

BRAGANTIA

Revista Científica do Instituto Agrônômico do Estado de São Paulo

Vol. 32

Campinas, junho de 1973

N.º 10

INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE FERRO LIVRES E DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ADSORÇÃO DA ÁGUA PELO SOLO (1)

FRANCISCO GROHMANN e OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO (2), *Seção de Pedologia, Instituto Agrônômico*

SINOPSE

Foi estudada a correlação entre a superfície específica e a água higroscópica de quatro perfis de latossolos e cinco perfis de podzólicos, num total de 42 amostras. Estudou-se, também, a influência da matéria orgânica do solo e dos óxidos de ferro livres na retenção da água.

Foram encontrados coeficientes de correlação bastante elevados entre superfície específica e água higroscópica, para os diversos tratamentos a que foram submetidas as amostras.

Os óxidos de ferro livres, de uma maneira geral, aumentam o teor de água retida nas condições estudadas, enquanto a presença da matéria orgânica prejudica a adsorção da água.

1 — INTRODUÇÃO

Diversas são as propriedades químicas e físicas que são relacionadas com a superfície específica. Dentre essas propriedades, a retenção de água tem sido focalizada por diversos autores, os quais, na sua grande maioria, têm encontrado alta correlação entre esses dois parâmetros. Poucos são os autores, porém, que se têm preocupado no estudo da influência da matéria orgânica e dos óxidos de ferro livres na retenção da água nas superfícies coloidais.

(1) Recebido para publicação em 16 de fevereiro de 1973.

(2) Com bolsas de suplementação do CNPq.

Marel (16), relacionou a superfície específica de vários sedimentos e de minerais de argila com a água adsorvida a 93,9% de umidade relativa, encontrando boa correlação entre as duas variáveis. Estudou, também, a espessura da camada de água retida, chegando à conclusão de que a superfície das partículas de diferentes composições acham-se envolvidas por duas camadas monomoleculares com espessura total de 5,75 Å.

Mortland (18) correlacionou a superfície específica com água retida a 1 e 27 atmosferas, encontrando os coeficientes 0,953 e 0,955, respectivamente. Por outro lado, Morin e Jacobs (17) apresentam um coeficiente de correlação de 0,941 para água retida a uma tensão de 15 atmosferas. Grohmann (9), estudando os materiais utilizados no presente trabalho, encontrou os seguintes coeficientes de correlação para água a 1 e 15 atmosferas, respectivamente: para os podzólicos — 0,814 e 0,929, e para os latossolos — 0,850 e 0,852.

Banin (3), estudando a correlação entre propriedades físicas e químicas de solos de Israel, achou boa correlação entre a superfície específica e água higroscópica.

Aomine e Outsuda (1), estudando a retenção de água em solos com argilas alofânicas e montmoriloníticas a diversas umidades relativas, mostraram a grande higroscopicidade desses materiais através da mensuração da espessura da camada de água envolvente, que também é usada no presente trabalho para melhor evidenciar as características estudadas.

Estudando a influência dos óxidos de ferro livres na retenção da água pelo solo, Ashkar, Bodman e Peters (2) constataram aumento nessa retenção com a eliminação dos óxidos de ferro, ao passo que Preebe e Stirk (19) e Kun-Huang (14) constataram diminuição.

Keen e Coutts (13), estudando a correlação entre higroscopicidade e perda por ignição, concluem que a matéria orgânica contribui pouco para a capacidade higroscópica do solo. Contra esta conclusão, Robinson (20) cita os altos valores obtidos para a umidade higroscópica em solos turfosos.

2 — MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidos nove perfis de solos do Estado de São Paulo. Desses perfis, quatro são de latossolos, perfazendo 19 amostras, e cinco são de podzólicos, com um total de 23 amostras. As características físicas e químicas das amostras encontram-se nos quadros 1 e 2.

Procedeu-se, também, à identificação mineralógica por difração de raios X de algumas amostras dos solos estudados, constantes do quadro 3.

Para a obtenção dos resultados que permitiram as discussões do presente trabalho, os seguintes métodos analíticos foram usados:

Superfície específica — Foi determinada utilizando-se o método descrito por Heilmann, Carter e Gonzalez (10).

