

BRAGANTIA

Boletim Científico do Instituto Agrônômico do Estado de S. Paulo

Vol. 31

Campinas, abril de 1972

N.º 14

SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO SOLO DE UNIDADES DE MAPEAMENTO DO ESTADO DE SÃO PAULO. II — INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA, DOS ÓXIDOS DE FERRO LIVRES E DOS CÂTIÕES TROCÁVEIS, NA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA TOTAL DO SOLO ⁽¹⁾

F. GROHMANN ⁽²⁾, engenheiro-agrônomo, Seção de Pedologia, Instituto Agrônômico

SINOPSE

Empregou-se o método do éter monoetílico do etileno glicol para a determinação da superfície específica total do solo original, do solo sem óxidos de ferro livres e do solo sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica, de quatro perfis de solo com horizonte B textural e cinco perfis de solo com horizonte B latossólico.

Os solos com horizonte B textural apresentaram redução no valor da superfície específica, resultante da eliminação da matéria orgânica do solo. O horizonte A apresentou redução da superfície específica da ordem de 29%, e no horizonte B a redução foi de 10%.

Nos solos com horizonte B latossólico, a eliminação da matéria orgânica reduziu o valor da superfície específica dos horizontes A e B, de 26% e 12%, respectivamente. Determinou-se, também, a superfície específica aparente da matéria orgânica, que apresentou em média o valor de 854,00 m²/g.

Verificou-se, ainda, a influência dos óxidos de ferro livres, na superfície específica total do solo. Os horizontes A e B dos solos com horizonte B textural, após a eliminação da matéria orgânica e eliminação dos óxidos de ferro livres, apresentaram redução nos valores da superfície específica de 42% e 25%, respectivamente. Os horizontes A e B dos solos com horizonte B latossólico apresentaram redução nos valores da superfície específica de 43% e 29%, respectivamente.

⁽¹⁾ Este trabalho constitui parte da tese de doutoramento apresentada pelo autor à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, em 1970. Recebido para publicação em 12 de outubro de 1971.

⁽²⁾ Com bolsa de suplementação do CNPq.

Foi pesquisada a influência que os cátions que saturam o complexo coloidal do solo exercem na retenção do éter monoetilico do etileno glicol e, portanto, sobre a superfície específica total do solo.

1 — INTRODUÇÃO

A superfície específica dos constituintes minerais e orgânicos influencia, significativamente, as propriedades físico-químicas do solo. A superfície específica varia com a textura, com o tipo de mineral de argila e com o teor de matéria orgânica do solo (**1, 2, 3, 7, 11, 13, 17, 18**).

Apesar de os teores de matéria orgânica serem baixos nos solos tropicais, os valores da superfície específica do solo são grandemente influenciados pela sua presença. A razão disso prende-se ao fato de a matéria orgânica apresentar elevadíssima superfície específica ($700 \text{ m}^2/\text{g}$), devido ao seu elevado estado de subdivisão (**2**).

Vários pesquisadores estudaram a influência da matéria orgânica na superfície específica do solo, podendo-se destacar Bower e Gschwend (**2**) e Buford e outros (**4**). Verificaram eles que a matéria orgânica adsorve quantidades significativas de etileno glicol e brometo de cetil piridina, quando comparada com a parte mineral do solo. Por outro lado, a matéria orgânica, quando ligada à fração coloidal do solo, bloqueia posições da superfície das partículas, dificultando e mesmo diminuindo a adsorção daquelas substâncias.

Os óxidos de ferro livres, tão comuns nos solos tropicais, apresentam elevada superfície específica (**6, 8**). Verificou-se que a superfície específica do solo, do qual o ferro livre foi removido, era sempre menor do que a superfície específica do solo original. De acordo com trabalhos de Deshpand, Greenland e Quirk (**6**), os óxidos de ferro apresentam uma superfície específica que varia entre 100 e $400 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto Fripiat (**8**) apresenta valores que variam entre 100 e $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Observações feitas por Greenland, Oades e Sherwin (**9**), utilizando microfotografias eletrônicas, mostram que os óxidos de ferro livres se acham na fração argila como partículas distintas,

individualizadas, de dimensões extremamente pequenas, o que confere a esse componente uma enorme superfície específica. Ao ser removido do solo esse elemento de alta superfície específica, diminui a superfície do material remanescente.

