que o boro adsorvido de uma solução de 10 gramas por litro foi altamente correlacionado com o produto da superfície específica pelo Al(OH)_3 extraído pelo citrato de sódio.

FARRAR e COLEMAN (1967) obtiveram alto grau de correlação entre superfície específica total e capacidade de troca de cátions, correlação essa proveniente da interação entre a água adsorvida e cátions nas superfícies carregadas de argilas.

VAN RAIJ (1967) mostrou, também, existir alta correlação entre a capacidade de troca de cátions e a superfície específica do solo, apresentando um coeficiente de correlação de 0,970. De acordo com a equação de regressão obtida pelo autor, a área de uma posição de troca é de $94,5 \text{ \AA}^2$, valor esse bem próximo do alcançado por MORTLAND.

KAFKAFI, HADAS e HAGIN (1968) verificaram que a quantidade de fósforo extraído pelo método do bicarbonato de sódio mostrou uma relação direta com a superfície específica do solo.

GROHMANN (1969) correlacionou a superfície específica com a retenção de água pelo solo nas tensões de 1 e 15 atmosferas, obtendo, respectivamente, os seguintes coeficientes de correlação: 0,860 e 0,823.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Amostras de solos

Foram analisadas 43 amostras de solos representativas de nove perfis, sendo cinco de unidades de solos com horizonte B *textural* e quatro com horizonte B *latossólico*.

As determinações de superfície específica e de capacidade de troca de cátions foram feitas em amostras de solos passadas em peneira com abertura de malha de 0,140 milímetros de diâmetro.

Foram utilizados, ainda, os horizontes B2 dos perfis 893 e 911, ambos de Terra Roxa Estruturada, e mais dois minerais de argila, uma caulinita e uma montmorilonita, no estudo do efeito de cátions trocáveis sobre a retenção do éter monoetílico do etileno glicol pela fração argila.

3.2 - Caracterização analítica dos solos empregados

No quadro 1, apresentamos a classificação das unidades de mapeamento estudadas segundo a *Comissão de Solos* (1960) e, como tentativa, sua correspondência com a 7.^a Aproximação (1967). Nos quadros 2 e 3, os resultados analíticos físicos e químicos.

Granulometria - Foi determinada pelo método da pipeta, empregando-se o hidróxido de sódio como dispersante químico e agitação violenta para completar a dispersão, segundo o método proposto por MEDINA e GROHMANN (1962). As frações granulométricas foram grupadas conforme BUCKMAN e BRADY (1960) pelo *Sistema Internacional*.

Bases trocáveis - A extração foi feita, percolando-se 10 gramas de solo com 100 mililitros de ácido nítrico a 0,05 N. O cálcio e o magnésio foram determinados pelo método do EDTA, segundo VAN RAIJ (1966). O potássio foi dosado por fotometria de chama, de acordo com CATANI, GALLO e GARGANTINI (1955).

H e Al trocáveis - Determinados pelo método do acetato de cálcio a pH 7 descrito por PAIVA NETTO e outros (1961).

Matéria orgânica - Calculada, multiplicando-se o teor de carbono por 1,724.

Quadro 1 - Classificação das unidades estudadas (tentativa), segundo a Comissão de Solos e sua correspondência com a 7.^a Aproximação (1)

Perfil Nº	Classificação segundo a Comissão de Solos	Classificação segundo a 7. ^a Aproximação
740	Podzólico Vermelho Amarelo Orto	<i>Oxic Tropudult</i>
902	Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Marília	<i>Tropudult</i>
949	Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Lins	<i>Tropudult</i>
T.2838 a T.2842	Podzólico Vermelho Amarelo - - var. Laras	<i>Arenic Tropudult</i>
T.2875 a T.2879	Podzólico Vermelho Amarelo - - var. Piracicaba	<i>Lithic Eutropept</i>
866	Latossolo Roxo	<i>Typic Umbriorthox</i>
884	Latossolo Roxo	<i>Lithic Umbriorthox</i>
974	Latossolo Vermelho Escuro - orto	<i>Typic Haplohumox</i>
947	Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa	<i>Typic Umbriorthox</i>

(1) Soil Survey Staff. Supplement to Soil Classification System (7th Approximation) U.S. Department of Agriculture, March, 1967.

Quadro 2 - Características analíticas dos solos de perfis com horizonte B textural

<i>Podzólico Vermelho Amarelo - Orto</i>					
Perfil Nº	740 a	740 b	740 c	740 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 20	20 - 32	32 - 46	46 - 58	
Argila %	19	25	39	58	
Limo %	6	6	6	8	
Areias %	75	69	55	34	
Matéria orgânica %	1,15	0,53	0,62	0,71	
S e.mg/100 g	3,2	1,4	1,2	1,1	
T e.mg/100 g	8,7	7,0	7,6	10,2	
V %	37,0	19,6	16,3	10,8	
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Marília</i>					
Perfil Nº	902 a	902 b	902 c	902 d	902 e
Horizonte	Ap	A21	A22	B21	B22
Profundidade cm	0 - 15	15 - 28	28 - 45	45 - 75	75 - 100
Argila %	6	6	12	29	27
Limo %	2	2	2	4	8
Areias %	92	92	86	66	65
Matéria orgânica %	0,60	0,43	0,38	0,53	0,36
S e.mg/100 g	2,3	2,5	3,0	4,6	4,0
T e.mg/100 g	3,7	3,4	3,7	5,9	4,3
V %	62,9	73,5	81,3	77,7	93,0
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Lins</i>					
Perfil Nº	949 a	949 b	949 c	949 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 14	14 - 30	30 - 47	47 - 100	
Argila %	12	17	23	24	
Limo %	6	3	1	4	
Areias %	82	80	76	72	
Matéria orgânica %	2,04	0,69	0,50	0,33	
S e.mg/100 g	8,8	3,8	3,4	3,1	
T e.mg/100 g	10,8	4,9	4,3	3,9	
V %	81,6	78,4	78,0	80,5	
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Laras</i>					
Perfil Nº	T.2838	T.2839	T.2840	T.2841	T.2842
Horizonte	A1	A2	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 30	30 - 70	70 - 115	115 - 150
Argila %	5	7	15	18	17
Limo %	1	1	1	0	1
Areias %	94	92	84	82	82
Matéria orgânica %	0,78	0,78	0,60	0,43	0,28
S e.mg/100 g	1,0	0,9	1,1	0,7	0,7
T e.mg/100 g	5,4	6,1	8,7	8,2	6,3
V %	18,2	14,5	12,6	8,2	11,0
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Piracicaba</i>					
Perfil Nº	T.2875	T.2876	T.2877	T.2878	T.2879
Horizonte	Ap	A2	B21	B22	B3
Profundidade cm	0 - 3	3 - 10	10 - 18	18 - 28	28 - 43
Argila %	30	31	31	30	34
Limo %	35	36	40	41	36
Areias %	35	33	29	29	30
Matéria orgânica %	4,20	2,75	0,98	1,02	1,55
S e.mg/100 g	20,2	16,9	18,5	17,7	16,7
T e.mg/100 g	25,2	20,5	21,6	21,3	21,6
V %	80,0	82,5	85,6	83,1	77,4

Quadro 3 - Características analíticas do solo de perfis com horizonte B latossólico e de dois horizontes de perfis de Terra Roxa Estruturada

<i>Latossolo Roxo</i>						
Perfil Nº	866 a	866 b	866 c	866 d	866 e	
Horizonte	Ap	A3	B21	B22	B/C	
Profundidade cm	0 - 13	13 - 43	43 - 70	70 - 105	105 - 180	
Argila %	33	50	53	39	46	
Limo %	29	15	15	26	21	
Areias %	38	35	32	35	34	
Matéria orgânica %	3,43	2,52	1,41	0,83	0,10	
S e.mg/100 g	4,7	2,8	1,8	1,8	1,7	
T e.mg/100 g	19,8	15,3	13,6	7,8	11,6	
V %	23,9	18,1	13,0	22,7	14,9	
<i>Latossolo Roxo</i>						
Perfil Nº	884 a	884 b	884 c	884 d		
Horizonte	A	B	C1	C2		
Profundidade cm	0 - 17	17 - 57	57 - 79	79 - 100		
Argila %	33	41	52	47		
Limo %	24	18	9	11		
Areias %	43	41	39	42		
Matéria orgânica %	2,93	1,69	1,76	1,48		
S e.mg/100 g	6,0	3,3	1,6	1,1		
T e.mg/100 g	19,0	13,8	12,9	12,1		
V %	31,9	24,1	12,5	9,2		
<i>Latossolo Vermelho Escuro Outo</i>						
Perfil Nº	974 a	974 b	974 c	974 d	974 e	
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	
Profundidade cm	0 - 8	8 - 14	14 - 32	32 - 52	52 - 80	
Argila %	65	51	71	70	68	
Limo %	14	24	11	11	15	
Areias %	21	25	18	19	17	
Matéria orgânica %	5,20	3,90	3,60	2,30	1,90	
S e.mg/100 g	1,2	0,2	0,2	0,1	0,04	
T e.mg/100 g	14,4	9,3	9,7	7,4	7,1	
V %	8,1	2,4	2,2	1,4	-	
<i>Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa</i>						
Perfil Nº	947 a	947 b	947 c	947 d	947 e	947 f
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 19	19 - 47	47 - 82	82 - 105	105 - 240
Argila %	21	16	18	18	24	26
Limo %	2	2	0	4	2	3
Areias %	77	82	82	78	74	71
Matéria orgânica %	3,93	1,78	1,50	1,10	0,80	0,70
S e.mg/100 g	5,5	1,1	0,6	0,3	0,3	0,1
T e.mg/100 g	11,7	5,9	4,7	4,1	4,0	3,8
V %	47,0	18,5	13,0	7,9	8,0	2,9
<i>Terra Roxa Estruturada</i>						
Perfil Nº	893 c	911 c				
Horizonte	B2	B2				
Profundidade cm	-	-				
Argila %	64	76				
Limo %	14	2				
Areias %	22	22				
Matéria orgânica %	4,52	2,93				
S e.mg/100 g	5,7	10,9				
T e.mg/100 g	17,1	12,7				
V %	85,8	38,6				

Carbono - O método utilizado foi o de tiurin, descrito por VETTORI (1966).

Óxidos de ferro livres - A eliminação do ferro foi feita com o ditonito de sódio, segundo JACKSON (1965) e, a dosagem, pelo dicromato de potássio, conforme TREADWELL (1933). O cálculo da superfície específica dos óxidos de ferro livres foi efetuado, empregando-se a fórmula de DESHPAND, GREENLAND e QUIRK (1968):

$$S = \frac{A_u - A_d (1 - w)}{w}$$

onde:

A_u = superfície específica da amostra sem tratamento;

A_d = superfície específica da amostra da qual se removeu o óxido de ferro livre;

w = peso do óxido de ferro livre calculado como Fe_2O_3 e expresso como fração do peso da amostra.

Capacidade de troca de cátions - Foi determinada, utilizando-se o método descrito por VAN RAIJ (1967).

Destruição da matéria orgânica - Pelo peróxido de hidrogênio, conforme descrito por VAN RAIJ (1967).

Superfície específica - Empregando-se o método de HEILLMAN, CARTER e GONZALEZ (1965).

Superfície de uma posição de troca - Calculada a partir da equação de regressão e do número N de Avogadro.

Água retida a uma atmosfera de tensão - Método de BRIGGS e MC LANE (1907) que utiliza a centrífuga para produzir um campo gravitacional correspondente a mil vezes a gravidade. Em nossos trabalhos, usamos uma centrífuga com 2440 r.p.m..

Água retida a 15 atmosferas de tensão - Método de RICHARDS (1951) que emprega o extrator de membrana a 15 atmosferas de tensão.

Microscopia eletrônica - Foi utilizada uma suspensão de argila, em concentração adequada que foi transferida para pequenas telas porta-espécimen, cobertas com película de colódio reforçada com depósito de carbono. O excesso de líquido foi removido e, após alguns minutos, o material foi examinado diretamente em um microscópio eletrônico Siemens Elmiskop I.

3.3 - Determinação da superfície específica do solo e da fração argila

3.3.1 - Escolha do método

O método empregado com mais frequência para a determinação da superfície específica do solo e seus colóides é o proposto por BOWER e GSCHWEND (1952), com pequenas modificações.

Neste trabalho, porém, adotamos aquele proposto por HEILMAN, CARTER e GONZALEZ (1965), e que utiliza como fase adsorvida o éter monetílico do etileno glicol (2-etoxietanol), que denominaremos EMEG.

Os resultados comparativos de determinação de superfície específica de minerais de argila mostram que tanto o método do etileno glicol, EG, como o do EMEG apresentam resultados com alta correlação. No quadro 4, apresentamos os resultados comparativos dos dois métodos.