Água higroscópica — Quantidade de água adsorvida a 96,9% de umidade relativa correspondente a um ambiente em presença de solução de ácido sulfúrico a 11,2%.

Espessura da camada de água — Foi calculada dividindo-se o volume de água retida por grama de material (considerando-se a densidade da água igual a 1,0) pela sua superfície específica, segundo Aomine e Otsuka (1).

Destruição da matéria orgânica — Usou-se o peróxido de hidrogênio na destruição da matéria orgânica segundo o método proposto por Jackson (11).

Eliminação dos óxidos de ferro livres — A extração do ferro foi feita por redução com ditonito de sódio em solução de citrato-bicarbonato a pH 5,0, segundo Jackson (11).

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de superfície específica, água higroscópica e espessura da camada de água envolvente do material coloidal dos solos estudados encontram-se nos quadros 4 e 5.

QUADRO 1. — Características analíticas dos latossolos estudados

Determinação	Perfil de Latossolo Roxo					
	866a	866b	866c	866d	866c	866c
Horizonte	Ap	A3	B21	B22	B/C	—
Profundidade — cm	0 — 13	13 — 14	43 — 70	70 — 105	105 — 180	—
Argila %	33	50	53	39	46	—
Limo %	29	15	15	26	21	—
Areia %	38	35	32	35	34	—
Matéria orgânica %	3,43	2,52	1,41	0,83	0,10	—
Horizonte	884a	884b	884c	884d		
Profundidade — cm	0 — 17	17 — 57	57 — 79	79 — 100	C1	—
Argila %	33	41	52	47	C2	—
Limo %	24	18	9	11		—
Areia %	43	41	39	42		—
Matéria orgânica %	2,93	1,69	1,76	1,48		—

Determinação	Perfil de Latossolo Vermelho-Escuro fase arenosa					
	947a	947b	947c	947d	947e	947f
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
Areia %	77	82	82	78	74	71
Matéria orgânica %	3,93	1,78	1,50	1,10	0,80	0,70
Perfil de Latossolo Vermelho-Escuro orto						
Determinação	974a				974b	
	974a	974b	974c	974d	974e	974f
Horizonte	A11	A12	A3	B1	B21	B22
Profundidade — cm	0 — 8	8 — 14	14 — 32	32 — 52	52 — 70	70 — 111
Argila %	65	51	71	70	71	71
Limo %	14	24	11	11	11	11
Areia %	21	25	18	19	18	18
Matéria orgânica %	5,20	3,90	3,60	2,30	1,80	1,70

QUADRO 2. — Características analíticas dos podzólicos estudados

Determinação	Podzólico Vermelho-Amarelo orto				
	740a	740b	740c	740d	740t
Horizonte	Δp	A2	B1	B2	B2
Profundidade — cm	— 0 — 20	20 — 32	32 — 46	46 — 58	—
Argila %	19	25	39	58	—
Limo %	6	6	6	8	—
Areia %	75	69	55	34	—
Matéria orgânica %	1,15	0,59	0,62	0,71	—

Determinação	Solo Podzolizado de Lins e Marília, var. Marília				
	902a	902b	902c	902d	902e
Horizonte	Ap	Δ21	Δ22	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
Areia %	92	92	86	66	65
Matéria orgânica %	0,60	0,49	0,38	0,53	0,36

Determinação	Solo Podzolizado de Lins e Marília, var. Lins			
	949a	949b	949c	949d
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
Areia %	82	80	76	72
Matéria orgânica %	2,04	0,69	0,50	0,93

Determinação	Podzólico Vermelho-Amarelo, var. Lavas			
	T. 2838	2.2839	T. 2840	T. 2841
Horizonte	A1	A2	B1	B2
Profundidade — cm	0 — 6	6 — 30	30 — 70	70 — 115
Argila %	5	7	15	18
Limo %	1	1	1	0
Areia %	94	92	84	82
Matéria orgânica %	0,78	0,78	0,60	0,43

Determinação	Podzólico Vermelho-Amarco, var. Piracicaba				
	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
Areia %	35	33	29	29	30
Matéria orgânica %	4,20	2,75	0,98	1,02	1,55