Verificou-se que a quantidade de etileno glicol ou éter monoetílico do etileno glicol retida pelos minerais de argila é influenciada pela natureza dos cátions trocáveis do solo. Estudando essa retenção, Mc Neal (15) e Bower e Gschwend (2) verificaram que os solos saturados com cálcio apresentavam valores mais elevados de retenção do etileno glicol do que aqueles saturados com outros cátions.

No presente trabalho, procurou-se avaliar a superfície específica do solo, considerando-se a influência da matéria orgânica, dos óxidos de ferro livres e dos cátions trocáveis, naqueles valores.

2 — MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 — AMOSTRAS DE SOLOS

Foram analisadas 43 amostras de solos representativas de nove perfis: cinco de unidades de solos com horizonte B textural e quatro com horizonte B latossólico. As determinações de superfície específica e 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 provenientes dos EUA, uma caulinita e uma montmorilonita, no estudo do efeito de cátions trocáveis sobre a retenção do éter monoetílico do etileno glicol pela fração argila.

2.2 — CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DOS SOLOS EMPREGADOS

Na primeira parte deste estudo (11) foi apresentada a classificação dessas unidades, bem como os resultados das correspondentes análises físicas e químicas e superfícies específicas.

2.2.1 — ÓXIDOS DE FERRO LIVRES

A eliminação do ferro foi feita com ditionito de sódio, segundo Jackson (14), e a dosagem, pelo dicromato de potássio,

conforme Treadwell (24). O cálculo da superfície específica dos óxidos de ferro livres foi efetuado empregando-se a fórmula proposta por Deshpand, Greenland e Quirk (6):

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

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.

2.2.2 — DESTRUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Pelo peróxido de hidrogênio, conforme descrito por Raj (20).

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 — SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO SOLO ORIGINAL, DO SOLO SEM MATÉRIA ORGÂNICA E DO SOLO SEM ÓXIDOS DE FERRO LIVRES E SEM MATÉRIA ORGÂNICA DE PERFIS COM HORIZONTE B TEXTURAL E DE PERFIS COM HORIZONTE B LATOSSÓLICO

Os valores de superfície específica foram determinados no solo original (com todos os seus componentes principais), no solo do qual se removeu a matéria orgânica e, finalmente, no solo isento de óxidos de ferro livres e isento de matéria orgânica.

Os resultados são apresentados nos quadros 1 e 2.

Os dados de superfície específica do solo original foram detalhadamente apresentados na primeira parte do presente estudo (11).

3.1.1. — INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA TOTAL DO SOLO

Para avaliar a contribuição da matéria orgânica no valor da superfície específica total do solo, determinou-se a superfície específica

QUADRO 1. — 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

Solo		Superfície específica			
		740 a	740 b	740 c	740 d
POZÓLICO VERMELHO AMARELO ORTO					
Perfil N.º		Ap	A2	B1	B2
Horizonte		0 — 20	20 — 32	32 — 46	46 — 58
Profundidade cm		21,8	29,0	58,0	63,0
St do solo original		16,0	28,0	44,0	62,0
St do solo sem mat. org.		15,0	19,0	35,6	53,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.		7,0	75,0	90,0	92,0
St. da fração argila sem ferro e sem mat. org.					
POZOLIZADO DE LINS E MARÉLIA, VAR. MARÉLIA					
Perfil N.º		Ap	A21	A22	B21
Horizonte		0 — 15	15 — 28	28 — 45	45 — 75
Profundidade cm		12,7	10,0	19,5	59,8
St do solo original		9,0	9,0	14,0	49,0
St do solo sem mat. org.		7,0	7,5	13,0	47,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.		130,0	135,0	110,0	180,0
St. da fração argila sem ferro e sem mat. org.					
POZOLIZADO DE LINS E MARÉLIA, VAR. LINS					
Perfil N.º		Ap	A2	B1	B2
Horizonte		0 — 14	14 — 30	30 — 47	47 — 100
Profundidade cm		49,3	27,0	38,0	41,0
St do solo original		16,8	25,0	35,0	40,0
St do solo sem mat. org.		12,0	18,0	24,0	26,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.		112,0	105,0	102,0	105,0
St. da fração argila sem ferro e sem mat. org.					
POZÓLICO VERMELHO AMARELO VAR. LARAS					
Perfil N.º		Al	A2	B1	B2
Horizonte		0 — 6	6 — 30	30 — 70	70 — 115
Profundidade cm		12,4	12,4	36,0	36,5
St do solo original		10,0	10,0	34,5	36,0
St do solo sem mat. org.		10,0	10,0	30,0	27,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.		208,0	160,0	198,0	152,0
St. da fração argila sem ferro e sem mat. org.					
POZÓLICO VERMELHO AMARELO VAR. PIRACICABA					
Perfil N.º		Ap	A2	B21	B22
Horizonte		0 — 3	8 — 10	10 — 18	18 — 28
Profundidade cm		155,0	169,6	224,1	219,9
St do solo original		140,0	132,0	170,0	175,0
St do solo sem mat. org.		135,0	130,0	165,0	180,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.		250,0	250,0	260,0	190,0
St. da fração argila sem ferro e sem mat. org.					
POZÓLICO VERMELHO AMARELO VAR. MARÉLIA					
Perfil N.º		Ap	A2	B21	B22
Horizonte		0 — 3	8 — 10	10 — 18	18 — 28
Profundidade cm		155,0	169,6	224,1	219,9
St do solo original		140,0	132,0	170,0	175,0
St do solo sem mat. org.		135,0	130,0	165,0	180,0
St do solo sem ferro e sem mat. org.		250,0	250,0	260,0	190,0
St. da fração argila sem ferro e sem mat. org.					