Quadro 4 - Valores médios de superfície específica de vários minerais de argila obtidos pelo método do EG e pelo método do EMEG (segundo CARTER e outros, 1965)

Minerais de argila	EG	EMEG
	m ² /g	
Haloisita 29	75,2	76,2
Nectorita 34	464,0	461,8
Pirofilita 49	7,0	6,2
Vermiculita	340,0	350,0

Segundo os mesmos autores, a relação entre as superfícies específicas totais de três minerais de argila - caulinita-5, illita-36 e montmorilonita-21, determinadas pelos métodos do EG e do EMEG, apresentou um coeficiente de correlação $r = 0,999$. Estudos comparativos entre os resultados de superfície específica de solos obtidos pelos referidos métodos, realizados por HEILMAN, CARTER e GONZALEZ (1965), mostraram que o coeficiente de correlação entre superfícies específicas determinadas por ambos os métodos, quando a pressão de vapor é controlada, é de 0,982.

Esses mesmos autores mostraram que, comparando-se a superfície específica de solos determinada pelo método do EG, com pressão de vapor controlada, e a superfície obtida pelo EMEG, sem controle de pressão de vapor, o coeficiente de correlação foi de 0,995.

A principal vantagem do emprego do método do EMEG, sem dúvida, é o menor espaço de tempo necessário para que um excesso de EMEG se evapore, deixando uma monocamada na superfície adsorvente. Os valores do quadro 5 revelam que, apesar de um excesso de EMEG, as amostras estudadas atingiram o equilíbrio após 75 minutos de permanência no vácuo.

Quadro 5 - Retenção do EMEG por 0,5 g da fração argila do horizonte B22 do Podzólico Vermelho Amarelo - var. Piracicaba, após vários períodos de tempo de permanência no vácuo, à temperatura de 25° C e em porta-amostra de 4 centímetros de diâmetro

Horizonte	B22	B22
EMEG adicionado mg	1004	1510
Permanência no vácuo	Retenção do EMEG em mg/g	
15 minutos	837,0	1009,0
45 minutos	34,5	35,0
75 minutos	34,0	34,0
100 minutos	34,0	34,0

No quadro 6, comparamos a evaporação no vácuo, durante 60 minutos, de superfícies de EG e EMEG, à temperatura de 25° C e em porta-amostra de 4 cm de diâmetro.

Quadro 6 - Comparação da evaporação no vácuo do EG e do EMEG durante 60 minutos à temperatura de 25° C e em porta-amostra de 4 centímetros de diâmetro

Fase adsorvida	Quantidade mg	Peso em mg após evaporação no vácuo
Etileno glicol, EG	1500	1237
Éter monoetílico do etileno glicol, EMEG	1500	7

Verifica-se que a evaporação do EMEG no vácuo é muitíssimo mais rápida que a do EG, sendo que essa característica do EMEG foi decisiva na escolha para ser

a fase absorvida para a determinação da superfície específica de solos em nossos trabalhos.

Relacionamos abaixo algumas características do EG e do EMEG:

Características	Etileno glicol	Éter monoetílico do etileno glicol
Fórmula	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Nome	1,2 - etanodiol	2 - etoxietanol
Peso molecular (g/mole)	62,07	90,12
Densidade a 20° C (g/cm ³)	1,1155	0,9311
Ponto de ebulição (°C)	197,2	135,1

3.3.2 - Princípios básicos relacionados com a determinação da superfície específica total e interna do solo

De acordo com DYAL e HENDRICKS (1950) e JACKSON (1965), a superfície específica de silicatos que apresentam expansão é ilustrada pelo exemplo de uma montmorilonita que apresenta as dimensões da unidade cristalina de 5,25 e 9,20 Å, respectivamente, e peso molecular de 720 gramas.

A superfície ou área da unidade cristalina (S_{uc}), considerando-se as duas faces, será:

$$S_{uc} = 2 \times 5,25 \times 9,20 = 96,6 \text{ \AA}^2$$

A superfície total (S_t) da face, em metros quadrados por grama, será:

$$S_t = \frac{96,6 \times 6,023 \times 10^{23} \times 10^{-20}}{720} = 808 \text{ m}^2/\text{g}$$

A quantidade de EMEG necessária para a formação de duas camadas com a montmorilonita, relativa a uma camada monomolecular, foi determinada por CARTER, HEILMAN e GONZALEZ (1965) e corresponde a 231,7 mg/g.

A formação de duas camadas de EMEG com a montmorilonita, camadas essas correspondentes a uma camada monomolecular, e a elevação da distância basal que, inicialmente, é de 9,7 Å - esses dois fatos constituem, segundo FRIPIAT (1967) a base do método de determinação das superfícies específicas internas dos silicatos, o qual foi desenvolvido por DYAL e HENDRICKS (1950).

Dividindo-se o valor da St, que é a superfície específica da montmorilonita, por 231,7, que corresponde à quantidade de EMEG adsorvida pela montmorilonita em camada monomolecular, obtém-se: $2,68 \times 10^{-4}$ g/m², ou 0,000286 g/m² que é a quantidade de EMEG necessária para formar uma camada monomolecular em um metro quadrado. Nessas condições, a superfície coberta por uma única molécula de EMEG será de 52×10^{-20} cm

3.3.3 - Método de determinação da superfície específica total (St) do solo e da fração argila pelo emprêgo do éter moeetílico do etileno glicol (EMEG)

Para determinar a retenção do EMEG, uma amostra de 0,5 g de solo ou fração argila, isenta de matéria orgânica e prêviamente saturada com cálcio, é colocada em porta-amostras de 4 cm de diâmetro por 0,5 cm de altura, e submetida à secagem até pêsso constante, em dissecador contendo P₂O₅ e no qual se fêz o vácuo.

Aproximadamente 1 ml de EMEG é adicionado à amostra e deixado equilibrar por uma hora, Em seguida, transfere-se a amostra para um dissecador de 25 cm de diâmetro interno que contenha CaCl₂. Estabelece-se o vácuo por meio de uma bomba, durante 45 minutos. Após êsse tempo de funcionamento, o vácuo produzido, que é menor do que 0,2 mm de Hg, é retido no dissecador durante oito horas e, então, desfeito, tomando-se a precaução de fazer com que ar isento de umidade penetre no dissecador. Pesada a amostra e anotado seu pêsso, ela é imediatamente recolocada no dissecador, onde o vácuo é novamente restabelecido; por mais 45 minutos. Repete-se tal procedimento até que se atinja uma constância de pêsso, o que se consegue, geralmente, após seis pesagens, dependendo da natureza do material empregado. Neste trabalho, a superfície específica foi determinada em 9 amostras de cada vez, 3 amostras de solo com 3 repetições, com resultados satisfatórios. Consideramos constância de peso quando a diferença entre duas pesagens de uma amostra não era superior a 0,2 mg.

A superfície específica total do solo em metros quadrados por grama é calculada, dividindo-se o pêsso em grama de EMEG retido por grama de solo por 0,000286 g por metro quadrado ou, ainda, multiplicando-se a quantidade de EMEG em miligrama p r grama de solo por 3,495 m². Teríamos, então:

$$St \text{ m}^2/\text{g} = \frac{\text{g EMEG/g de solo}}{0,000286} = \text{mg EMEG/g} \times 3,495$$

A superfície específica total, S_t , representa áreas de exposição internas, S_i , e externas, S_e , dos materiais, onde:

$$S_t = S_i + S_e$$

Como a superfície específica interna, S_i , é a diferença entre a superfície específica total, S_t , menos a externa, S_e , a sua determinação em materiais que apresentam expansão implica no emprêgo de algum meio que elimine tal variação de volume. Isso se consegue, aquecendo-se a amostra a 600° C, durante 4 horas, segundo DYAL e HENDRICKS (1950). Nesse material, depois de frio, determina-se a retenção do EMEG e calcula-se a superfície específica externa. Por diferença, obtêm-se a superfície específica interna:

$$S_t - S_e = S_i$$

Apenas a título de informação complementar, anexamos o quadro 7, onde está indicada a superfície específica dos principais componentes da fração argila do solo.

Quadro 7 - Superfície específica dos principais componentes da fração argila do solo

Natureza mineralógica	Superfície * específica m^2/g	Método empregado na medida da superfície específica
Gibsita	< 1	N ₂ adsorção - BET
Caulinita	5 - 10	"
Goethita	30	"
Micas hidratadas	100 - 200	"
Óxidos de ferro	100 - 400	" (calculado)
Sílica amorfa	100 - 600	"
Vermiculitas	300 - 500	Etileno glicol
Alofanos	400 - 700	"
Montmorilonitas	700 - 800	"
Matéria orgânica	700 (aparente)	"

* Segundo trabalhos de: BRUNAUER (1945); BOWER e GSCHWEND (1952); DYAL e HENDRICKS (1950); DESHPAND, GREENLAND e QUIRK (1968); AOMINE (1955) e HINGSTON (1968).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Superfície específica do solo de perfis com horizonte B textural e B latossólico

Os valores de superfície específica foram obtidos em três condições especiais, isto é, em solo original com todos os seus componentes principais, em solo do qual se removeu a matéria orgânica e, finalmente, em solo isento de óxidos de ferro livres. Nos quadros 8 e 9, apresentamos os resultados de superfície específica dos perfis estudados.

Mostram êles, de modo geral, que a superfície específica acompanha, ao longo dos perfis, o teor de argila, sugerindo uma correlação entre o teor de argila e a superfície específica do solo.

Assim é que os solos com horizonte B latossólico apresentam valores mais elevados de superfície específica, e é pequena a variação encontrada nesses valores. O horizonte A apresenta, em média, $42 \text{ m}^2/\text{g}$ e, o horizonte B, $49 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nos solos com horizonte B textural, a variação de superfície específica é mais pronunciada em profundidade; assim é que, a superfície média do horizonte A é de $12,4 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto no horizonte B atinge o valor de $35,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Esses dados sugerem uma movimentação de partículas finas dos horizontes superficiais para os mais profundos.

O perfil T.2875 a T.2879, Podzólico Vermelho Amarelado - var. Piracicaba, apresenta os valores mais elevados de superfície específica, em virtude de esse solo possuir minerais de argila 2:1, segundo VAN RAIJ (1967).

Com relação à superfície específica da fração argila, os dados obtidos mostram que ela é mais elevada nos solos com horizonte B textural, onde a variação apresentada em 18 amostras foi de 75 a $208 \text{ m}^2/\text{g}$. Nos solos com horizonte B latossólico, em 18 amostras, a superfície específica variou de 60 a $145 \text{ m}^2/\text{g}$.

O tipo de mineral de argila presente no solo é fator que deve ser considerado. Assim é que a fração argila dos perfis 866 e 884, ambos Latossolos, destaca a importância da composição mineralógica na superfície específica desses solos. As diferenças de superfície específica apresentadas pelos dois perfis refletem as diferenças de composição mineralógica entre êles. De acordo com MONIZ e JACKSON (1967), a fração argila desses perfis inclui, além de outros minerais, 11,0 e 30,0 por cento, respectivamente, de alofanos, material de elevada superfície específica, o que poderá explicar as diferenças apresentadas pelos dois perfis.

Os dados obtidos nas três condições especiais de solo já mencionadas possibilitam-nos estudar a influência da matéria orgânica e a dos óxidos de ferro livres, separadamente, sobre a superfície específica.

Quadro 8 - Superfície específica, St, em metros quadrados por grama do solo original, do solo sem matéria orgânica e do solo e da fração argila sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica dos horizontes de perfis com B textural

<i>Podzólico Vermelho Amarelo - Onto</i>					
Perfil Nº	740 a	740 b	740 c	740 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 20	20 - 32	32 - 46	46 - 58	
St do solo original	21,8	29,0	58,0	63,0	
St do solo sem mat. org.	16,0	28,0	44,0	62,0	
St do solo sem ferro e sem mat. org.	15,0	19,0	35,6	53,0	
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	77,0	75,0	90,0	92,0	
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Marília</i>					
Perfil Nº	902 a	902 b	902 c	902 d	902 e
Horizonte	Ap	A21	A22	B21	B22
Profundidade cm	0 - 15	15 - 28	28 - 45	45 - 75	75 - 100
St do solo original	12,7	10,0	19,5	59,8	58,0
St do solo sem mat. org.	9,0	9,0	14,0	49,0	47,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.	7,0	7,5	13,0	48,0	47,0
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	130,0	135,0	110,0	180,0	175,0
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Lins</i>					
Perfil Nº	949 a	949 b	949 c	949 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 14	14 - 30	30 - 47	47 - 100	
St do solo original	49,3	27,0	38,0	41,0	
St do solo sem mat. org.	16,8	25,0	35,0	40,0	
St do solo sem ferro e sem mat. org.	12,0	18,0	24,0	26,0	
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	112,0	105,0	102,0	105,0	
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Laras</i>					
Perfil Nº	T.2838	T.2839	T.2840	T.2841	T.2842
Horizonte	A1	A2	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 30	30 - 70	70 - 115	115 - 150
St do solo original	12,4	12,4	36,0	36,5	36,5
St do solo sem mat. org.	10,0	10,0	34,5	36,0	36,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.	10,0	10,0	30,0	28,0	27,0
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	208,0	160,0	198,0	152,0	152,0
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Piracicaba</i>					
Perfil Nº	T.2875	T.2876	T.2877	T.2878	T.2879
Horizonte	Ap	A2	B21	B22	B3
Profundidade cm	0 - 3	3 - 10	10 - 18	18 - 28	28 - 43
St do solo original	155,0	169,6	224,1	219,9	191,3
St do solo sem mat. org.	140,0	132,0	170,0	175,0	180,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.	135,0	130,0	165,0	190,0	190,0
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	250,0	250,0	260,0	280,0	270,0