QUADRO 3. -- Dados mineralógicos de solos podzólicos, podzolizados e latossolos

Horizonte	Mineralogia
PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO ORTO (PERFIL 740)	
B2	Caulinita — Mica — Vermiculita
SOLO PODZOLIZADO DE LINS E MARÍLIA, VAR. MARÍLIA (PERFIL 902)	
B22	Caulinita
SOLO PODZOLIZADO DE LINS E MARÍLIA, VAR. LINS (PERFIL 949)	
Ap	Caulinita — Mica
B1	Caulinita — Mica
B2	Caulinita — Mica
PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO, VAR. LARAS (T.2838 A T.2842)	
B22	Caulinita — Gibbsita — Vermiculita
PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO, VAR. PIRACICABA (T.2875 A T.2879)	
Ap	Montmorilonita — Vermiculita — Mica Montmorilonita — Mica
LATOSSOLO ROXO (PERFIL 866)	
Ap	Caulinita — Gibbsita — Vermiculita
A3	Caulinita — Gibbsita — Vermiculita
B21	Caulinita — Gibbsita
LATOSSOLO ROXO (PERFIL 884)	
A	Caulinita — Gibbsita
B	Caulinita — Gibbsita
C1	Caulinita — Gibbsita
C2	Caulinita — Gibbsita
LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO ORTO (PERFIL 974)	
A11	Caulinita — Gibbsita — Vermiculita
A12	Caulinita — Gibbsita — Vermiculita
A3	Caulinita — Gibbsita — Vermiculita
B21	Caulinita — Gibbsita — Vermiculita

QUADRO 4. — Superfície específica (St), água higroscópica (Hy) e espessura da camada (h) de água envolvente do material coloidal dos latossolos

Horizontes	Solo original			Solo sem matéria org.			Solo sem ferro e sem matéria org.		
	St	Hy	h	St	Hy	h	St	Hy	h
	m ² /g	%	A	m ² /g	%	A	m ² /g	%	A
LATOSSOLO ROXO (PERFIL 866)									
Ap	90,4	8,28	9,16	52,0	29,17	56,09	45,0	8,87	19,71
A3	68,0	9,62	9,41	60,0	20,71	34,52	53,0	9,04	17,06
B21	71,0	12,68	17,86	70,0	29,86	42,66	64,0	14,00	21,87
B22	72,0	9,13	12,68	69,0	22,84	33,10	44,0	3,11	18,43
B/C	74,5	12,10	16,24	61,0	19,56	32,06	43,0	15,14	35,21
LATOSSOLO ROXO (PERFIL 884)									
A	95,0	7,55	7,95	70,0	13,78	19,69	58,0	7,79	13,43
B	98,2	8,75	8,91	85,0	13,47	15,85	65,0	8,49	13,06
C1	91,1	11,10	12,18	80,0	14,10	17,63	75,0	11,25	15,00
C2	80,2	11,16	13,92	70,0	24,33	34,76	69,0	12,31	17,84

LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO FASE ARENOSA (PERFIL 947)										
A11	44,2	3,90	8,82	22,0	4,09	18,59	20,0	2,88	14,40	
A12	40,2	3,20	7,96	19,0	4,73	24,90	18,0	2,91	16,17	
A3	38,0	3,37	8,87	21,0	4,87	23,19	20,0	3,01	15,05	
B1	32,0	3,48	10,88	28,0	5,47	19,54	26,0	3,93	15,11	
B21	36,0	5,41	15,00	32,0	5,56	17,38	31,0	5,07	16,35	
B22	48,0	4,31	8,98	46,0	5,96	12,95	43,0	4,50	10,47	
LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO ORTO										
A11	106,5	17,51	16,44	85,0	14,86	17,48	67,0	18,36	27,40	
A12	85,0	18,01	21,19	80,0	14,64	18,30	54,0	18,81	34,86	
A3	95,0	18,39	19,36	84,0	14,67	17,46	43,0	18,46	42,99	
B21	100,0	14,32	14,32	98,0	15,97	16,30	74,0	16,69	22,55	

Quadro 5. — Superfície específica, água higroscópica e espessura da camada de água envolvente do material coloidal dos podzólicos