QUADRO 2. — 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

Solo		Superfície específica					
		866 a	866 b	866 c	866 d	866 e	
LATOSSOLO Roxo							
Perfil N.º	AP	0 — 13	A3 13 — 43	B2L 43 — 70	E22 70 — 105	B/C 105 — 180	
Horizonte		90,4	68,0	71,0	72,0	74,5	
Profundidade cm		52,0	60,0	70,0	69,0	61,0	
St do solo original		45,0	53,0	64,0	44,0	43,0	
St do solo sem mat. org.		76,0	86,0	102,0	65,0	60,0	
St do solo sem ferro e sem mat. org.							
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.							
LATOSSOLO Roxo							
Perfil N.º	A	0 — 17	B 17 — 57	C1 57 — 79	C2 73 — 100		
Horizonte		95,0	98,2	91,1	80,2		
Profundidade cm		70,0	85,0	80,0	70,0		
St do solo original		58,0	65,0	75,0	69,0		
St do solo sem mat. org.		145,0	140,0	130,0	125,0		
St do solo sem ferro e sem mat. org.							
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.							
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ORTO							
Perfil N.º	A11	0 — 8	A12 8 — 14	A3 14 — 32	B1 32 — 52	B2L 52 — 80	
Horizonte		106,5	85,0	95,0	99,7	100,0	
Profundidade cm		85,0	80,0	84,0	72,0	98,0	
St do solo original		67,0	54,0	43,0	58,0	74,0	
St do solo sem mat. org.		90,0	89,0	54,0	75,0	98,0	
St do solo sem ferro e sem mat. org.							
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.							
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO FASE ARENOSA							
Perfil N.º	A11	0 — 6	A12 6 — 19	A3 19 — 47	B1 47 — 82	B22 105 — 240	
Horizonte		44,2	40,4	38,0	32,0	48,0	
Profundidade cm		22,0	19,0	21,0	28,0	46,0	
St do solo original		20,0	18,0	20,0	26,0	43,0	
St do solo sem mat. org.		100,0	112,0	110,0	134,0	107,0	
St do solo sem ferro e sem mat. org.							
St da fração argila sem ferro e sem mat. org.							

em amostras do solo original e em amostras isentas de matéria orgânica.

Comparando os valores da superfície específica das amostras com e sem matéria orgânica, verificou-se que a eliminação da matéria orgânica do solo resultou sempre num decréscimo do valor da superfície específica total do solo. Nos solos de perfis com horizonte B textural, o horizonte A do solo original, com teor médio de matéria orgânica de 1,30% e 15,5% de argila, apresenta superfície específica média de 21,60 m²/g. Esse mesmo horizonte, isento da matéria orgânica, apresentou superfície específica média de 15,30 m²/g. A redução no valor da superfície específica, resultante da eliminação da matéria orgânica, foi da ordem de 29,2%.

