

# BRAGANTIA

*Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas*  
INSTITUTO AGRONÔMICO

Vol. 2

Campinas, Outubro de 1942

N.º 10

## A "FRAÇÃO ARGILA" DOS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO E SEU ESTUDO ROENTGENOGRÁFICO(\*)

J. E. de Paiva Neto

### INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais remotos, o termo argila vem sendo empregado pelo homem para denominar, de modo geral, o barro plástico que serviu para seus trabalhos de cerâmica.

A cerâmica foi uma das artes mais perfeitas e seguida pelas velhas civilizações, tais como: a chinesa, a dos Incas, etc.

Posteriormente, o geólogo e o mineralogista se viram na obrigação e necessidade de classificar essa parte fina (argila) — produto de decomposição das rochas pelos agentes atmosféricos.

O problema foi assim estudado e discutido, exclusivamente sob o ponto de vista do geólogo e mineralogista. Mais além, foi necessária a intervenção do químico com sua ciência, pois a composição química desse material podia esclarecer alguns pontos desejados, até então obscuros. Nesta altura, a nossa argila (barro plástico) tinha sido admitida, química e mineralogicamente, como sendo um ou vários minerais que se enquadravam na série dos silicatos hidratados de alumínio. Para os estudos de até então, o problema estava relativamente resolvido.

Parou a questão nesse ponto, até que surgiu o célebre Lawe, com as suas pesquisas sobre a difração dos raios X e a grande possibilidade de serem pesquisadas as redes cristalinas dos minerais. Em continuação a estes estudos, seguiram os trabalhos de Bragg (16) e de seus colabora-

---

(\*) Trabalho a ser apresentado no 2.º Congresso Brasileiro de Química a realizar-se em Curitiba, de 26 a 31 de janeiro de 1943.

dores, os quais proporcionaram ao mundo científico a faculdade de conhecer, por aquele método de difração, as redes cristalinas até dos silicatos mais complexos, tais como: as micas e outros. Isso tudo foi de elevado valor para a identificação e classificação precisa dos vários minerais que entram na composição da "argila".

Viu-se, assim, que a composição desse material podia ser a mais variada imaginável, tanto na percentagem como na espécie dos seus constituintes; estes podem ser, além dos verdadeiros silicatos hidratados de alumínio, óxidos mais ou menos hidratados de alumínio, ferro, silício, etc.

Hoje, para o estudo mais generalizado da fração argila, devemos ainda entrar em combinação com as teorias e as concepções modernas sobre o estado coloidal da matéria.

Somente baseado nesse notável conjunto de pesquisas físico-químicas, é que o pedólogo pode admitir e estabelecer uma nova concepção para a "fração argila". Esta concepção tinha como base as dimensões dos diâmetros médios das partículas. Naturalmente, apareceram vários experimentadores, os quais opinavam diferentemente para estabelecer as dimensões desses diâmetros médios máximos das partículas, que ainda pudessem ser consideradas como possuidoras das principais propriedades características do estado coloidal. As dimensões máximas consideradas pela ciência do solo estão compreendidas entre 1 e 10 microns. Em nossa análise mecânica, a fração argila tem, como diâmetro médio máximo, dois microns. Na escala de Schone, a fração argila é aquela que possui os diâmetros médios máximos de 10 microns; na escala de "Bureau of soil" dos Estados Unidos da América do Norte, essa dimensão máxima é de cinco microns; na de Kopecky, de 10 e, na de Atterberg, usada por nós, é de dois, como já dissemos.

Para maiores esclarecimentos sobre dimensões de partículas e agregados no mundo dos colóides, aconselhamos consultar (1, 2, 3, 4 e 5).

Segundo essa concepção, a matéria em alto grau de dispersão apresenta um elevado número de propriedades comuns. Em nossos estudos consideramos não somente a percentagem dessa fração (partículas menores do que dois microns), mas também a estrutura e composição químicas dos seus vários constituintes.

O quadro a seguir nos dá idéia dos tipos de micelas ou partículas mais comuns encontradas nos solos em geral. Parte desse quadro foi obtida do trabalho de Hauser (6).