Quadro 9 - Superfície específica, St, em metros quadrados por grama do solo original, do solo sem matéria orgânica e do solo e da fração argila sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica dos horizontes de perfis com B latossólico

<i>Latossolo Roxo</i>						
Perfil Nº	866 a	866 b	866 c	866 d	866 e	
Horizonte	Ap	A3	B21	B22	B/C	
Profundidade cm	0 - 13	13 - 43	43 - 70	70 - 105	105 - 180	
St do solo original	90,4	68,0	71,0	72,0	74,5	
St do solo sem mat. org.	52,0	60,0	70,0	69,0	61,0	
St do solo sem ferro e sem mat. org.	45,0	53,0	64,0	44,0	43,0	
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	76,0	86,0	102,0	65,0	60,0	
<i>Latossolo Roxo</i>						
Perfil Nº	884 a	884 b	884 c	884 d		
Horizonte	A	B	C1	C2		
Profundidade cm	0 - 17	17 - 57	57 - 79	79 - 100		
St do solo original	95,0	98,2	91,1	80,2		
St do solo sem mat. org.	70,0	85,0	80,0	70,0		
St do solo sem ferro e sem mat. org.	58,0	65,0	75,0	69,0		
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	145,0	140,0	130,0	125,0		
<i>Latossolo Vermelho Escuro - Orito</i>						
Perfil Nº	974 a	974 b	974 c	974 d	974 e	
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	
Profundidade cm	0 - 8	8 - 14	14 - 32	32 - 52	52 - 80	
St do solo original	106,5	85,0	95,0	99,7	100,0	
St do solo sem mat. org.	85,0	80,0	84,0	72,0	98,0	
St do solo sem ferro e sem mat. org.	67,0	54,0	43,0	58,0	74,0	
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	90,0	89,0	54,0	75,0	98,0	
<i>Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa</i>						
Perfil Nº	947 a	947 b	947 c	947 d	947 e	947 f
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 19	19 - 47	47 - 82	82 - 105	105 - 240
St do solo original	44,2	40,4	38,0	32,0	36,0	48,0
St do solo sem mat. org.	22,0	19,0	21,0	28,0	32,0	46,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.	20,0	18,0	20,0	26,0	31,0	43,0
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.	100,0	112,0	110,0	134,0	126,0	107,0

4.1.1 - Influência da matéria orgânica na superfície específica do solo

Para avaliar a influência da matéria orgânica, determinou-se a superfície específica em amostras do solo original e em amostras onde a matéria orgânica foi eliminada.

Com os resultados obtidos, pudemos calcular a superfície específica aparente da matéria orgânica do solo cujo valor médio foi de $772 \text{ m}^2/\text{g}$, valor esse bastante próximo daquele obtido por BOWER e GSCHWEND (1952) e que é de $700 \text{ m}^2/\text{g}$. Esses resultados, à semelhança do que observaram tais autores, indicariam um aumento de $7,7 \text{ m}^2$ na superfície específica do solo para cada um por cento de matéria orgânica.

Os resultados apresentados no quadro 10 indicam que, para um intervalo de 1,41 a 5,20 por cento de matéria orgânica, a superfície específica do solo variou de 38 a $106 \text{ m}^2/\text{g}$, e de 18,9 a $86,1 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente para o solo com e sem matéria orgânica.

Como se pode observar, há uma tendência de as camadas superficiais apresentarem maior conteúdo de matéria orgânica e maiores valores de superfície específica que as camadas mais profundas do perfil do solo.

Por outro lado, se relacionarmos o teor de matéria orgânica com a diferença de superfície específica das amostras com e sem matéria orgânica, verificaremos que a maioria dos casos estudados tende a sugerir a existência de boa correlação. As correlações observadas, possivelmente, se devam às influências referidas por BUFORD, DESHPAND, GREENLAND e QUIRK (1964). Segundo esses autores, tanto a matéria orgânica denominada livre, como a combinada, isto é, aquela que está ligada ao complexo argila, exercem influência sobre a superfície específica do solo. A primeira, por fixar quantidades significativas da fase adsorvida e, a segunda, por bloquear posições de troca da superfície das partículas.

4.1.2 - Influência dos óxidos de ferro livres na superfície específica do solo

A influência dos óxidos de ferro livres é avaliada, comparando-se os valores da superfície específica de amostras com e sem esses componentes.

No quadro 11, apresentamos a superfície específica de horizontes de perfis, como, também, a superfície específica calculada dos óxidos de ferro livres. Esta variou de 77 a $234 \text{ m}^2/\text{g}$, apresentando um valor médio de $158 \text{ m}^2/\text{g}$ que concorda com os valores obtidos por FRIPIAT (1964), e, até certo ponto, com os apresentados por DESHPAND, GREENLAND e QUIRK (1968).

Nota-se que a remoção do ferro resultou sempre numa diminuição da superfície específica do solo. Nos quadros 8 e 9, podemos verificar essa constante diminuição nos horizontes isentos de óxidos de ferro livres.

Quadro 10 - Influência da matéria orgânica na superfície específica do solo.

Horizonte	Profun- didade cm	Trata- mento	Matéria orgânica %	Retenção do EMEG	Superfície específica do solo m ² /g	Superfície específica aparente da mat. org. m ² /g
<i>Latossolo Roxo. Perfil 866</i>						
Ap	0 - 13	Orig.	3,43	25,8	90,3	898
		H ₂ O ₂	0,20	17,5	61,2	
A3	13 - 43	Orig.	2,52	19,5	68,3	682
		H ₂ O ₂	0,57	15,7	54,9	
B21	43 - 70	Orig.	1,41	23,5	82,3	713
		H ₂ O ₂	0,38	21,4	74,9	
<i>Latossolo Roxo. Perfil 884</i>						
Ap	0 - 17	Orig.	2,93	25,8	90,3	835
		H ₂ O ₂	0,50	20,0	70,0	
B	17 - 57	Orig.	1,69	28,0	98,0	948
		H ₂ O ₂	0,33	24,3	85,0	
C1	57 - 79	Orig.	1,76	22,9	80,2	772
		H ₂ O ₂	0,31	19,7	68,9	
<i>Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa. Perfil 947</i>						
A11	0 - 6	Orig.	3,93	12,6	44,1	588
		H ₂ O ₂	0,19	6,3	22,0	
A12	6 - 19	Orig.	1,78	11,4	39,9	909
		H ₂ O ₂	0,10	5,4	18,9	
A3	19 - 47	Orig.	1,50	10,9	38,1	921
		H ₂ O ₂	0,10	7,2	25,2	
<i>Latossolo Vermelho Escuro - Onto. Perfil 974</i>						
A11	0 - 8	Orig.	5,20	30,6	107,1	473
		H ₂ O ₂	0,55	24,3	86,1	

Quadro 11 - Influência dos óxidos de ferro livres na superfície específica do solo e valores calculados da sua superfície específica

Hori- zonte	Profun- didade	Argila %	Fe ₂ O ₃ %	Superfície específica <i>m</i> ² / <i>g</i>		Superfície específica cal- culada dos óxidos de ferro <i>m</i> ² / <i>g</i>
				com Fe ₂ O ₃	sem Fe ₂ O ₃	
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - Orto. Perfil 740</i>						
B1	32 - 46	39	4,6	44,0	35,6	211
B2	46 - 58	58	6,9	61,0	53,0	170
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Marília. Perfil 902</i>						
B21	45 - 75	29	3,8	49,0	47,5	87
B22	75 - 100	39	3,5	48,0	46,0	109
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Lins. Perfil 949</i>						
A2	30 - 47	23	3,7	25,9	18,0	232
B1	47 - 100	24	4,3	35,0	26,0	234
<i>Latossolo Roxo Perfil 866</i>						
B21	43 - 70	53	21,0	70,0	64,0	95
B22	70 - 105	39	23,8	69,0	44,0	150
<i>Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa. Perfil 947</i>						
B21	82 - 105	24	2,2	32,0	31,0	77
B22	105 - 240	26	2,1	46,0	43,0	190
<i>Latossolo Vermelho Escuro - Orto. Perfil 974</i>						
B1	32 - 52	70	15,3	72,0	58,0	150
B21	52 - 80	68	18,6	98,0	74,0	205

Esses resultados estão em concordância com os obtidos por DESHPAND e outros (1968), que mostram que a superfície específica dos solos nos quais o ferro foi removido era sempre menor que a superfície específica do solo antes do tratamento. Essa diminuição de superfície específica implica nas seguintes considerações: se os óxidos de ferro livres agem como material cimentante, poderão agregar partículas da fração argila, e a remoção desse material causará uma liberação de maior quantidade de argila e, conseqüentemente, maior superfície específica do solo. Isso, todavia, não é sugerido pelos dados obtidos, que não revelam a presença do ferro como material cimentante. O que houve foi sempre uma diminuição da superfície específica do solo.

Os resultados obtidos sugerem que os óxidos de ferro livres estão presentes, em sua grande maioria, como partículas distintas na fração argila. Uma pequena parte pode se apresentar como material cimentante.

Supondo-se que não haja associação dos óxidos de ferro livres com as superfícies de outros componentes do solo, a superfície específica dos óxidos de ferro poderá ser calculada a partir do decréscimo dessa grandeza e da quantidade de óxido de ferro livre removida, empregando-se a fórmula de DESHPAND, GREENLAND e QUIRK (1968).

As micrografias eletrônicas confirmam os resultados obtidos na avaliação da superfície específica, isto é, que os óxidos de ferro livres estão presentes como partículas distintas, o que concorda plenamente com as observações de GREENLAND, OÅDES e SHERWIN (1968). Na figura 1, apresentamos a micrografia eletrônica da fração argila do horizonte B2 do perfil 974, sendo: *a*, *b* e *c*: fração argila com óxidos de ferro livres (18,5%) e *d* e *e*, o mesmo material isento de óxidos de ferro livres. As setas indicam um material esponjoso que parece ser de óxidos de ferro, bastante semelhante ao apresentado por GREENLAND e outros (1968).

Os resultados do quadro 11 mostram que, para teores de 2,1 a 23,8 por cento, as amostras naturais apresentaram uma superfície específica sempre superior àquelas isentas dos óxidos de ferro livres.

Dada a natureza do estudo, que inclui amostras de solo com teores variáveis de argila, não podemos, relativamente aos óxidos de ferro, sugerir a presença de recobrimento das superfícies *a* e *b* da caulinita, com formação de pseudo-hexágonos, segundo o eixo *c*, ou assinalar a presença de agregados desordenados, como sugerido por FRIPIAT e GASTUCH (SEGALEN, 1964).

4.1.3 - Influência dos cátions trocáveis na superfície específica do solo

Reveste-se de importância a influência que os cátions trocáveis exercem na retenção do EMEG pelo solo ou fração argila e, portanto, sobre a superfície específica do solo.