O horizonte B do solo original, com teor médio de matéria orgânica de 0,66% e 28,8% de argila, apresenta superfície específica média de 47,40 m²/g. Esse horizonte, isento da matéria orgânica, apresentou superfície específica média de 42,60 m²/g, sendo a redução no valor da superfície específica, resultante da eliminação da matéria orgânica, da ordem de 10,0%.

Nos solos com horizonte B latossólico, o horizonte A do solo original, com teor médio de matéria orgânica de 3,20% e 39,9% de argila, apresenta superfície específica de 73,60 m²/g. Eliminada a matéria orgânica desse horizonte, a superfície específica passou para o valor de 54,70 m²/g, apresentando redução de 26,0%, em relação ao solo original.

O horizonte B do solo original, com teor médio de matéria orgânica de 1,20% e 42,8% de argila, apresenta superfície específica de 70,20 m²/g, em média. Após a eliminação da matéria orgânica, o valor médio da superfície específica desse horizonte passou para 62,30 m²/g, tendo havido redução de 12,0%, em relação ao solo original.

Verifica-se, pois, que a contribuição média da matéria orgânica para a superfície específica total dos solos estudados foi de 27,5% para o horizonte A e 11,0% para o horizonte B.

A fim de avaliar a superfície específica aparente da matéria orgânica do solo, foram estudados 10 horizontes, nos quais foram determinadas as superfícies específicas de amostras com e sem matéria orgânica. Determinou-se, também, o carbono residual das

amostras em que foram eliminadas a matéria orgânica, para efeito de correção da superfície específica da matéria orgânica do solo.

Com os resultados obtidos, calculou-se a superfície específica aparente da matéria orgânica, utilizando-se a mesma fórmula que Deshpand e outros (6) utilizaram para o cálculo da superfície específica dos óxidos de ferro livres do solo.

São apresentados no quadro 3 os valores da superfície específica aparente da matéria orgânica, nos horizontes estudados. Em média, a superfície específica aparente da matéria orgânica foi de 827,00 m²/g, valor este superior àquele obtido por Bower e Gschwend (2), que é de 700 m²/g.

Segundo Buford e outros (4), tanto a matéria orgânica denominada livre como também a combinada, isto é, aquela que está ligada ao complexo argila, exercem influências sobre a superfície específica do solo. A primeira, por fixar quantidades significativas da fase adsorvida (EG ou EMEG), e a segunda, por bloquear posições de troca da superfície das partículas.

3.1.2 — INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE FERRO LIVRES NA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA TOTAL DO SOLO

Estudou-se a influência dos óxidos de ferro livres sobre os valores da superfície específica dos solos, comparando os valores da superfície específica das amostras com ferro e isentas de ferro.

Comparando os valores da superfície específica obtidos nas condições estudadas, isto é, no solo original, no solo sem matéria orgânica e no solo sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica, apresentados nos quadros 1 e 2, verifica-se que a remoção dos óxidos de ferro livres resultou sempre na diminuição da superfície específica do solo.

A redução da superfície específica é explicada pelo fato de grande parte dos óxidos de ferro livres se apresentarem como partículas distintas, segundo Greenland e outros (9), com dimensões extremamente pequenas, o que confere grande superfície específica a esse componente, o qual, ao ser removido do solo, concorre para diminuir a superfície específica do material remanescente, isto é, do material sem ferro livre. A redução da superfície específica do solo isento de ferro, comparada à do solo original, implica nas

QUADRO 3. — Contribuição da matéria orgânica na superfície específica do solo, e valores calculados da sua superfície específica.

Solo	Horizonte	Profundidade	Tratamento	Matéria orgânica	Superfície específica do solo (*)	Superfície específica aparente da matéria orgânica
		cm		%	m ² /g	m ² /g
Latosolo Roxo — Perfil 866	Ap	0 — 13	Orig. H ₂ O ₂	3,43 0,20	90,4 (42,00)	1238,00
	A3	13 — 43	Orig. H ₂ O ₂	2,52 0,57	68,0 (42,00)	462,00
	B21	43 — 70	Orig. H ₂ O ₂	1,41 0,38	71,0 (1,00)	194,00
Latosolo Roxo — Perfil 884	Ap	0 — 17	Orig. H ₂ O ₂	2,93 0,50	95,0 (26,00)	905,00
	B	17 — 57	Orig. H ₂ O ₂	1,69 0,33	98,0 (13,00)	1029,00
	C1	57 — 79	Orig. H ₂ O ₂	1,76 0,31	91,0 (12,00)	827,00
Latosolo Vermelho Escuro fase arenosa Perfil 947	A11	0 — 6	Orig. H ₂ O ₂	3,93 0,19	44,0 (50,00)	615,00
	A12	6 — 19	Orig. H ₂ O ₂	1,78 0,10	40,0 (52,00)	1250,00
	A3	19 — 47	Orig. H ₂ O ₂	1,50 0,10	38,0 (45,00)	1214,00
Latosolo Vermelho Escuro orto — Perfil 947	A11	0 — 8	Orig. H ₂ O ₂	5,20 0,55	106,0 (20,00)	537,00