Horizontes	Solo original			Solo sem matéria org.			Solo sem ferro e sem matéria org.		
	St*	Hy**	h***	St	Hy	h	St	Hy	h
	m ² /g	%	A	m ² /g	%	A	m ² /g	%	A
Podzólico VERMELHO-AMARELO ORTO (PERFIL 740)									
Ap	21,8	3,08	14,13	16,0	19,80	123,70	15,0	1,50	10,00
A2	29,0	4,46	15,38	28,0	16,70	59,64	19,0	4,22	22,21
B1	58,0	6,84	11,79	44,0	22,81	51,84	35,6	7,55	21,20
B2	63,0	8,94	14,19	62,0	19,80	31,94	53,0	10,33	19,39
Solo Podzolizado de Lins e Marília, var. Marília (PERFIL 902)									
Ap	12,7	1,43	11,26	—	—	—	7,0	0,97	13,85
A21	10,0	1,57	15,70	—	—	—	7,5	1,28	17,06
A22	19,5	2,79	14,31	—	—	—	13,0	2,36	18,15
B21	59,8	6,27	10,48	49,0	18,13	37,0	48,0	8,99	18,72
B22	52,0	7,78	14,96	47,0	19,45	41,38	47,0	7,50	15,95
Solo Podzolizado de Lins e Marília, var. Lins (PERFIL 949)									
Ap	49,3	3,05	6,13	16,8	3,76	22,38	12,0	2,51	20,92
A2	27,0	3,27	12,11	25,0	4,99	19,96	18,0	3,54	19,66
B1	38,0	6,12	16,11	35,0	7,35	21,0	24,0	5,50	22,92
B2	41,0	7,80	19,03	40,0	10,90	27,25	26,0	5,01	19,26

Podzólico Vermelho-Amarelo, var. Laras (Perfil T. 2838 a T. 2842)

A1	12,4	0,50	4,03	10,0	1,81	18,1	10,0	0,80	8,00
A2	12,4	2,32	19,19	10,0	2,04	20,4	10,0	0,30	8,00
B1	36,0	3,32	9,22	34,5	4,67	13,53	30,0	2,49	8,31
B21	36,5	4,04	11,06	36,0	4,99	13,86	28,0	3,01	10,75
B22	36,5	3,89	10,65	36,0	5,18	14,38	27,0	3,14	11,62

Podzólico Vermelho-Amarelo, var. Piracicaba (T. 2875 a T. 2879)

Ap	155,0	7,81	5,04	140,0	7,13	5,22	135,0	7,60	6,62
A2	169,8	7,71	4,54	132,0	8,68	6,58	130,0	9,87	7,59
B21	224,1	9,91	4,42	170,0	9,52	5,60	165,0	16,62	10,07
B22	219,9	10,54	4,79	175,0	9,96	5,69	190,0	13,17	6,93
B3	191,3	9,96	5,21	180,0	13,05	7,25	193,0	12,03	6,33

As equações de regressão estimadas e os coeficientes de correlação para água higroscópica e superfície específica nos diversos tratamentos foram os seguintes:

1 — *Solos latossólicos*

a) solo original	$Y(Hy) = 0,16 X(St) - 1,91$	$r = 0,78^{**}$
b) solo sem mat. org.	$Y = 0,19 X + 3,58$	$r = 0,56^{**}$
c) solo sem ferro e sem mat. org.	$Y = 0,20 X + 0,38$	$r = 0,68^{**}$

2 — *Solos podzólicos*

a) solo original	$Y = 0,04 X + 2,62$	$r = 0,82^{**}$
b) solo sem mat. org.	$Y = 0,30 X + 0,98$	$r = 0,58^{**}$
c) solo sem ferro e sem mat. org.	$Y = 0,06 X + 2,27$	$r = 0,87^{**}$

Nas figuras 1 e 2 são apresentados os gráficos das linhas de regressão e os respectivos coeficientes de correlação.

Estudando a correlação entre superfície específica e água retida a altas tensões, Mortland (18) e Marel (16) encontraram altos coeficientes de correlação, vindo os resultados obtidos pelos autores corroborar essas observações.

Morin e Jacobs (17) e Grohmann (9) também encontraram boas correlações para superfície específica e água retida a 15 atmosferas. Os primeiros afirmam que, quando a matéria orgânica foi destruída nas amostras estudadas, o coeficiente de correlação foi menor, e que está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho.