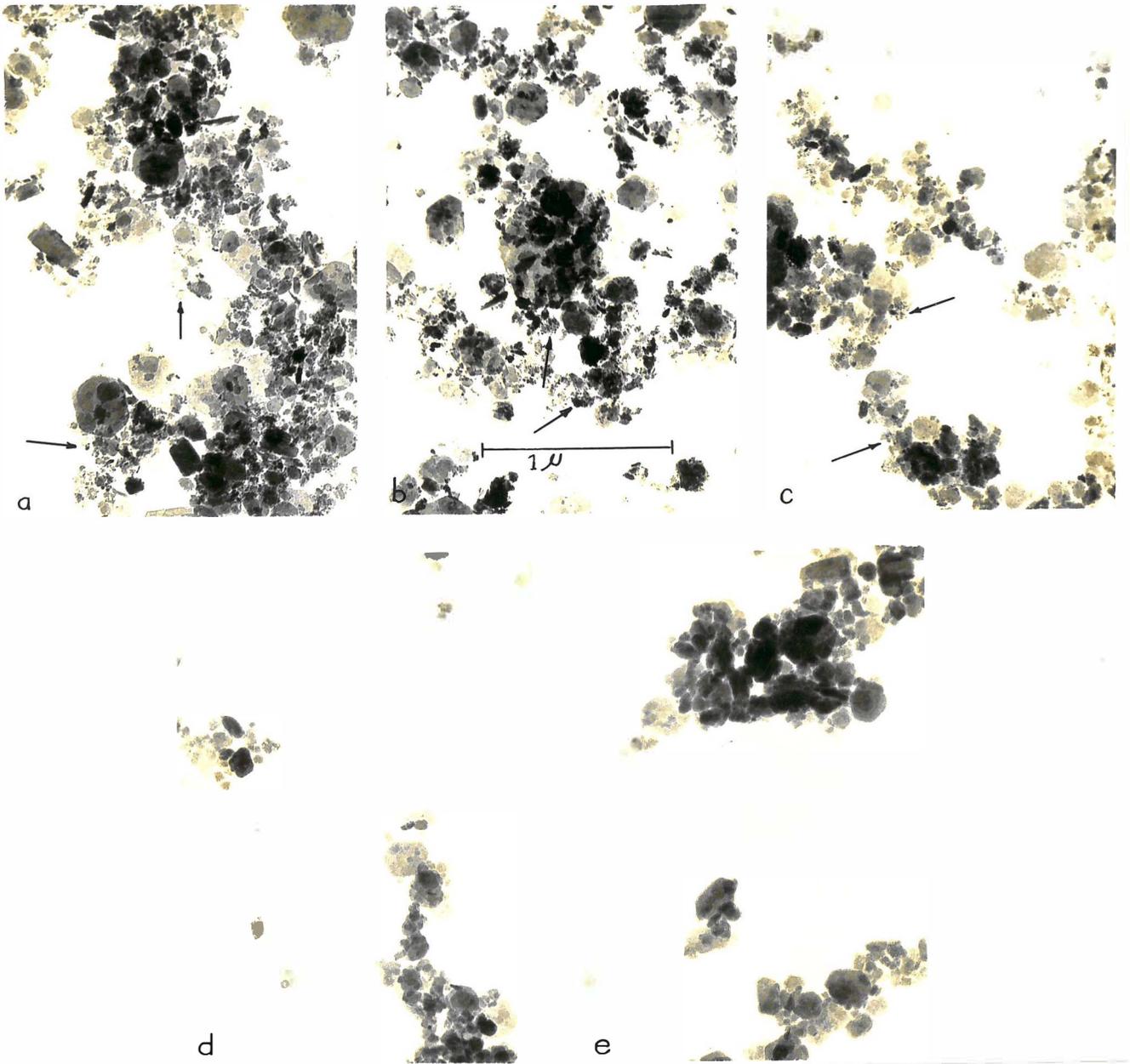


Figura 1 - Micrografia eletrônica da fração argila do horizonte B2 do perfil 974:

a, b e c: com óxidos de ferro livres (18,5%);
d e e: sem óxidos de ferro livres.
(aumento de 30.000 vêzes)

No quadro 12, apresentamos alguns dados que mostram a influência que os cátions trocáveis exercem na retenção do EMEG pela fração argila de vários horizontes de perfis de solo, bem como por duas amostras de minerais de argila.

Os valores obtidos confirmam os resultados de MC NEAL (1964) e BOWER e GSCHWEND (1952), segundo os quais os solos saturados com cálcio apresentam valores mais elevados de retenção, apesar de trabalharem com o etileno glicol. Mostram, também, que a espécie de cátion trocável exerce considerável influência na retenção do EMEG e que esse efeito relativo de retenção se apresenta na seguinte ordem: $NH_4 < Na < H < Ca$.

É marcante a diferença de retenção do EMEG pelos minerais de argila, caulinita e montmorilonita, quando saturados com diferentes cátions. O cálcio apresenta sempre valores mais elevados, confirmando as observações de BARSHAD (1952).

4.2 - Superfície específica da fração limo

Os colóides minerais e orgânicos são os únicos responsáveis pela maior ou menor superfície específica apresentada pelo solo, sendo que os primeiros desses colóides são representados pela fração argila. Em relação a dados de superfície específica da fração limo, a revisão da literatura feita não nos forneceu elementos pelos quais pudéssemos ter idéia da sua ordem de grandeza.

VAN RAIJ (1967), estudando a CTC da fração mineral e orgânica dos solos, apresentou dados sobre a CTC da fração limo. Isso nos orientou na obtenção de algumas informações relativas à superfície específica dessa fração do solo.

No quadro 13, comparamos os valores de superfície específica da fração limo com os da fração argila de vários horizontes de perfis com B textural e B latossólico, com a finalidade de avaliar a contribuição de cada uma delas sobre a superfície específica total do solo.

Como se observa, a contribuição aproximada da fração limo para a superfície específica total do solo é variável, entre 50% e 80%. Nas amostras onde predominam as argilas 1:1, tal fração contribui com, aproximadamente, 70 m²/g, enquanto nas amostras com minerais de argila 2:1, a contribuição é de 190 m²/g.

4.3 - Correlação entre a superfície específica e as propriedades físicas e físico-químicas do solo

Os valores obtidos de superfície específica do solo dos perfis com horizonte B textural e B latossólico, foram correlacionados com os valores da CTC nas condições de solo original, solo sem matéria orgânica e solo sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica.

Quadro 12 - Influência dos cátions trocáveis na retenção do EMEG pela fração argila do solo e por dois minerais de argila

Cátion trocável	Perfil Nº	893	911	T.2879	Caulinita	Montmorilonita
	Horizonte	B2	B2	B3		
		<i>Retenção do EMEG em mg/g</i>				
Ca ⁺⁺		43,7	45,4	51,5	4,8	227,5
H ⁺		40,9	44,0	48,6	4,1	193,0
Na ⁺		39,4	41,8	34,9	3,6	184,5
NH ₄ ⁺		36,0	35,5	45,5	3,4	131,4

Quadro 13 - Superfície específica da fração limo e da fração argila de vários horizontes de perfis com B textural e B latossólico

Perfil Nº	Horizonte	Profundidade cm	Argila %	Limo %	Superfície específica em m ² /g	
					Fração argila	Fração limo
884 a	A	0 - 17	33	24	145,0	80,0
884 b	B	17 - 57	41	18	140,0	82,0
866 b	A3	13 - 43	50	15	86,0	68,0
974 b	A12	8 - 14	51	24	89,0	50,0
T.2875	Ap	0 - 3	30	35	250,0	140,0
T.2876	A2	3 - 10	31	36	250,0	140,0
T.2877	B21	10 - 18	31	40	260,0	210,0
T.2878	B22	18 - 28	30	41	280,0	230,0
T.2879	B3	28 - 43	34	36	270,0	230,0

Procurou-se, também, correlacionar os valores de superfície específica com a retenção de água pelo solo a 1 e 15 atmosferas de tensão. O teor de argila foi, também, correlacionado com a superfície específica.

4.3.1 - Correlação entre a capacidade de troca de cátions e a superfície específica do solo

Os valores da S_t e da CTC dos perfis estudados encontram-se nos quadros 8 e 9 e 14 e 15, respectivamente.

Verificou-se existir uma estreita correlação entre a S_t e a CTC da fração mineral dos solos nas diferentes condições estudadas. Nas figuras 2 e 3, apresentamos as correlações encontradas. As equações de regressão calculadas foram as seguintes:

1 - solos com horizonte B textural:

a) solo original	$Y (CTC) = 0,1619 X (S_t) + 0,4$	$r = 0,979$
b) solo sem matéria orgânica	$Y = 0,1957 X - 2,8$	$r = 0,988$
c) solo sem ferro e sem matéria orgânica	$Y = 0,1927 X - 0,9$	$r = 0,989$

2 - solos com horizonte B latossólico:

a) solo original	$Y = 0,1218 X - 0,7$	$r = 0,834$
b) solo sem matéria orgânica	$Y = 0,0693 X + 1,0$	$r = 0,908$
c) solo sem ferro e sem matéria orgânica	$Y = 0,1062 X + 0,7$	$r = 0,894$

Os dados mostram existir estreita correlação entre essas duas características fundamentais do solo, e é interessante observar que as amostras dos solos com B textural tendem a oferecer equações de regressão com coeficientes angulares superiores àqueles de solos com B latossólico. A estreita correlação entre a S_t e a CTC encontradas confirma as observações de MORTLAND (1954), VAN RAIJ (1967) e FARRAR e COLEMAN (1967),

Para as amostras de perfis com B textural, a relação entre a CTC, em equivalentes miligramas por 100 gramas, e a S_t , em metros quadrados por grama, foi de 0,21, enquanto os solos com B latossólico apresentaram o valor de 0,16. Esses resultados confirmam as observações de FRIPIAT, citado por FARRAR e COLEMAN (1968).

Das equações de regressão que relacionam a S_t e a CTC, nas condições estudadas, é possível calcular a área de uma posição de troca ou de uma carga negativa, em Å^2 . Os dados calculados foram os seguintes:

Quadro 14 - Capacidade de troca de cátions do solo original, do solo sem matéria orgânica e do solo sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica, em e.mg por 100 g de T.F.S.E. dos horizontes de perfis com B textural

<i>Podzólico Vermelho Amarelo - Orto</i>					
Perfil Nº	740 a	740 b	740 c	740 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 20	20 - 32	32 - 46	46 - 58	
CTC do solo original	7,4	4,5	6,0	7,7	
CTC do solo sem mat. org.	1,9	1,8	3,9	5,4	
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	2,6	2,9	4,3	6,1	
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Marília</i>					
Perfil Nº	902 a	902 b	902 c	902 d	902 e
Horizonte	Ap	A21	A22	B21	B22
Profundidade cm	0 - 15	15 - 28	28 - 45	45 - 75	75 - 100
CTC do solo original	4,3	4,0	4,7	7,7	7,0
CTC do solo sem mat. org.	1,1	1,3	2,2	5,3	5,1
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	1,5	1,8	3,0	6,6	6,0
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Lins</i>					
Perfil Nº	949 a	949 b	949 c	949 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 14	14 - 30	30 - 47	47 - 100	
CTC do solo original	11,4	5,3	5,3	4,4	
CTC do solo sem mat. org.	1,7	2,1	2,4	2,5	
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	2,7	2,8	3,7	3,6	
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Laras</i>					
Perfil Nº	T.2838	T.2839	T.2840	T.2841	T.2842
Horizonte	A1	A2	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 30	30 - 70	70 - 115	115 - 150
CTC do solo original	4,3	4,3	6,0	5,8	5,2
CTC do solo sem mat. org.	1,0	1,3	3,1	3,6	3,4
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	1,8	1,6	3,1	3,8	3,6
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Piracicaba</i>					
Perfil Nº	T.2875	T.2876	T.2877	T.2878	T.2879
Horizonte	Ap	A2	B21	B22	B3
Profundidade cm	0 - 3	3 - 10	10 - 18	18 - 28	28 - 43
CTC do solo original	29,8	27,8	33,6	36,8	34,6
CTC do solo sem mat. org.	21,9	23,0	32,0	35,0	33,0
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	22,8	25,3	35,3	36,3	34,9

Quadro 15 - Capacidade de troca de cátions do solo original, do solo sem matéria orgânica e do solo sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica, em e.mg por 100 g de T.F.S.E. dos horizontes de perfis com B latossólico

Latossolo Roxo

Perfil Nº	866 a	866 b	866 c	866 d	866 e
Horizonte	Ap	A3	B21	B22	B/C
Profundidade cm	0 - 13	13 - 43	43 - 70	70 - 105	105 - 180
CTC do solo original	12,6	9,5	6,2	4,5	5,3
CTC do solo sem mat. org.	6,2	5,9	4,1	4,0	4,9
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	6,6	6,3	4,3	5,4	6,7

Latossolo Roxo

Perfil Nº	884 a	884 b	884 c	884 d
Horizonte	A	B	C1	C2
Profundidade cm	0 - 17	17 - 57	57 - 79	79 - 100
CTC do solo original	12,0	8,0	6,8	6,1
CTC do solo sem mat. org.	6,5	6,8	6,4	5,8
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	7,2	7,1	6,6	6,7

Latossolo Vermelho Escuro - Orito

Perfil Nº	974 a	974 b	974 c	974 d	974 e
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21
Profundidade cm	0 - 8	8 - 14	14 - 32	32 - 52	52 - 80
CTC do solo original	16,3	13,1	12,2	9,4	7,4
CTC do solo sem mat. org.	6,5	7,1	6,9	6,9	4,8
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	7,3	7,5	7,2	8,2	7,5

Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa

Perfil Nº	947 a	947 b	947 c	947 d	947 e	947 f
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 19	19 - 47	47 - 82	82 - 105	105 - 240
CTC do solo original	11,8	5,5	4,6	4,5	3,7	3,7
CTC do solo sem mat. org.	2,4	2,6	2,3	2,8	3,2	3,2
CTC do solo sem ferro e sem mat. org.	2,7	2,9	2,7	2,9	3,4	3,5