(*) Os números entre parênteses representam o decréscimo, em porcentagem, da superfície específica devido à remoção da matéria orgânica do solo.

seguintes considerações: se os óxidos de ferro livres agem como material cimentante, podem agregar partículas da fração argila, e a simples remoção desse material liberará maior quantidade de argila e, conseqüentemente, um valor maior para a superfície específica do solo. Isso, todavia, não é sugerido pelos dados obtidos. O que realmente houve foi uma diminuição da superfície específica do solo.

Observações feitas por Greenland e outros (9), utilizando microfotografias electrônicas, revelam que os óxidos de ferro livres estão presentes na fração argila como partículas distintas, individualizadas, confirmando as observações de Deshpand e outros (6).

Os horizontes A e B do solo original, de perfis com horizontes B textural, apresentam, em média, uma superfície específica de 21,60 e 47,50 m²/g, respectivamente. Após a eliminação da matéria orgânica e dos óxidos de ferro livres, esses valores ficaram reduzidos para 12,40 e 35,40 m²/g, tendo havido uma diminuição na superfície específica de 42,6% para o horizonte A e 25,3% para o horizonte B.

Os perfis de solos com horizonte B latossólico apresentam, para as superfícies específicas dos horizontes A e B, os valores de 73,60 e 70,20 m²/g, respectivamente. Após a remoção da matéria orgânica e a eliminação dos óxidos de ferro livres, referidas superfícies caíram para 42,00 e 49,80 m²/g, correspondendo a uma redução nos valores da superfície específica de 43,0%, para o horizonte A, e 29,1% para o horizonte B.

No horizonte A dos solos de perfis com horizonte B textural, a redução nos valores da superfície específica total do solo, proveniente da eliminação dos óxidos de ferro livres, exclusivamente, foi da ordem de 13,4%, enquanto no horizonte B a redução foi de 15,2%.

No horizonte A dos solos com B latossólico, a redução nos valores da superfície específica total do solo, devida exclusivamente à remoção dos óxidos de ferro livres, foi de 17,1%. No horizonte B, a redução foi de 17,8%.

A redução provocada pela remoção dos óxidos de ferro livres, na superfície total do solo, é indicada no quadro 4.

A influência dos óxidos de ferro livres no horizonte A dos solos estudados (13,4% e 17,1%) foi menor que a influência da matéria orgânica (29,2% e 26,0%). No horizonte B, a influência dos óxidos de ferro livres foi maior (15,2% e 17,8%) que a influência da matéria orgânica (10,0% e 12,0%).

Com a finalidade de calcular a superfície específica dos óxidos de ferro livres, foram estudados 12 horizontes de solos, que apresentavam teores de 2,1% a 23,8% de Fe_2O_3 . 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 livres poderá ser calculada a partir do decréscimo dessa grandeza e da quantidade de óxido de ferro livre removida, empregando-se a fórmula de Deshpand e outros (6).

No quadro 5 é apresentada a superfície específica calculada dos óxidos de ferro livres e, também, a contribuição dos óxidos de ferro na superfície específica total da amostra do solo. De acordo com os dados obtidos, a superfície específica dos óxidos de ferro livres variou de 77 a 235 m^2/g , concordando com os dados apresentados por Fripiat (8) e com os valores obtidos por Deshpand e outros (6).

Os dados obtidos mostram que a contribuição média dos óxidos de ferro livres, na superfície específica total dos horizontes estudados, foi de 16,2%.

De acordo com Sumner e Davidtz (23), a constituição física dos óxidos de ferro, assim como sua superfície específica e grau de cristalinidade, é de maior importância nas determinações das características das cargas do que propriamente a quantidade de óxido de ferro presente no solo.