	Grupo			Tipo de rede cristalina									
COMPLEXO ARGILA-HUMUS	óxidos	{ de Fe ; Al ; Mn ;	}	amorfos e									
	hidratados				{ Si ; Ti, etc.	}	cristalinos						
	caolim	{ caolinita	}	cristalinos	{ caolinita								
		{ dicrita				}	}	{ dicrita					
		{ nacrita							}	}	{ nacrita		
		{ haloisita										}	}
		{ hidro-hloisita	}	}	{ hidro-haloisita								
	montmorillonita	{ pirofilita				}	cristalinos	{ montmorillonita					
	{ talco	}							}	{ montmorillonita			
	{ montmorillonita										}	}	{ montmorillonita
	{ nontronita		}	}	{ montmorillonita								
	{ beidelita												
	{ saponita					}	}	{ montmorillonita					
hidro-mica — illita		}							cristalinos	{ illita			
mica — moscovita											}	cristalinos	{ mica
SiO <sub>2</sub> (quarzo)			cristalinos	{ quarzo									
matéria	}			cristalina e									
orgânica						amorfa							

Assim, todos os fenômenos físicos e químicos originados no complexo argila só podem ser estudados e esclarecidos pela integração dos três fatores seguintes: 1.º, o estado de dispersão da matéria; 2.º, a composição química e 3.º, a estrutura física da rede espacial.

É no mundo dos menores do que dois microns que a superfície específica se vai mostrando cada vez mais ativa e possante.

Essa mesma atividade está também em estreita correlação com a estrutura física e química da micela.

A impermeabilidade, a plasticidade e a coesão do solo; a absorção dos íons pelas radículas das plantas; o equilíbrio água no solo; a retenção de cátions; a maior ou menor contração do solo; a maior ou menor comprensibilidade; todos esses fenômenos estão estreitamente relacionados com os três fatores acima citados, ou seja, o grau

de dispersão da matéria, a estrutura física e a estrutura química. Do exposto se depreende que, para o estudo do solo sob o ponto de vista agro-geológico é também básica a questão da "fração argila".

Com o intuito de contribuir para a consecução desse objetivo, vamos expor as seguintes preliminares. Nesse estudo não nos vamos perder em pormenores sobre divisões e sub-divisões de tipos de solo; tão somente traçaremos considerações sobre os grandes tipos, a saber: os Massapés e Salmourões, provenientes da formação geológica arqueana; o Glacial, que pode variar do argiloso ao arenoso; o Corumbataí, sobre a formação do mesmo nome e que, em geral, é argiloso; o Botucatú (Lava), terra roxa legítima e os arenosos procedentes do arenito sobre a mesma formação; o Baurú inferior e superior sobre o arenito Cretáceo Baurú. O material escolhido para a execução deste trabalho proveio de uma série de 500 perfís de solo e mais de 1000 amostras superficiais, tomadas em todo o Estado de São Paulo. Deu-se sempre preferência a amostras, as mais típicas possíveis.

Vamos iniciar pela análise mecânica, descrevendo, em primeiro lugar, os métodos empregados para peptizar e dispersar o material e, após estes, discorrer rapidamente sobre o método de análise mecânica natural, finalizando com o método de dosagem das diversas frações da análise mecânica empregado na Secção de Agro-geologia. Isso posto, daremos um gráfico mostrando a percentagem média dessas frações nos solos situados nas diferentes formações geológicas já citadas.

## ANÁLISE MECÂNICA TOTAL

### (Separação da "fração argila" total)

Para proceder à análise mecânica dos vários tipos de solo de nosso Estado, não nos foi possível empregar um método único, o que, todavia, tem sua lógica, porquanto, a origem e a composição desses diferentes tipos são as mais diversas imagináveis. Considerando esse fato, vimos na contingência de elaborar três métodos, os quais daremos a seguir:

#### **1.º Método de análise para terras essencialmente arenosas:**

20 gramas de terra seca ao ar são colocadas em um copo de Boêmia de 600 cc contendo 100 cc de solução a 4% de carbonato de amônio. Leva-se para o banho de areia, onde, de vez em quando, se agita. A terra é triturada contra as paredes do copo, por meio de um bastão de vidro munido de borracha em uma das extremidades.

Deixa-se no banho de areia até não exalar mais cheiro de  $\text{NH}_3$ , e até que todos os conglomerados de argila se tenham desfeito. Isso facilmente se observa quando a terra é triturada com o bastão contra as paredes do vaso, pois não apresenta mais riscos de argila procedentes do destorroamento dos conglomerados.

Nesta altura, são adicionados 5 ME de  $\text{NaOH}$ , permanecendo, então, no banho de areia até expulsar completamente o  $\text{NH}_3$  deslocado pelo  $\text{Na}^+$ . Isto posto, faz-se passar a suspensão assim obtida por uma peneira de 0,2 mm, e, com a ajuda do bastão e água destilada, consegue-se facilmente a separação. Sobre a peneira ficam partículas maiores do que 0,2 mm até 2 mm (fração areia grossa), passando somente as menores do que 0,2 mm.