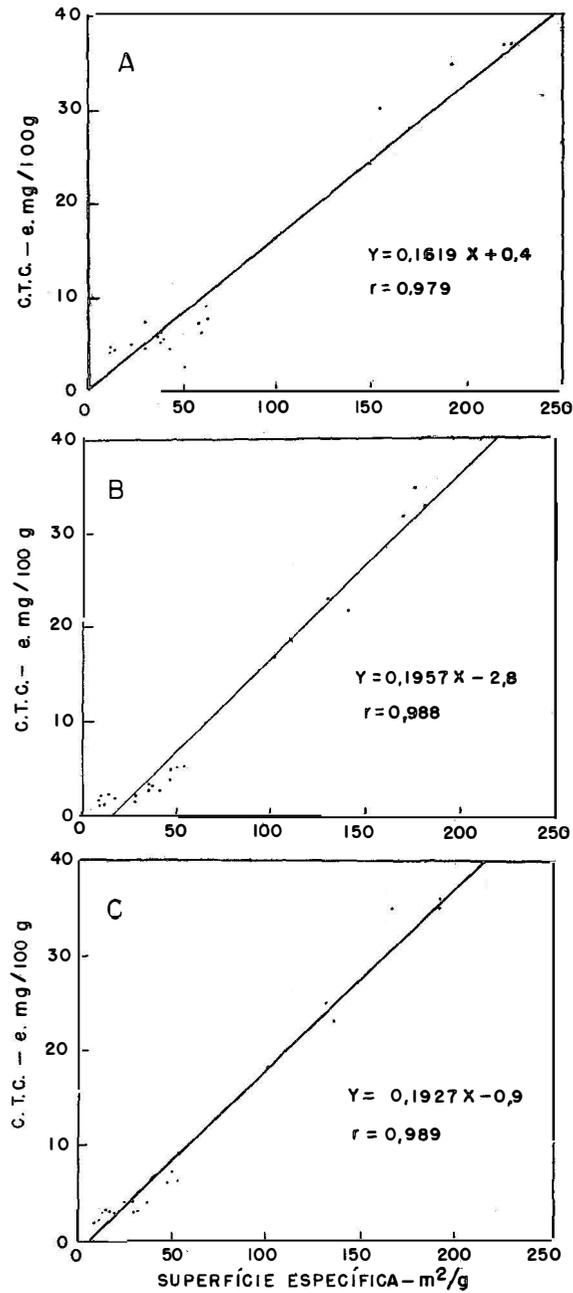


Figura 2 - Relação entre a superfície específica e a capacidade de troca de cátions do solo de perfis com horizonte B. textural nas condições: A - solo original. B - solo sem matéria orgânica. C - solo isento de óxidos de ferro livres.

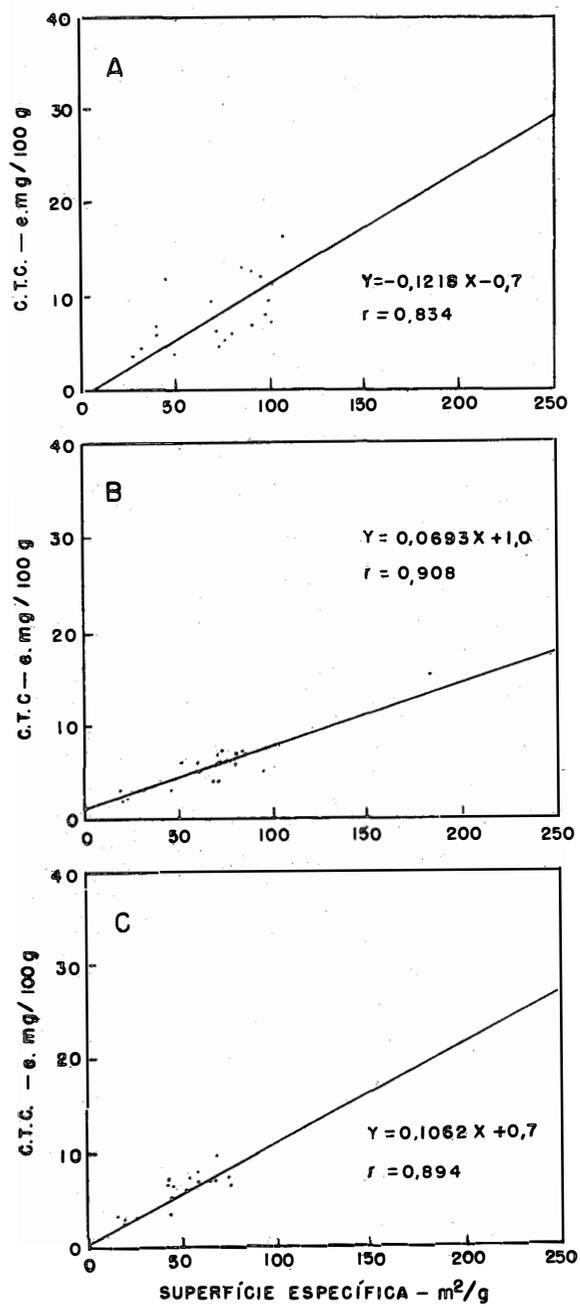


Figura 3 - Relação entre a superfície específica e a capacidade de troca de cátions do solo de perfis com horizonte B latossólico nas condições: A - solo original. B - solo sem matéria orgânica. C - solo isento de óxidos de ferro livres.

1 - solos com horizonte B textural	
a) solo original	98 Å ²
b) solo sem matéria orgânica	108 Å ²
c) solo sem óxidos de ferro e sem matéria orgânica	93 Å ²
2 - solos com horizonte B latossólico	
a) solo original	146 Å ²
b) solo sem matéria orgânica	216 Å ²
c) solo sem óxidos de ferro e sem matéria orgânica	145 Å ²

O valor de 93 Å² por nós obtido está em concordância com os determinados por MORTLAND (1954).

Pelos valores da área de uma posição de troca calculados para os perfis estudados, nota-se que, quando a matéria orgânica é eliminada do solo, há um aumento da área de uma posição de troca, diminuindo, por conseguinte, a densidade de carga do solo nessas condições. Quando eliminamos os óxidos de ferro livres do solo, houve uma redução na área da posição de troca, tanto nos solos com horizonte B textural como naqueles com horizonte B latossólico.

Esses resultados podem ainda ser postos em evidência quando avaliamos a CTC das diferentes condições do solo, para uma superfície específica constante (50 m²/g). Assim sendo, obtêm-se:

1 - solos com horizonte B textural:	
a) solo original	Y (CTC) = 8,50 e.mg/g
b) solo sem matéria orgânica	Y = 7,0 "
c) solo sem óxidos de ferro e sem matéria orgânica	Y = 8,73 "
2 - solos com horizonte B latossólico:	
a) solo original	Y = 5,39 e.mg/g
b) solo sem matéria orgânica	Y = 4,47 "
c) solo sem óxidos de ferro e sem matéria orgânica	Y = 6,02 "

Examinando-se os valores de Y que representam a capacidade de troca de cátions, vemos que, para os dois grupos de solos, a eliminação da matéria orgânica

resultou sempre numa redução da CTC. Isso porque eliminamos um material de elevada superfície específica e, conseqüentemente, elevada CTC. Com relação à eliminação dos óxidos de ferro livres, tanto os solos com horizonte B textural como os com B latossólico tiveram os valores da CTC elevados, sugerindo a presença do ferro bloqueando posições de troca, que se tornaram disponíveis, após sua eliminação. Isso concorda com as observações de DION e VAN RAIJ (1967).

4.3.2 - Correlação entre a superfície específica e a retenção de água pelo solo nas tensões de 1 e 15 atmosferas

Os resultados obtidos com as determinações de água retida a 1 e 15 atmosferas de tensão são apresentados nos quadros 16 e 17. Tais resultados estão correlacionados com a superfície específica, como indicado na figura 4.

As equações de regressão calculadas foram as seguintes:

1 - solos com horizonte B textural

a) 1 atmosfera de tensão

$$Y = (\% \text{ de } \tilde{\text{a}}\text{gua}) = 0,1152 X (St) + 7,7 \quad r = 0,919$$

b) 15 atmosferas de tensão

$$Y = 0,1080 X + 3,6 \quad r = 0,945$$

2 - solos com horizonte B latossólico

a) 1 atmosfera de tensão

$$Y = 0,1532 X + 8,6 \quad r = 0,855$$

b) 15 atmosferas de tensão

$$Y = 0,2628 X - 3,6 \quad r = 0,857$$

Esses resultados confirmam a existência de uma estreita correlação entre a água retida nas tensões de 1 e 15 atmosferas e a superfície específica mencionada por MORTLAND (1954), MORIN e JACOBS (1964) e GROHMANN (1969).

4.3.3 - Correlação entre a superfície específica e o teor de argila do solo

Admitindo-se que grande parte da superfície específica do solo provém da fração coloidal, e sendo esta representada pela fração argila, procuramos correlacioná-la com a superfície específica exibida pelo solo.

As equações de regressão calculadas para os solos de perfis com horizonte B textural e B latossólico, indicadas na figura 5, foram as seguintes:

1 - solos com horizonte B textural

$$Y (\text{teor de argila}) = 0,6742 X (St) - 7,4 \quad r = 0,920$$

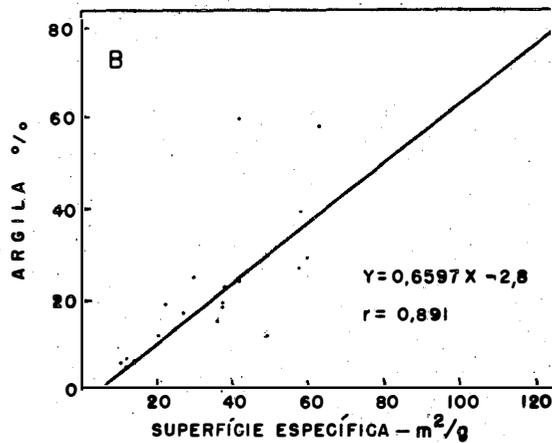
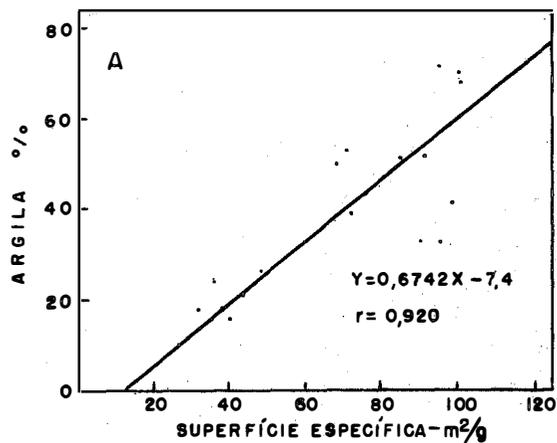


Figura 5 - Relação entre a superfície específica e o teor de argila do solo:
 A - solos de perfis com horizonte B latossólico. B - solos de perfis com horizonte B textural.

Quadro 16 - Superfície específica e água retida nas tensões de 1 e 15 atmosferas dos solos com horizonte B textural

<i>Podzólico Vermelho Amarelo - Onto</i>					
Perfil Nº	740 a	740 b	740 c	740 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 20	20 - 32	32 - 46	46 - 58	
St do solo original	21,8	29,0	58,0	63,0	
Água retida a 1 atm %	13,6	14,5	20,2	27,1	
Água retida a 15 atm %	8,8	9,5	13,6	18,3	
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Marília</i>					
Perfil Nº	902 a	902 b	902 c	902 d	902 e
Horizonte	Ap	A21	A22	B21	B22
Profundidade cm	0 - 15	15 - 28	28 - 45	45 - 75	75 - 100
St do solo original	12,7	10,0	19,5	59,8	58,0
Água retida a 1 atm %	5,6	6,0	8,2	15,2	16,1
Água retida a 15 atm %	2,2	2,9	4,5	9,9	11,1
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Lins</i>					
Perfil Nº	949 a	949 b	949 c	949 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 14	14 - 30	30 - 47	47 - 100	
St do solo original	49,3	27,0	38,0	41,0	
Água retida a 1 atm %	11,2	10,6	12,4	13,0	
Água retida a 15 atm %	7,1	6,4	7,9	8,3	
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Laras</i>					
Perfil Nº	T.2838	T.2839	T.2840	T.2841	T.2842
Horizonte	A1	A2	B1	B21	B22
Profundidade	0 - 6	6 - 30	30 - 70	70 - 115	115 - 150
St do solo original	12,4	12,4	36,0	36,5	36,5
Água retida a 1 atm %	4,0	5,4	9,4	11,2	10,8
Água retida a 15 atm %	1,7	3,3	5,2	5,7	5,6
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Piracicaba</i>					
Perfil Nº	T.2875	T.2876	T.2877	T.2878	T.2879
Horizonte	Ap	A2	B21	B22	B3
Profundidade cm	0 - 3	3 - 10	10 - 18	18 - 28	28 - 43
St do solo original	155,0	169,6	224,1	219,9	191,3
Água retida a 1 atm %	28,8	26,8	29,2	31,8	28,2
Água retida a 15 atm %	24,0	24,0	23,0	24,1	24,0

Quadro 17 - Superfície específica e água retida nas tensões de 1 e 15 atmosferas dos solos com horizonte B latossólico

<i>Latossolo Roxo</i>					
Perfil Nº	866 a	866 b	866 c	866 d	866 e
Horizonte	Ap	A3	B21	B22	B/C
Profundidade cm	0 - 13	13 - 43	43 - 70	70 - 105	105 - 180
St do solo original	90,4	68,0	71,0	72,0	74,5
Água retida a 1 atm %	22,4	22,8	22,8	22,8	22,8
Água retida a 15 atm %	16,6	18,6	19,6	16,3	19,3