QUADRO 4. — Características analíticas médias dos horizontes A e B, do solo original, do solo sem matéria orgânica e do solo isento de óxidos de ferro livres e de matéria orgânica, de perfis com B textural e de perfis com B latossólico, assim como redução da superfície específica (St) decorrente da eliminação da matéria orgânica, dos óxidos de ferro livres e da matéria orgânica e dos óxidos de ferro livres do solo

Característica analítica	Horizonte			
	Perfil com B textural		Perfil com B latossólico	
	A	B	A	B
Argila — %	15,5	28,8	39,9	42,8
Matéria orgânica — %	1,30	0,66	3,20	1,20
St solo original — m ² /g	21,6	47,4	73,6	70,2
St do solo sem mat. org. m ² /g	15,3	42,6	54,7	62,3
St do solo sem óxidos de ferro livres e sem mat. org. m ² /g	12,4	35,4	42,0	49,8
Redução da St devida à eliminação da mat. org. % .	29,2	10,0	26,0	12,0
Redução da St devida à eliminação dos óxidos de ferro livres e da mat. org. %	42,6	25,2	43,0	29,1
Redução da St devida à eliminação dos óxidos de ferro livres %	13,4	15,2	17,0	17,1

QUADRO 5. — Contribuição dos óxidos de ferro livres na superfície específica do solo, e valores calculados da sua superfície específica

Solo	Hori- zonte	Profun- didade cm	Argila %	Fe ₂ O ₃ %	Superfície específica (*)		Superfície específica calculada dos óxidos de ferro m ² /g
					com Fe ₂ O ₃ m ² /g	sem Fe ₂ O ₃ m ² /g	
Podzólico Vermelho Amare- lo orto — Perfil 740	B1	32 — 46	39	4,6	44,0	35,6 (19,1)	219,0
	B2	46 — 58	58	6,9	61,0	53,0 (13,1)	174,0
Podzolizado de Lins e Mari- líia, var. Marília — Per- fil 902	B21	45 — 75	29	3,8	49,0	47,5 (3,1)	87,0
	B22	75 — 100	39	3,5	48,0	46,0 (4,2)	103,0
Podzolizado de Lins e Ma- rília, var. Lins — Per- fil 949	A2	30 — 47	23	3,7	25,9	18,0 (30,5)	232,0
	B1	47 — 100	24	4,3	35,0	26,0 (25,7)	235,0
Latossolo Roxo — Perfil 866	B21	43 — 70	53	21,0	70,0	64,0 (8,6)	93,0
	B22	70 — 105	39	23,8	69,0	44,0 (36,2)	145,0
Latossolo Vermelho Escuro fase arenosa — Perfil 947	B21	82 — 105	24	2,2	32,0	31,0 (3,1)	77,0
	B22	105 — 240	26	2,1	46,0	43,0 (6,6)	190,0
Latossolo Vermelho Escuro Orto — Perfil 974	B1	32 — 52	70	15,3	72,0	58,0 (19,4)	150,0
	B21	52 — 80	68	18,6	98,0	74,0 (24,5)	204,0

(*) Os números entre parênteses representam o decréscimo, em porcentagem, da superfície específica devido à remoção dos óxidos de fer-
ro livres.

3.1.3. — INFLUÊNCIA DOS CATÍONS TROCÁVEIS NOS VALORES DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA TOTAL DO SOLO

Os valores de superfície específica determinados experimentalmente pela adsorção de moléculas polares podem variar significativamente, dependendo da natureza dos catíons adsorvidos nas posições trocáveis. Em virtude da presença desses catíons naquelas posições, a morfologia da superfície dos colóides do solo é alterada. Dessa maneira, a quantidade de moléculas necessárias para formar uma camada monomolecular sobre essa nova superfície dependerá não somente da área daquelas superfícies, mas principalmente da natureza dos catíons.

Os catíons trocáveis apresentam uma energia de retenção de moléculas polares variável. Quando o mineral de argila está saturado com um determinado catión, a intensidade de retenção das moléculas por esse mineral é a seguinte: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Mc Neal (15) mostrou que nas argilas saturadas com cálcio, duas moléculas de glicol etilênico estão associadas a cada catión trocável, havendo pois uma estimativa exagerada da área real das superfícies. Como no complexo do solo o íon cálcio apresenta predominância relativa nas posições de troca, padronizou-se determinar a superfície específica dos solos saturando-os previamente com aquele catión, o que possibilita a comparação dos resultados.