Pela análise dos resultados dos quadros 4 e 5, pode-se notar que existe uma tendência generalizada de aumentar a espessura da camada e o teor de água, relativamente ao solo original, quando se destrói a matéria orgânica.

Após a eliminação de ferro, tanto a espessura como o teor de água diminuem novamente, contudo, na maioria das vezes, sem atingir os valores alcançados pelo solo original. Uma provável explicação desse fato seria que a matéria orgânica estaria blo-

queando posições de troca da argila, segundo Segalen (21), posições estas que, com a eliminação daquele constituinte, ficariam acessíveis à água. Por outro lado, a matéria orgânica poderia estar complexando parte dos óxidos de ferro "ativos", segundo Bremner (4), diminuindo assim a atividade desses óxidos com relação à adsorção superficial da água.

Com a eliminação do material orgânico, a superfície dos óxidos de ferro que estaria bloqueada devido à complexação ficaria exposta para adsorver moléculas de água, aumentando assim o seu teor e sua espessura. Tal idéia está de acordo com Jurinak (12) que, estudando o comportamento da água na superfície da hematita (Fe_2O_3), quando foi tratada com diferentes ânions, não constatou efeito destes na adsorção física da água, concluindo que os óxidos de ferro são grandes responsáveis pela total capacidade de adsorção de água pelo solo e que essa atividade é função do número de hidroxilas na superfície do colóide.

Com a posterior eliminação do ferro, novas posições de troca na argila devem surgir, ficando assim um maior número delas disponíveis à água, mas, por outro lado, a parte dos óxidos de ferro "ativos", que estariam adsorvendo água, também seria eliminada, resultando, conseqüentemente, numa diminuição do teor de água adsorvida pelo material isento de ferro.

Pelo exame dos dados do quadro 4, pode-se notar que o comportamento do Latossolo Vermelho-Escuro orto com relação ao teor e à espessura da camada de água é diferente daqueles apresentados pelos outros perfis. Isto pode sugerir que a maioria dos óxidos de ferro "ativos", mais que propriamente retendo água, estejam bloqueando posições da superfície, onde a água seria retida.

Isto poderia indicar que, segundo opinião de Fripiat e colaboradores (7, 8), os produtos ferruginosos nesses solos instalaram-se regularmente nas superfícies *a* e *b* dos minerais da caulinita sob forma de pseudo-hexágonos empilhados segundo o eixo *c*. A superfície específica aumenta até um teor de 12% em óxidos de ferro, no material estudado por Fripiat; além desse valor formam-se concreções de óxidos de ferro puro, compactos, que não adsorvem água. Nos outros perfis de latossolos estudados,