<i>Latossolo Roxo</i>				
Perfil Nº	884 a	884 b	884 c	884 d
Horizonte	A	B	C1	C2
Profundidade cm	0 - 17	17 - 57	57 - 79	79 - 100
St do solo original	95,0	98,2	91,1	80,2
Água retida a 1 atm %	18,4	20,0	20,0	21,0
Água retida a 15 atm %	14,3	14,5	15,8	16,9

<i>Latossolo Vermelho Escuro - Orto</i>					
Perfil Nº	974 a	974 b	974 c	974 d	974 e
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21
Profundidade cm	0 - 8	8 - 14	14 - 32	32 - 52	52 - 80
St do solo original	106,5	85,0	95,0	99,7	100,0
Água retida a 1 atm %	26,8	26,5	26,0	25,4	25,3
Água retida a 15 atm %	25,0	25,2	24,5	23,7	23,8

<i>Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa</i>						
Perfil Nº	947 a	947 b	947 c	947 d	947 e	947 f
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 19	19 - 47	47 - 82	82 - 105	105 - 240
St do solo original	44,2	40,4	38,0	32,0	36,0	48,0
Água retida a 1 atm %	14,8	11,2	10,6	11,0	12,6	13,0
Água retida a 15 atm %	5,0	3,7	5,2	7,2	7,6	8,2

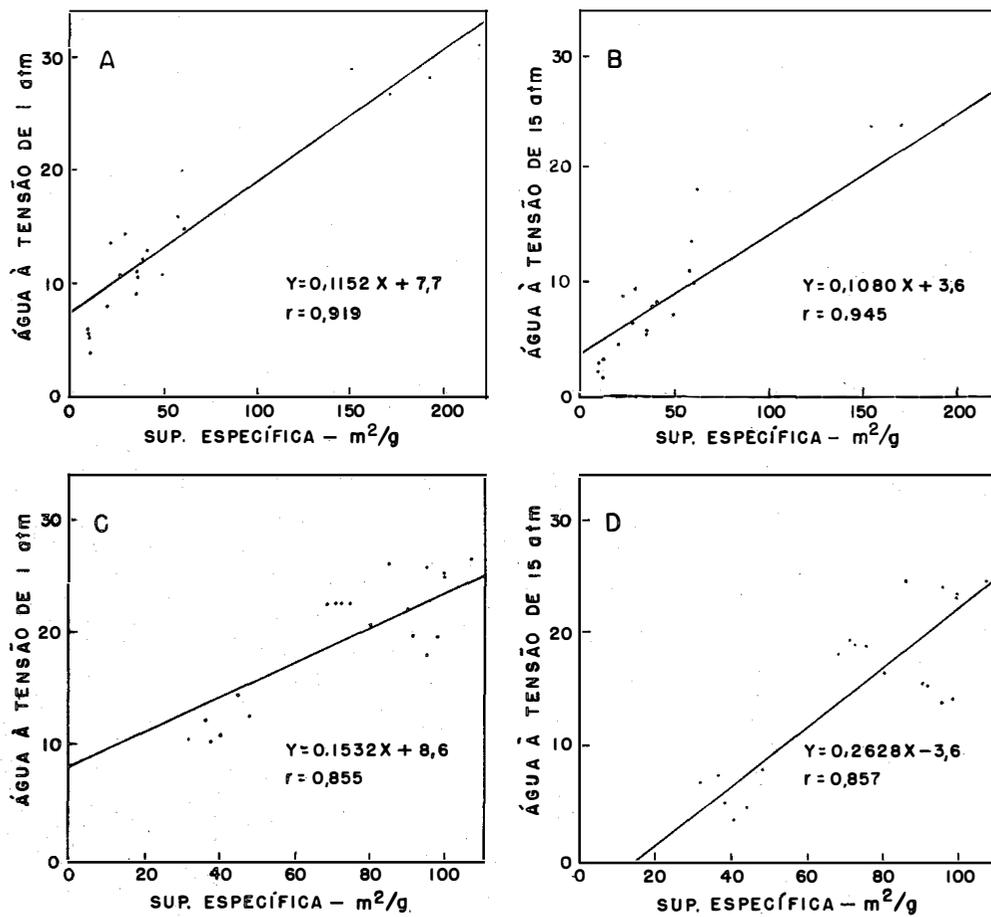


Figura 4 - Relação entre a superfície específica e a retenção de água pelo solo, nas tensões de 1 e 15 atmosferas: A e B - solos de perfis com horizonte B textural. C e D - solos de perfis com horizonte B latossólico.

2 - solos com horizonte B latossólico

$$Y = 0,6597 X - 2,8$$

$$r = 0,891$$

Comparando-se os valores de superfície específica apresentados nos quadros 8 e 9, verificamos que os solos com horizonte B textural exibem valores de superfície específica mais baixos que os de solos com horizonte B latossólico. Assim é que, nos solos com horizonte B textural, os valores de superfície específica aumentam em profundidade, acompanhando o teor de argila que cresce para os horizontes inferiores.

Esses resultados estão em concordância com os dados obtidos por MORTLAND (1954) e MORIN e JACOBS (1964).

4.4 - Densidade de carga e sua distribuição nos perfis dos solos estudados

A fração coloidal do solo é caracterizada por exibir uma densidade de carga, e este parâmetro é obtido, dividindo-se o número de cargas por unidade de pês pela superfície específica, isto é, a capacidade de troca de cátions em equivalente miligrama por grama, por metro quadrado por grama, e expressa em elétrons por milimicro quadrado ($e/m\mu^2$) segundo FRIPIAT (1964). Ou, ainda:

$$D_c = \frac{CTC \text{ e.mg/g}}{St \text{ m}^2/\text{g}} = \frac{CTC}{St} \text{ e.mg/m}^2,$$

e a densidade de carga, D_c , em e por milimicro quadrado será:

$$D_c \text{ e/m}\mu^2 = 602,3 \frac{CTC \text{ e.mg/g}}{St \text{ m}^2/\text{g}}$$

As argilas, sendo partículas carregadas negativamente, do ponto de vista de retenção de cátions, podem ser divididas em duas categorias, conforme a densidade de carga seja baixa ($<0,1 \text{ e/m}\mu^2$) ou elevada ($>1 \text{ e/m}\mu^2$).

Segundo FRIPIAT (1964), o valor médio da densidade da carga superficial calculada para um grande número de minerais de argila, fração argila do solo e géis amorfos, é de $1,4 \text{ e/m}\mu^2$. Essa observação é importante porque demonstra que as superfícies não podem acomodar um número infinito de cargas.

Nos quadros 18 e 19, apresentamos as densidades de carga em elétrons por milimicro quadrado, calculadas para os solos com horizonte B textural e B latossólico.

Examinando-se os resultados obtidos, verifica-se que os horizontes do solo original possuem elevada densidade de carga. Isso é devido à matéria orgânica que, apresentando em média uma CTC de 280 e.mg/g, segundo VAN RAIJ (1967) e uma superfície específica de $700 \text{ m}^2/\text{g}$, segundo BOWER e GSCHWEND (1952), confere ao solo um adicional de densidade de carga equivalente a $2,4 \text{ e/m}\mu^2$. Esse adicional de cargas é, por si só, elevado, como se pode concluir pela sensível diminuição da D_c nos solos em que foi eliminado esse componente (figuras 6, 7, 8 e 9).

Quadro 18 - Densidade de carga (Dc) em elétrons por milimicro quadrado (e/μm²) do solo original, do solo sem matéria orgânica e do solo e da fração argila isentos de óxidos de ferro livres e de matéria orgânica

<i>Podzólico Vermelho Amarelo - Orto</i>					
Perfil Nº	740 a	740 b	740 c	740 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 20	20 - 32	32 - 46	46 - 58	
Dc do solo original	2,04	0,93	0,62	0,73	
Dc do solo sem mat. org.	0,72	0,39	0,54	0,52	
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	1,04	0,92	0,73	0,69	
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	1,07	0,93	0,73	0,69	
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Marília</i>					
Perfil Nº	902 a	902 b	902 c	902 d	902 e
Horizonte	Ap	A21	A22	B21	B22
Profundidade cm	0 - 15	15 - 28	28 - 45	45 - 75	75 - 100
Dc do solo original	2,04	2,41	1,45	0,78	0,73
Dc do solo sem mat. org.	0,73	0,87	0,95	0,65	0,66
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	1,29	1,45	1,39	0,83	0,77
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	1,16	1,34	1,37	0,76	0,76
<i>Solo Podzolizado de Lins e Marília - var. Lins</i>					
Perfil Nº	949 a	949 b	949 c	949 d	
Horizonte	Ap	A2	B1	B2	
Profundidade cm	0 - 14	14 - 30	30 - 47	47 - 100	
Dc do solo original	1,39	1,18	0,84	0,64	
Dc do solo sem mat. org.	0,61	0,49	0,42	0,38	
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	1,36	0,94	0,93	0,83	
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	1,20	0,95	0,95	0,86	
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Laras</i>					
Perfil Nº	T.2838	T.2839	T.2840	T.2841	T.2842
Horizonte	A1	A2	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 30	30 - 70	70 - 115	115 - 150
Dc do solo original	2,09	2,09	1,00	0,96	0,86
Dc do solo sem mat. org.	0,60	0,78	0,54	0,60	0,57
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	1,08	0,96	0,63	0,82	0,80
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	1,04	0,86	0,63	0,84	0,80
<i>Podzólico Vermelho Amarelo - var. Piracicaba</i>					
Perfil Nº	T.2875	T.2876	T.2877	T.2878	T.2879
Horizonte	Ap	A2	B21	B22	B3
Profundidade cm	0 - 3	3 - 10	10 - 18	18 - 28	28 - 43
Dc do solo original	1,16	0,99	0,90	1,00	1,09
Dc do solo sem mat. org.	0,94	1,05	1,13	1,20	1,10
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	1,02	1,17	1,29	1,15	1,11
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	1,83	1,96	2,63	2,60	2,29

Quadro 19 - Densidade de carga (Dc) em elétrons por milimicro quadrado (e/μ^2) do solo original, do solo sem matéria orgânica e do solo e da fração argila isentos de óxidos de ferro livres e de matéria orgânica

<i>Latossolo Roxo</i>						
Perfil Nº	866 a	866 b	866 c	866 d	866 e	
Horizonte	Ap	A3	B21	B22	B/C	
Profundidade cm	0 - 13	13 - 43	43 - 70	70 - 105	105 - 180	
Dc do solo original	0,84	0,84	0,52	0,38	0,43	
Dc do solo sem mat. org.	0,72	0,59	0,36	0,35	0,48	
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	0,89	0,72	0,40	0,74	0,94	
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	1,58	0,89	0,48	1,28	1,46	
<i>Latossolo Roxo</i>						
Perfil Nº	884 a	884 b	884 c	884 d		
Horizonte	A	B	C1	C2		
Profundidade cm	0 - 17	17 - 57	57 - 79	79 - 100		
Dc do solo original	0,76	0,49	0,45	0,46		
Dc do solo sem mat. org.	0,56	0,48	0,48	0,50		
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	0,75	0,66	0,53	0,58		
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	1,31	1,04	0,76	1,24		
<i>Latossolo Vermelho Escuro - Orito</i>						
Perfil Nº	974 a	974 b	974 c	974 d	974 e	
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	
Profundidade cm	0 - 8	8 - 14	14 - 32	32 - 52	52 - 80	
Dc do solo original	0,92	0,93	0,77	0,57	0,45	
Dc do solo sem mat. org.	0,46	0,54	0,49	0,58	0,30	
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	0,66	0,84	1,00	0,85	0,61	
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	0,67	0,89	0,61	0,70	0,66	
<i>Latossolo Vermelho Escuro - fase arenosa</i>						
Perfil Nº	947 a	947 b	947 c	947 d	947 e	947 f
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	B22
Profundidade cm	0 - 6	6 - 19	19 - 47	47 - 82	82 - 105	105 - 240
Dc do solo original	1,61	0,82	0,73	0,85	0,62	0,46
Dc do solo sem mat. org.	0,66	0,83	0,66	0,60	0,60	0,42
Dc do solo sem ferro e sem mat. org.	0,81	0,97	0,81	0,67	0,66	0,49
Dc da fração argila sem ferro e sem mat. org.	0,78	1,09	0,90	0,97	0,86	0,81