O efeito de diferentes catíons sobre os valores da superfície específica de três horizontes de solos e da caulinita e da montmorilonita pode ser visto no quadro 6. Observa-se que os maiores valores de retenção da substância polar são para solo e argila mineiras saturados com íons cálcio, bem como grande variação nos valores da superfície específica da caulinita e da montmorilonita, conforme a natureza do catión trocável.

QUADRO 6. — Influência dos cátions trocáveis na retenção do EMEG (em mg/g), pela fração argila do solo e por dois minerais de argila

Material de estudo		Cátion trocável			
Perfil	Horizonte	Ca ²⁺	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
893	B2	43,7	40,9	39,4	36,0
911	B2	45,4	44,0	41,8	35,5
T. 2879	B3	51,5	48,6	34,9	45,5
Caulinita		4,8	4,1	3,6	3,4
Montmorilonita		227,5	193,0	184,5	131,4

3.2 — SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DA FRAÇÃO LIMO DO SOLO

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

Raij (20), estudando a CTC das frações mineral e orgânica dos solos, apresentou dados sobre a CTC da fração limo. Isso animou o autor a obter informações relativas à superfície específica dessa fração de solo.

São comparados os valores da superfície específica da fração argila com os da fração limo de vários horizontes de perfis com B textural e B latossólico (quadro 7), com a finalidade de avaliar a contribuição da fração limo na superfície específica total do solo. A contribuição da fração limo para a superfície específica total dos solos estudados é variável entre 12% e 43%. Nas amostras onde predominam as argilas 1:1, a fração limo apresentou, em média, uma superfície específica de 70 m²/g, enquanto nas amostras com minerais de argila 2:1 a superfície específica foi de 190 m²/g.

QUADRO 7. — Superfície específica da fração limo e da fração argila de vários horizontes de perfis com B textural e B latossólico

Solo	Perfil	Horizonte	Profundidade cm	Argila %	Limo %	Superfície específica	
						Fração argila m ² /g	Fração limo m ² /g
Latosolo Roxo	884 a	A	0 — 17	33	24	145,0	80,0
	884 b	B	17 — 57	41	18	140,0	82,0
Latosolo Roxo	866 b	A3	13 — 43	50	15	86,0	68,0
Latosolo Vermelho Escuro orto	974 b	A12	8 — 14	51	24	89,0	50,0
Podzólico Vermelho Amarelo var. Piracicaba	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	34	41	280,0	230,0
	T.2879	B3	28 — 43	34	36	270,0	230,0

4 — CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos, e dentro das limitações impostas pela natureza do trabalho aqui conduzido, pode-se tirar as seguintes conclusões:

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

b) Após a eliminação da matéria orgânica, a redução dos valores da superfície específica nos solos estudados, em média, foi de 27,3% para o horizonte A e 11,0% para o horizonte B.

c) Após a eliminação dos óxidos de ferro livres, a redução nos valores da superfície específica nos solos estudados, em média, foi de 15,2% para o horizonte A e 16,5% para o horizonte B.

d) As superfícies específicas da fração argila, sem óxidos de ferro livres e sem matéria orgânica, dos horizontes A e B, de perfis com B textural, são respectivamente de 146,50 m²/g e 171,30 m²/g, valores estes bem mais elevados que os apresentados pelos perfis com B latossólico, que são de 95,80 e 100,80 m²/g, respectivamente para o horizonte A e horizonte B.

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

f) A contribuição da fração limo à superfície específica total do solo variou de 12,0% a 43,0%.

SPECIFIC SURFACE AREA OF SOILS OF THE STATE OF SÃO PAULO

II — THE INFLUENCE OF ORGANIC MATTER, FREE IRON OXIDES AND EXCHANGEABLE CATION ON THE TOTAL SURFACE AREA OF THE SOIL

SUMMARY

The ethylene glycol monoethyl ether method was used for determining the surface area of 43 soil samples in the following conditions: original soil, soil deprived of the organic matter and soil from which the organic matter and free iron oxides were removed.