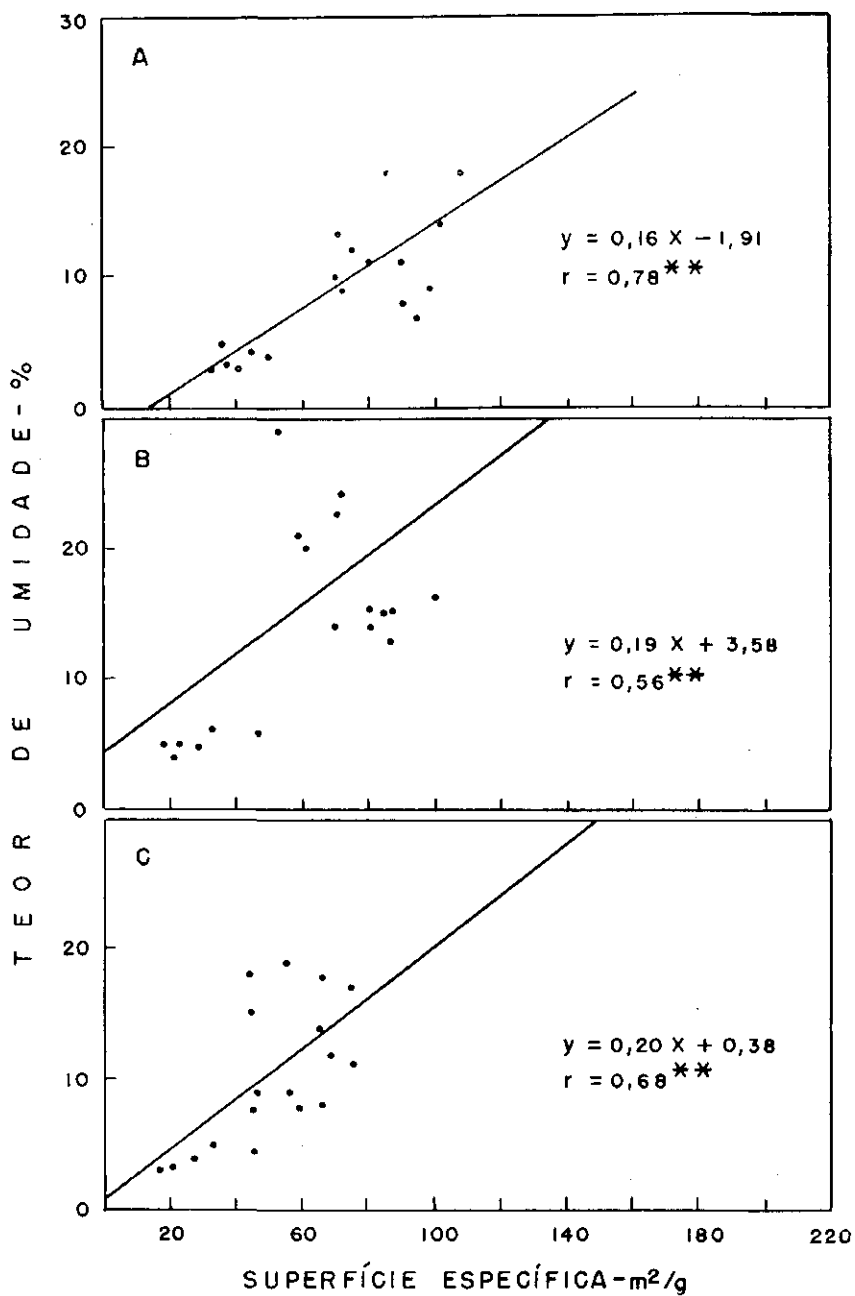


FIGURA 1. — Relação entre a superfície específica e a retenção de água pelos Latossolos: A — solo original; B — solo sem matéria orgânica; C — solo sem ferro e sem matéria orgânica.