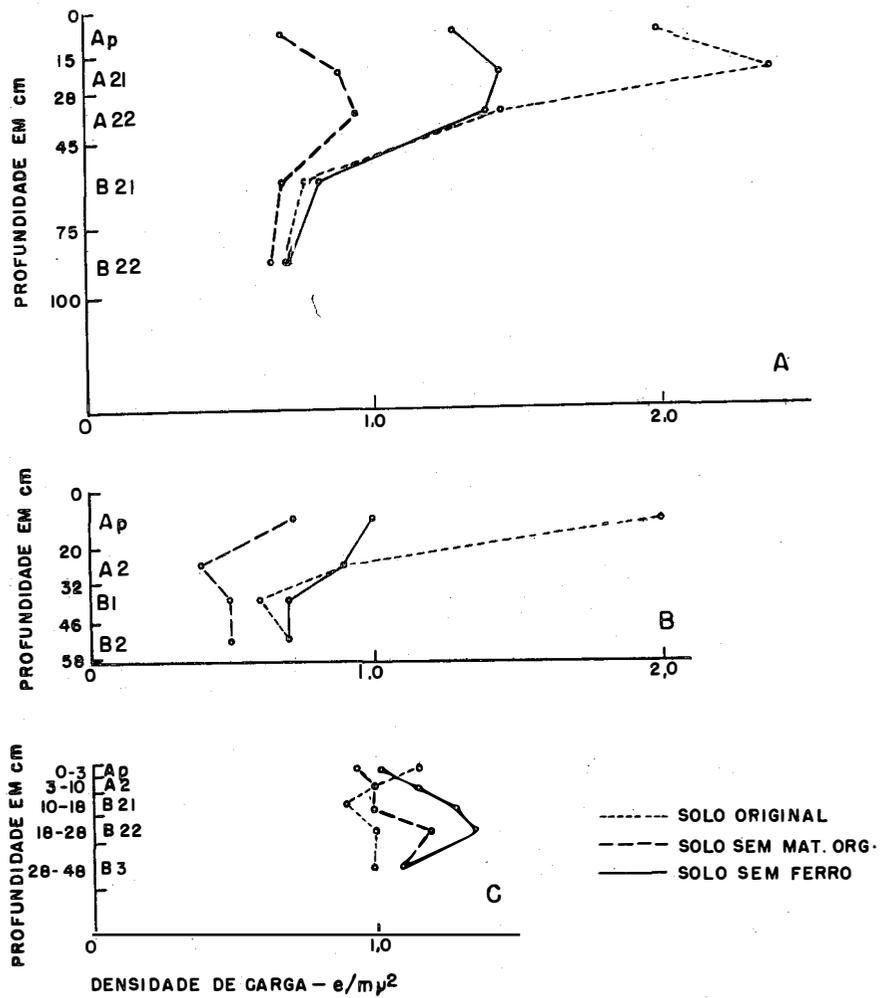


Figura 6 - Distribuição da densidade de carga em elétrons por milimicro quadrado nos diversos horizontes dos solos com horizonte B textural: A - perfil 902. B - perfil 740. C - perfil T. 2875 a T. 2879.

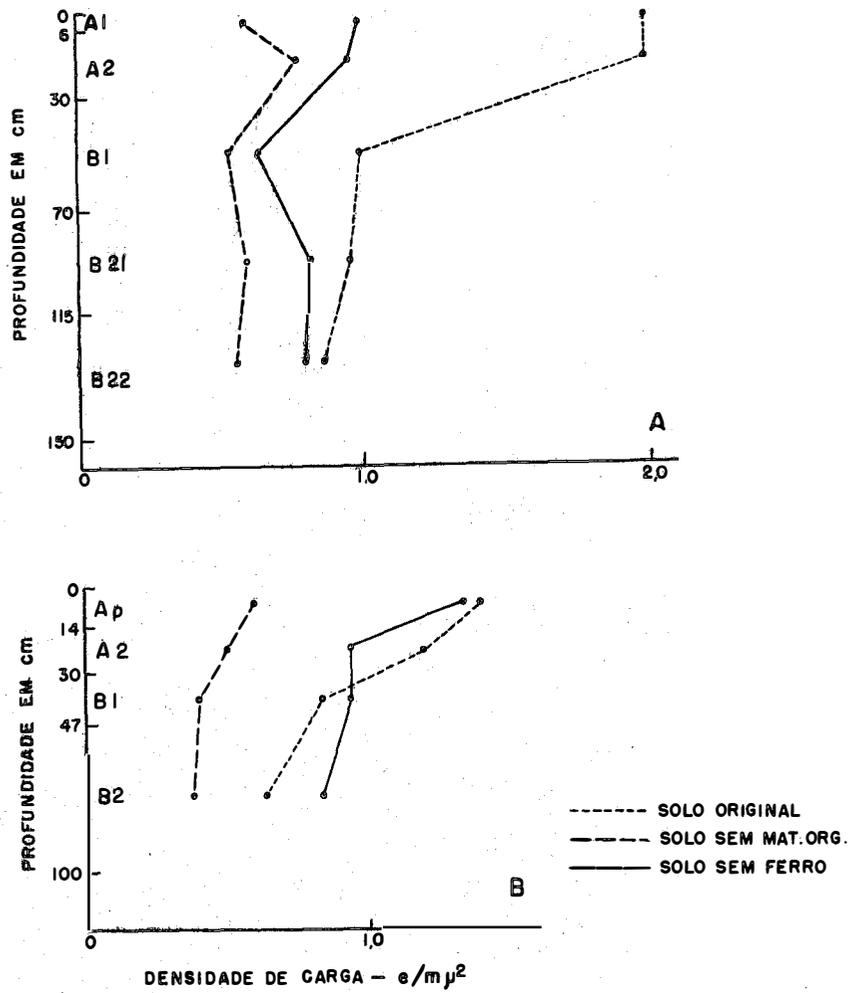


Figura 7 - Distribuição da densidade de carga em elétrons por milimicro quadrado nos diversos horizontes dos solos com horizonte B textural: A - perfil T.2838 a T. 2842. B - perfil 949.

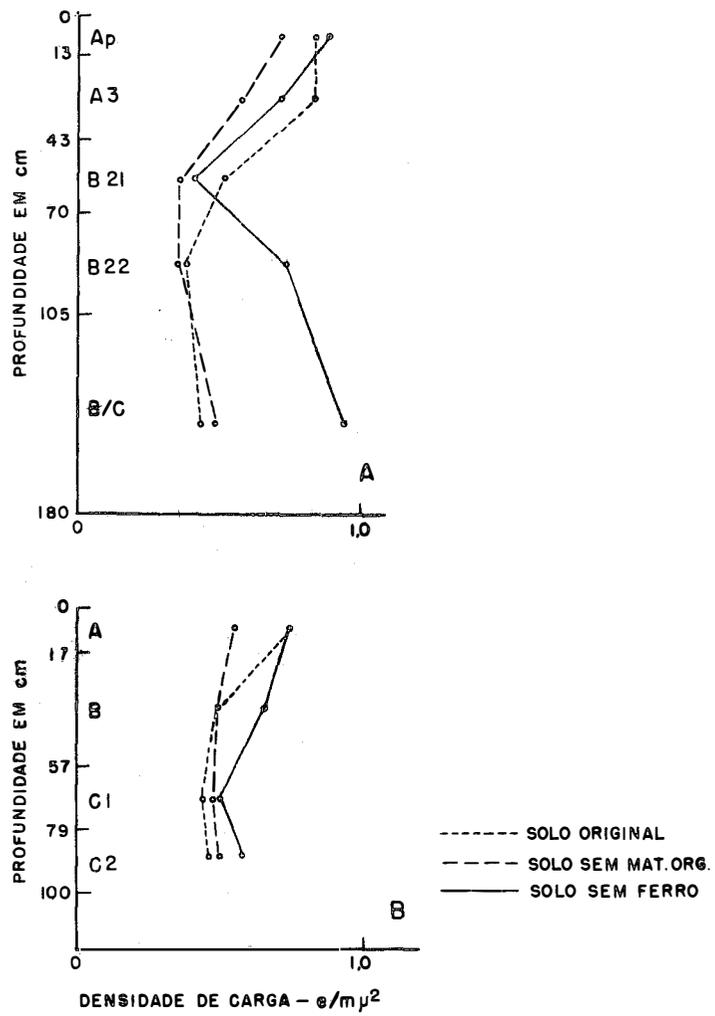


Figura 8 - Distribuição da densidade de carga em elétrons por milimicro quadrado nos diversos horizontes dos solos com horizonte B latossólico: A - perfil 866. B - perfil 884.

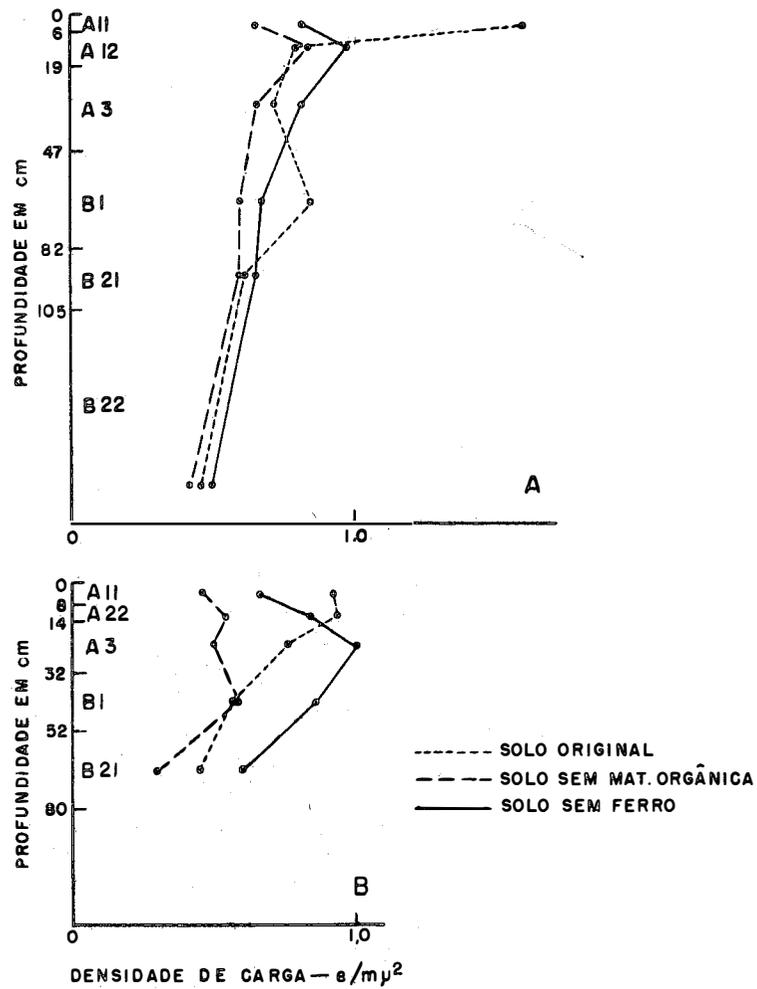


Figura 9 - Distribuição da densidade de carga em elétrons por milimicro quadrado nos diversos horizontes dos solos com horizonte B latossólico: A - perfil 947. B - perfil 974.

A densidade de carga nos solos isentos de óxidos de ferro livres é maior que aquela dos solos onde apenas a matéria orgânica foi removida, porque, com a eliminação dos óxidos de ferro livres, há um aumento na CTC e uma redução na *S_t* do solo. Esse aumento é a consequência da liberação de posições de troca que estavam bloqueadas pelo ferro. Portanto, a relação CTC sobre *S_t*, que é a densidade de carga, torna-se maior.

De modo geral, a densidade de carga do solo e da fração argila dos perfis com horizonte B textural é maior que a densidade de carga do solo de perfis com horizonte B latossólico.

Examinando-se as figuras 6, 7, 8 e 9, verifica-se que há uma tendência de a densidade de carga do solo original decrescer em profundidade, acompanhando, de certa forma, a contribuição orgânica à CTC, que diminui para os horizontes inferiores.

Em relação à densidade de carga dos solos em que a matéria orgânica foi eliminada, as figuras mostram a influência da falta desse componente. A redução é mais acentuada nas camadas superficiais do solo, onde o conteúdo de matéria orgânica é, em geral, mais elevado.

Nos solos isentos de óxidos de ferro livres, a densidade de carga decresce em profundidade, fazendo exceção o perfil T.2875 a T.2879, que apresenta argila 2:1. Os perfis 866 e 974 mostraram resultados que, de certa forma, contrariam a tendência manifestada por outros perfis.

Comparando os valores médios da densidade de carga dos perfis estudados, teremos: A densidade de carga do solo original de perfis com horizonte B textural é 1,72 vezes maior que aquela do solo original com horizonte B latossólico. A densidade de carga do solo sem matéria orgânica de perfis com horizonte B textural é 1,34 vezes maior que aquela do solo sem matéria orgânica com horizonte B latossólico. A densidade de carga do solo isento de óxidos de ferro livres de perfis com horizonte B textural é 1,37 vezes maior que aquela do solo isento de óxidos de ferro livres com horizonte B latossólico.

5 - CONCLUSÕES

Amparadas nos resultados obtidos e dentro das limitações impostas pela natureza do trabalho aqui conduzido, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

1. A superfície específica dos solos de perfis com horizonte B textural é, em geral, menor do que a superfície específica dos solos de perfis com horizonte B latossólico.

2. A superfície específica da fração argila dos solos de perfis com horizonte B textural é maior do que aquela dos solos de perfis com horizonte B latossólico.

3. A matéria orgânica e os óxidos de ferro livres exercem uma influência marcante, aumentando a superfície específica do solo.