The effects of various exchangeable cations, organic matter and free iron oxides upon surface area of soils were studied. It was possible to estimate the apparent surface area of the organic matter on about 827m²/g. The calculated surface area of iron oxides varied between 77 and 235 m²/g, with an average value of 159 m²/g.

LITERATURA CITADA

1. AOMINE, S. & YOSHINAGA, N. Clay minerals of some well-drained ash soils in Japan. *Soil Sci.* 79:349-358, 1955.
2. BOWER, C. A. & GSCHWEND, F. B. Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface and interlayer swelling. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 16:342-345, 1952.
3. BRUNAUER, S. The adsorption of gases and vapors. *Physical adsorption.* London, Princeton Univ. Press, 1943. 511p.
4. BUFORD, J. R.; DESHPAND, D. J. & QUIRK, J. P. Influence of organic materials on the determination of the specific surface area of soils. *J. Soil Sci.* 15:192-201, 1964.
5. CATANI, R. A.; GALLO, J. R. & GARGANTINI, H. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico, 1960. 29p. (Boletim 69)
6. DESHPAND, T. L.; GREENLAND, D. J. & QUIRK, J. P. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminum oxides. *J. Soil Sci.* 19:108-122, 1968.
7. DYAL, R. S. & HENDRICKS, S. B. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. *Soil Sci.* 69:421-432, 1950.
8. FRIPIAT, J. J. Surface chemistry and soil science. *Proc. 11th Easter School in Agricultural Science, University of Nottingham, 1964.* 13p.
9. GREENLAND, D. J.; OADES, J. M. & SHEWIN, T. W. Electron microscope observation of the iron oxides in some red soils. *J. Soil Sci.* 19:123-126, 1968.
10. GROHMANN, F. A correlação entre superfície específica e a retenção da água pelo solo a 1 e 15 atmosferas de tensão. *Congr. Bras. de Ciência do Solo*, 12., Curitiba, 1969.
11. ——— Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do E. S. Paulo. I — Estudo de perfis com horizonte B textural e horizonte B latossólico. *Bragantia* 31:145-165, 1972.
12. HEILMAN, M. D.; CARTER, D. L. & GONZALEZ, C. L. The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area. *Soil Sci.* 100:409-413, 1965.
13. HINGSTON, F. J. Specific sorption of anions on goethite. In: *Trans. International Congr. of Soil Sci., 9th, Adelaide, Australia, 1968.* v. 1. p.669-678.
14. JACKSON, M. L. *Soil chemical analysis: advanced course.* Madison, Univ. Wisconsin, Dep. Soils, 1965. 894p.
15. MCNEAL, B. L. Effects of exchangeable cations on glycol retention by clay minerals. *Soil Sci.* 97:96-102, 1964.
16. MEDINA, H. P. & GROHMANN, F. Contribuição ao estudo da análise granulométrica do solo. In: *Congr. Bras. Ciência do Solo*, 6., Salvador, 1962. *Anais.* p.29-38.

17. MORTLAND, M. M. Specific surface and its relationship to some physical and chemical properties of soils. *Soil Sci.* 78:343-347, 1954.
18. ——— & KEMPER, W. D. Specific surface. In: BLACK, C. A., ed. *Methods of soil analysis: Part I.* Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.432-444.
19. PAIVA NETTO, J. E.; NASCIMENTO, A. C.; KÜPPER, A.; VERDADE F. C.; MEDINA, H. P. & GROHMANN, F. Métodos analíticos para caracterização química do solo. In: *Solos da Bacia Paraná-Uruguaí.* São Paulo, Comissão Interestadual da Bacia Paraná-Uruguaí, 1961. p.108-134.
20. RAIJ, B. VAN. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Campinas, 1967. 67fls. (Tese de doutoramento apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da USP)
21. ——— Determinação do cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solos. *Bragantia* 25:317-326, 1966.
22. SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS. Comissão de Solos. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1960. 634p. (Boletim 12)
23. SUMMER, M. E. & DAVIDTZ, J. C. Positive and negative charges in some Natal soils. *S. Afr. J. Sci.* 8:1045-1050, 1965.
24. TREADWELL, F. P. Determinación del hierro: método de Penny e Schabus. In: ———. *Química analítica. II: Análisis quantitativa.* 3. ed. española. Barcelona, Manuel Marin, 1953. p.558-560.
25. VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, D.P.F.S., 1953. 19p. (Mimeografado)