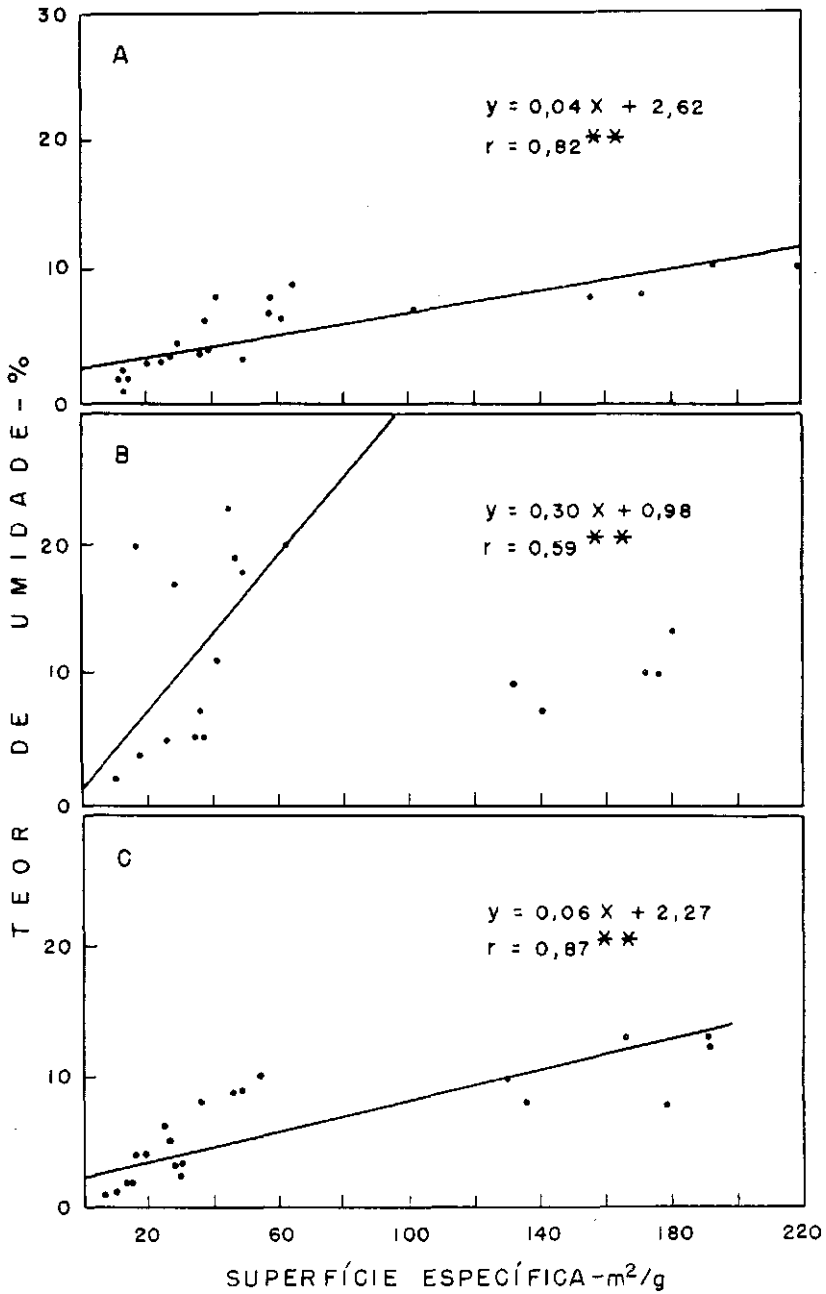


FIGURA 2. . . Relação entre a superfície específica e a retenção de água pelos solos Podzólicos: A — solo original; B — solo sem matéria orgânica; C — solo sem ferro e sem matéria orgânica.

os dados sugerem que os produtos ferruginosos formam agregados desordenados, irregulares e porosos, e que as superfícies adsorventes são grandemente aumentadas devido a esses óxidos de ferro com tal tipo de estrutura. Ainda com relação ao Latossolo Vermelho-Escuro orto, a discrepância mostrada por esse solo poderia ser explicada pela presença de vermiculita no perfil, como pode ser visto no quadro 3. Os óxidos estariam bloqueando parte da superfície da vermiculita, prejudicando a adsorção de água, e quando livre daquele material exporia maior superfície, que ficaria disponível à adsorção.

O aumento na retenção de água provocada com a eliminação dos óxidos de ferro do Latossolo Vermelho-Escuro orto corrobora a opinião de Ashkar, Bodman e Preeble (3), e, por outro lado, a diminuição na retenção de água nos outros perfis latossólicos corrobora as opiniões de Preeble e Stirk (19) e Kun Huang e Tsen Tuo (14), que indicam possivelmente que as opiniões desses autores não se contradizem, mas talvez tenham trabalhado com materiais cujos óxidos de ferro apresentem grau de cristalinidade diferente e, como consequência, diferentes propriedades de superfície (22).

Os dados obtidos para os solos Podzólico Vermelho-Amarelo var. Piracicaba, como pode ser visto no quadro 5, apresentam comportamento diferente dos demais solos podzólicos. Esse comportamento diferente possivelmente esteja ligado à presença, nesse perfil, de minerais de argila 2:1 com grade expansiva, como indica o quadro 3.

Observando os resultados obtidos verifica-se que a presença do óxido de ferro diminui o teor e a espessura da camada de água, observação que está de acordo com Lutz (15), que estudou algumas modificações nas propriedades de suspensões de bentonita provocadas pelo ferro. As pequenas diferenças no teor e na espessura da camada de água nesse perfil, conforme o tratamento, possivelmente sejam devidas à presença de montmorilonita, que, por apresentar superfície bastante elevada, tenha diluído os vários efeitos.

4 — CONCLUSÕES

1) Correlação elevada foi obtida quando se relacionaram a superfície e a água higroscópica, nos vários tratamentos a que foram submetidas as amostras do solo.

2) O coeficiente de correlação entre superfície específica e água higroscópica das amostras sem matéria orgânica é menor que o coeficiente de correlação do solo original.