4. Quando o solo é saturado com diferentes cátions, a maior superfície específica corresponde ao solo cálcio-saturado.

5. A contribuição do limo à superfície específica total do solo é pequena.

6. Há uma estreita correlação entre a superfície específica e a CTC, a retenção de água a 1 e a 15 atmosferas de tensão e o teor de argila do solo.

7. A área ocupada por uma posição de troca nos solos de perfis com horizonte B textural é menor do que a área ocupada por uma posição de troca nos solos de perfis com horizonte B latossólico.

8. A densidade de carga dos solos de perfis com horizonte B textural é maior que a densidade de carga dos solos de perfis com horizonte B latossólico.

6 - RESUMO

Empregando-se o método do éter monoetílico do etileno glicol, determinou-se a superfície específica de 43 amostras de solo nas seguintes condições: solo original, solo isento de matéria orgânica e solo sem óxidos de ferro livres. Essas amostras correspondem a 5 perfis de solos com horizonte B textural e 4 perfis de solos com horizonte B latossólico.

Os solos de perfis com horizonte B textural apresentaram valores mais baixos de superfície específica que os solos de perfis com horizonte B latossólico. A fração argila, todavia, apresentou valores mais elevados nos solos de perfis com horizonte B textural que nos solos de perfis com horizonte B latossólico.

Os valores mais elevados de superfície específica estão relacionados com a presença de minerais de argila 2:1 na fração argila e na fração limo do perfil T.2875 a 2879.

Estudou-se a influência da matéria orgânica, dos óxidos de ferro livres e dos cátions trocáveis sobre a superfície específica do solo.

Pôde-se estimar a superfície específica aparente da matéria orgânica como sendo de 770 m²/g. Calculou-se, também, a superfície específica dos óxidos de ferro livres, os quais apresentam valores de 77 a 234 m²/g, com um valor médio de 158 m²/g.

Os cátions trocáveis exercem influência na retenção de EMÉG pelo solo, e os valores mais elevados de superfície específica são encontrados em solos saturados com cálcio.

É analisada em detalhe a correlação entre a superfície específica e outras características, como CTC, retenção de água pelo solo a 1 e a 15 atmosferas de tensão e teor de argila do solo.

Excelente correlação foi obtida entre a superfície específica e a CTC inorgânica, com um coeficiente de correlação de 0,979, 0,988 e 0,989 para os solos com horizonte B textural, respectivamente nas condições de solo original, solo sem matéria orgânica e solo isento de óxidos de ferro.

Para os solos de perfis com horizonte B latossólico nas mesmas condições, os coeficientes de correlação foram os seguintes: 0,834, 0,908 e 0,894.

A correlação entre superfície específica e retenção de água pelo solo foi altamente significativa, obtendo-se os coeficientes de correlação 0,919 e 0,945 para os solos de perfis com horizonte B textural, respectivamente para 1 e 15 atmosferas de tensão. Para os solos de perfis com horizonte B latossólico, os coeficientes de correlação para 1 e 15 atmosferas foram, respectivamente, 0,855 e 0,857.

A partir das equações que relacionam superfície específica e CTC, pôde-se calcular a área de uma posição de troca para cada condição do solo estudado, obtendo-se valores de 98.108 e 93 Å² para os solos de perfis com horizonte B textural, respectivamente no solo original, no solo sem matéria orgânica e no solo isento de óxidos de ferro livres. Para os solos de perfis com horizonte B latossólico, os valores de uma posição de troca foram, para as mesmas condições de solo, 146, 215 e 145 Å².

Da relação CTC/St, calculamos a densidade de carga dos solos, densidade essa que é expressa em elétrons por milimicro quadrado. São apresentados os valores médios de densidade de carga como, também, a sua distribuição ao longo dos perfis.

* * *

7 - LITERATURA CITADA

1. AOMINE, S. & OTSUKA, H. 1968. Surface of soil allophanic clays. In: Trans. 9th International Congress of Soil Sci., Adelaide, Australia. v.1. p.669-678.
2. BARSHAD, I. 1952. Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic compounds. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 16:176-185.
3. BOWER, C. A. 1963. Adsorption of O-phenanthroline by clay minerals and soils. Soil Sci. 95:192-195.
4. ----- & GOERTZEN, J. O. 1959. Surface area of soils and clays by an equilibrium ethylene glycol method. Soil Sci. 87:289-292.
5. ----- & GSCHWEND, F. B. 1952. Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface and interlayer swelling. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 16:342-345.
6. BRADLEY, W. F. 1945. Molecular association between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. J. Am. chem. Soc. 47:975-981.
7. BRIGGS, L. J. & MCLANE, J. W. 1907. The moisture equivalent of soils. Washington, U. S. Dep. Agriculture. 23p. (Bur. Soils, Bull. 45)
8. BRUNAUER, S. 1945. The adsorption of gases and vapors. Physical adsorption. Princeton Univ. Press. 511p.
9. -----, EMMETT, P. H. & TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimo-
lecular layers. J. Am. chem. Soc. 60:309-319.
10. BUCKMAN, H. O. & BRADY, N. C. 1960. Some important physical properties of mineral soils. In:----- The nature and properties of soils. 6^a ed. New York, Mac Millan. p.39-68.
11. BUFORD, J. R.; DESHPAND, T. L.; GREENLAND, D. J. & QUIRK; J. P. 1964. Influence of organic materials on the determination of the specific surface area of soils. J. Soil Sci. 15:192-201.
12. CARTER, D. L.; HEILMAN, M. D. & GONZALEZ, G. L. 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. Soil Sci. 100:356-360.
13. CATANI, R. A.; GALLO, J. R. & GARGANTINI, H. 1960. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônômico. 29p. (Boletim 69)

14. DEAN, L. A. & RUBINS, E. J. 1947. Anion exchange in soils: I. Exchangeable phosphorus and the anion-exchange capacity. *Soil Sci.* 63:377-387.
15. DESHPAND, T. L.; GREENLAND, D. J. & QUIRK, J. P. 1968. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminum oxides. *J. Soil Sci.* 19:108-122.
16. DION, H. G. 1944. Iron oxide removal from clays and its influence on base-exchange properties and X-ray diffraction patterns of the clays. *Soil Sci.* 58:411-424.
17. DOWDY, R. H. & MORTLAND, M. M. 1968. Alcohol-water interaction on montmorillonite surface: II. Ethylene glycol. *Soil Sci.* 105:36-43.
18. DYAL R. S. & HENDRICKS, S. B. 1950. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. *Soil Sci.* 69:421-432.
19. EMMETT, P. H.; BRUNAUER, S. & LOVE, K. S. 1938. The measurement of surface areas of soils and soil colloids by the use of low temperature Van der Waals adsorption isotherms. *Soil Sci.* 45:57-65.
20. FARRAR, D. M. 1963. The use of vapor-pressure and moisture measurements to deduce the internal and external surface area of soil particles. *J. Soil Sci.* 14:303-321.
21. ----- & COLEMAN, J. D. 1967. The correlation of surface area with other properties of nineteen British clay soils. *S. Soil Sci.* 18:118-124.
22. FRIPIAT, J. J. 1964. Surface chemistry and soil science. Proc. 11th Easter School in Agricultural Science, University of Nottingham, 13p.
23. ----- . 1967. Physico-chemie de surface. Louvain, Université Catholique. 148f1s.
24. GREENLAND, D. J. & OADES, J.M. 1968. Iron hydroxides and clay surface. In: Trans. 9th International Congr. of Soil. Sci., Adelaide, Australia. v.1. p.657-668.
25. -----; ----- & SHERWIN, T. W. 1968. Electron microscope observation of the iron oxides in some red soils. *J. Soil Sci.* 19:123-126.
- V 26. ----- & QUIRK, J. P. 1964. Determination of the total specific surface area of soils by adsorption of cetyl pyridinium bromide (CPB). *J. Soil Sci.* 15:178-191.
27. GRIN, R. E. 1953. Ion exchange. In: Clay mineralogy. New York, McGraw-Hill. p.126-160.

28. GROHMANN, F. 1969. A correlação entre a superfície específica e a retenção da água pelo solo a 1 e 15 atmosferas de tensão. XII Congr. Bras. de Ciência do Solo, Curitiba.
29. HATCHER, J. T.; BOWER, C. A. & CLARK, M. 1967. Adsorption of boron by soils as influenced by hidroxy aluminum and surface area. Soil Sci. 104:422-426.
30. HEILMAN, M. D.; CARTER, D. L. & GONZALEZ, C. L. 1965. The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area. Soil Sci. 100:409-413.
31. HINGSTON, F. J. 1968. Specific sorption of anions on goethita. In:Trans. 9th International Congr. of Soil Sci., Adelaide, Australia. v.1. p.669-678.
32. JACKSON, M. L. 1965. Soil chemical analysis. Advanced course. Madison, Wisconsin. (Published by the author)
33. ----- & SHERMAN, G. D. 1953. Chemical weathering of minerals in soil. Advances in Agronomy, New York, 5:221-318.
34. KAFKAFI, U.; HADAS, A. & HAGIN, J. 1968. The effect of soil surface area and time of contact on the extration of phosphorus from superphosphate by soil test and plant test. Agrochimica, Israel 3(2/3):231-239.
35. LAWRIE, D. C. 1961. A rapid method for determination of approximate surface areas of clays. Soil Sci. 92:188-191.
36. LYON, T. L.; BUCKMAN, H. O. & BRADY, N. C. 1952. Some important physical properties of minerals soils. In:The nature and properties of soils. New York, McMillan. p.45-78.
37. MAKOWER, B.; SHAW, T. M. & ALEXANDER, L. T. 1937. The specific surface and density of some soils and their colloids. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 2:101-109.
38. MAREL, H. W. VAN DER. 1966. Cation exchange, specific surface and adsorbed H₂O molecules. Z. Pfl-Ernähr. Düng. Bodenk. 114(3):161-175.
39. MARTIN, R. T. 1955. Ethylene glycol retention by clays. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 19:160-164.
40. MC NEAL, B. L. 1964. Effects of exchangeable cations on glycol retention by clay minerals. Soil Sci. 97:96-102.
41. MEDINA, H. P. & GROHMANN, F. 1962. Contribuição ao estudo da análise granu-

- lométrica do solo. In: Anais do VI Congr. Bras. da Ciência do Solo, Salvador, p.29-38.
42. MEHERA, O. P. & JACKSON, M. L. 1959. Specific surface determination by duo-interlayer and mono-interlayer glycerol sorption for vermiculite and montmorillonite analysis. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 23:351-354.
 43. MONIZ, A. C. & JACKSON, M. L. 1967. Quantitative mineralogical analysis Brazilian soils derived from basic rocks and slate. Madison, Univ. of Wisconsin. 75p. (Wisconsin Soil Science Report 212)
 44. MORIN, R. E. & JACOBS, H. S. 1964. Surface area determination of soils by adsorption of ethylene glycol vapor. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28:190-194.
 45. MORTLAND, M. M. 1954. Specific surface and its relationship to some physical and chemical properties of soil. *Soil Sci.* 78:343-347.
 46. NELSON, R. A. & HENDRICKS, S. B. 1943. Specific surface area of some clay minerals, soil, and soil colloids. *Soil Sci.* 56:285-296.
 47. OLSEN, S. R. & WATANABE, F. S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 21:144-149.
 48. PAIVA NETO, J. E. *et alii.* 1961. Métodos analíticos para a caracterização química do solo. In: Soles da Bacia Paranã-Uruguai. São Paulo, Comissão Interestadual da Bacia Paranã-Uruguai. p.108-134.
 49. PERKINS, A. T. & KING, H. W. 1944. Phosphate fixation by soil minerals: II. Fixation by iron, silicon, and titanium oxides. *Soil Sci.* 58:243-250.
 50. RICHARDS, L. A. 1951. A pressure membrane extraction apparatus for soil solution. Washington, U. S. Dept. Agriculture. 23p. (Bur. Soils Bull. 45)
 51. SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRÔNICAS. COMISSÃO DE SOLOS. 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. 630p. (Boletim 12)
 52. SCHOFIELD, R. K. 1949. Calculation of surface area of clays from measurements of negative adsorption. *Trans. Br. Ceram. Soc.* 48:207-213.
 53. SEGALEN, P. 1964. Le fer dans les sols. Paris, ORSTOM. 150p.

54. SOR, K. & KEMPER, W. D. 1959. Estimation of hydratable surface area of soils and clays from the amount of adsorption and retention of ethylene glycol. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 23:105-110.
55. VAN RAIJ, B. 1966. Determinação do cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solo. Bragantia 25:317-326.
56. -----, 1967. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Campinas. 67fls. (Tese de doutoramento apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz")
57. VETTORI, L. 1966. Métodos de análises de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, D.P.F.S. 19p. (Mimeografado)
58. TREADWELL, F. P. 1953. Determinación del hierro: método de Penny e Schabus. In----- . Química analítica. II: Análisis cuantitativa. 3ª ed. española. Barcelona, Manuel Marin. p.558-560.