Transfere-se para uma proveta de 500 cc, cujo volume é completado com água destilada e agita-se. Após 4 horas de repouso, retira-se com o auxílio de uma pipeta, a 5 cm abaixo do nível da suspensão, 10 cc da mesma, que são colocados em uma cápsula tarada, pronta para seguir para a estufa a  $110^\circ \text{C}$ . Esta é pesada até obter constância de peso, procurando-se, então, encontrar o peso  $x$  gr. Sendo  $y$  gr = número de ME de  $\text{NaOH}$  ( $y$  0,004) usado e  $w$  a umidade higroscópica da terra, obtem-se para cálculo da fração argila por 100 gr de terra seca a  $110^\circ$ , pela fórmula seguinte :

$$\text{argila } \% = 250 (x - 0,004y \text{ gr}) \cdot \frac{100}{100-w}$$

A fração areia grossa também segue para a estufa a  $110^\circ$  e assim obteremos o peso  $z$

$$\text{areia grossa } \% = 5 z \cdot \frac{100}{100-w}$$

A terceira fração, que, na verdade, nos representa a soma de areia fina + limo, é obtida pela diferença seguinte: areia fina + limo %

$$= \left[ 100 - \left[ 5 z + 250 (x \text{ gr} - 0,004 \text{ gr } y) \right] \right] \cdot \frac{100}{100-w}$$

Assim foram obtidos os números que integram as nossas tabelas e gráficos de análise mecânica.

## **2.º Método de análise mecânica para terras essencialmente argilosas, excetuando-se as terras roxas, em geral :**

Para proceder à análise mecânica deste segundo grupo, obedece-se à mesma marcha seguida para as arenosas, com a diferença de haver necessidade de se usar, geralmente, maior quantidade de solução de carbonato de amônio, e também um número maior de miliequivalentes de NaOH; em alguns casos 10 e mesmo mais.

## **3.º Método de análise para as terras roxas, em geral :**

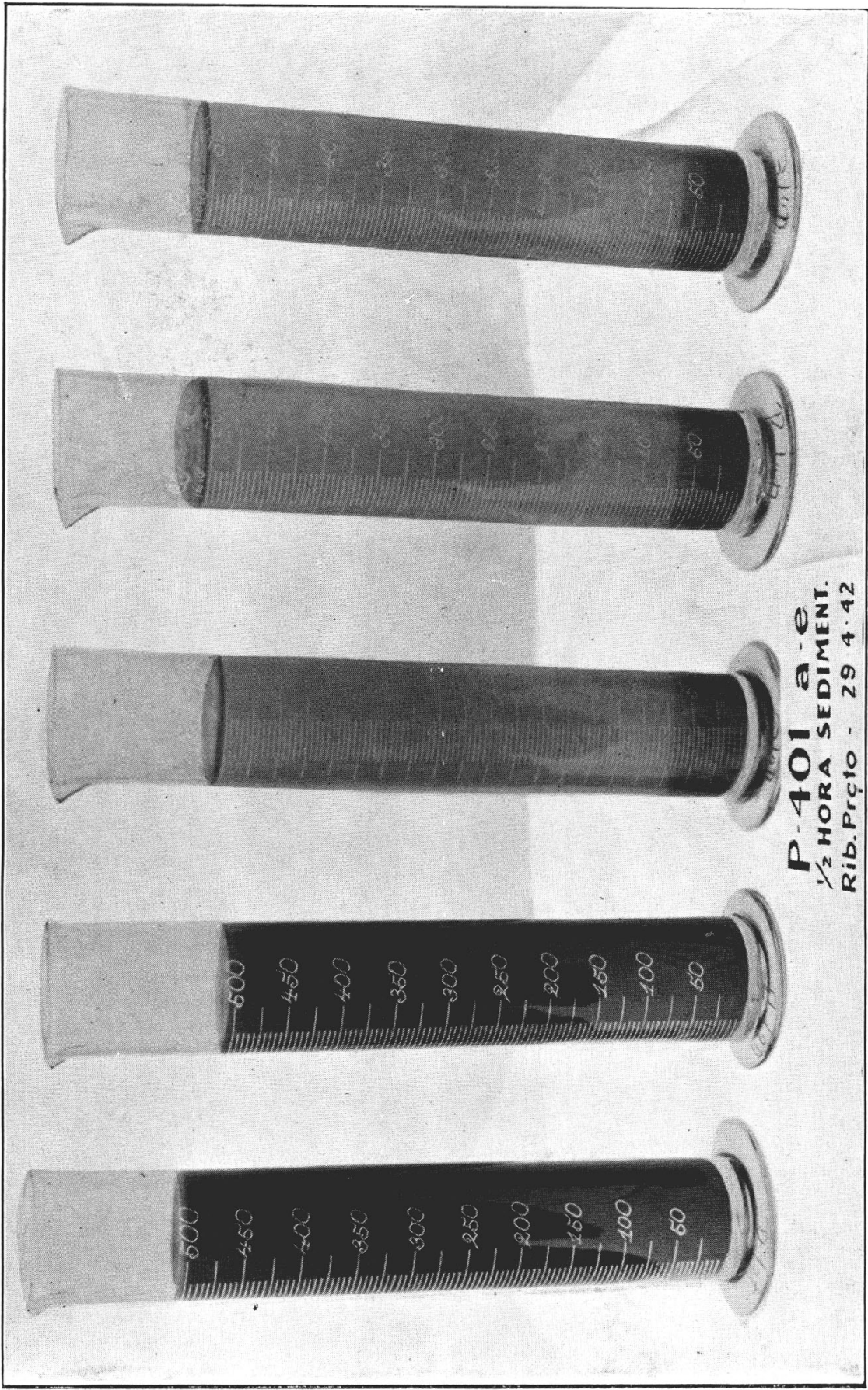
Tratando-se desse tipo de solo, geralmente se torna necessário duplicar ou mesmo triplicar a quantidade de solução de carbonato de amônio.