3) A espessura da camada de água e o teor de água higroscópica são maiores, relativamente ao solo original, quando se destrói a matéria orgânica.

4) Após a eliminação dos óxidos de ferro livres, tanto a espessura como o teor de água higroscópica do solo diminuem.

5) O grau de cristalinidade dos óxidos de ferro possivelmente influa nos fenômenos de adsorção, e em particular da água.

INFLUENCE OF FREE IRON OXIDES AND ORGANIC MATTER ON WATER RETENTION BY SOIL

SUMMARY

Good correlations between specific surface area and hygroscopic water were found for original soil, soil without organic matter and soil without organic matter and iron oxides.

Free iron oxides, in a general way, increased water retention while organic matter decreased it.

LITERATURA CITADA

1. AOMINE, S. & OTSUDA, H. Surface of soil allophanic clays. In: Trans. 9th Inter. Congr. Soil Sci., 1960. v.1. p.731-737.
2. ASHKAR, M. A.; BODMAN, G. B. & PETERS, O. B. Sodium hyposulfite soluble iron oxide and water retention by soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 20:352-356, 1956.
3. BANIN, A. & AMIEL, A. A correlative study of the chemical and physical properties of a group of natural soils of Israel. Geoderma 3:185-198, 1970.

4. BREMNER, J. M.; HEINTZE, S. G.; MANN, P. J. G. & LEES, H. Metallo-organic complexes in soil. *Nature* 158:790-791, 1946.
5. CARTER, D. L.; HELLMAN, M. D. & GONZALEZ, G. L. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100:356-360, 1965.
6. DHOORE, T. D.; FRIPIAT, J. J. & GASTUCHE, M. C. Les argiles tropicales et leur oxyde de fer de recouvrement. In: C. R. 2.º Conf. Intern. Sci. Sol, 1954. p.257.
7. FRIPIAT, J. J. & GASTUCHE, M. C. Quelques caractéristiques thermiques des complexes synthétiques kaolinite-oxydes de fer trivalent. *Bull. Acad. Sc. Roy. Belgique* 34:890-891, 1952.
8. ——— & ———. Etude physico-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent. Bruxelles, INEAC, 1960. 60p. (Publ. 54)
9. GROHMANN, F. A superfície específica e sua correlação com propriedades físicas e físico-químicas do solo. Campinas, 1970. 52fls. (Tese de doutoramento apresentada à Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz», USP)
10. HELLMAN, 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.
11. JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Advanced course. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. Soils. 1956. 991p.
12. JURINAK, J. J. Surface chemistry of hematite: Anion penetration effect on water adsorption. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 30:559-563, 1966.
13. KEEN, B. A. & COULTS, J. R. H. «Single value» soil properties: a study of the significance of certain soil constants. *J. agric. Sci.* 18:740-765, 1928.
14. KUN-HUANG, H. & TSEN-TUO, C. Certain physico-chemical properties of the Pinchen clay and the function of its iron oxides and organic matter. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 23:270-273, 1959.
15. LUTZ, J. F. The effect of iron on some physical-chemical properties of bentonite suspensions. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 1:291-297, 1938.
16. MAREL, H. W. van der. Cation exchange, specific surface and adsorbed water molecules. *Z. Pfl-Ernähr. Düng. Bodenk.* 114:161-175, 1966.
17. MORIN, R. E. & JACOBS, H. S. Surface area determination of soils by adsorption of ethylene glycol vapor. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28: 190-194, 1964.
18. MORTLAND, M. M. Specific surface and its relationships to some physical and chemical properties of soils. *Soil Sci.* 78:343-347, 1954.
19. PREEBLE, R. E. & STIRK, G. B. Effect of iron oxide on range of available water in soils. *Soil Sci.* 88:213-217, 1959.
20. ROBINSON, G. W. Los suelos. Barcelona, Ediciones Omega, 1960 515p.
21. SEGALLEN, P. Le fer dans les sols. Paris, ORSTON, 1964. 150p.
22. SUMNER, M. E. & DAVIDTZ, J. C. Positive and negative charges in some Natal soils. *S. Afr. J. agric. Sci.* 8:1045-1050, 1965.