Os miliequivalentes de NaOH não devem, de ordinário, ultrapassar de cinco, pois as suspensões desse tipo de solo são extremamente sensíveis aos iônios OH—. Neste ponto, o material é levado a uma cápsula de porcelana de mais ou menos 15 cm de diâmetro, antes de ser passado pela peneira de 0,2 mm. Na cápsula, a suspensão sofre um destorroamento mecânico, porém delicado, contra as paredes da mesma, com a ajuda de uma mão de gral, revestida com borracha bem mole. Esse processo é necessário para finalizar a peptização ou defloculação dos conglomerados (pseudo areia), que em geral são fortemente cimentados pelas partes superfíneas, constituídas essencialmente de hidróxidos de ferro e alumínio. Ao tentar-se conseguir essa peptização total, unicamente com auxílio de carbonato de amônio, dispense-se muito tempo. No restante, a técnica é idêntica à dos métodos anteriores.

### **ANÁLISE MECÂNICA NATURAL**

#### **(Separação da "fração argila" que se encontra naturalmente peptizada no solo)**

Representa grande interesse prático e teórico, a dosagem da argila que se encontra no meio edáfico no estado natural de suspensão, ou facilmente peptizável só com emprego de água destilada. Vários são os fenômenos de magna importância, estreitamente relacionados com a maior ou menor rapidez do percurso e de flocculação das micelas de argila no solo. Como exemplo interessante citamos a presença de um horizonte iluvial fortemente adensado, em muitos tipos de nossos solos, devido ao acúmulo de partículas finas ou argila, as quais o tornam imper-



P-401 a-e  
1/2 HORA SEDIMENT.  
Rib. Prçto - 29 4. 42

Fig. 1

meavel à água e às raízes das plantas. Estes horizontes comumente podem ser localizados em profundidades que variam de 20 a 70 cm se o solo for relativamente argiloso; a sua espessura oscila entre poucos centímetros e um número superior a 20 cm. Quando situados próximo à superfície, e sendo de espessura reduzida, podem facilmente ser removidos com auxílio de um sub-solador. Esse processo, às vezes, representa importância de caráter vital para as plantas, pois não só lhes faculta um aprofundamento maior das raízes como também coloca à disposição das mesmas maior quantidade de água, em virtude de absorver maior volume desse líquido, procedente das chuvas. Por outro lado, diminui o volume das enxurradas, auxiliando assim a conservação da fertilidade do solo. Todos esses fenômenos são consequência da maior ou menor rapidez no arrastamento e floculação das micelas contidas no perfil do solo. A quantidade de argila naturalmente em suspensão no solo é muito variável. Em alguns casos chega a ser igual a zero, enquanto que em outros pode atingir um número relativamente elevado. De ordinário, não se encontram, no primeiro horizonte do solo, valores nulos, isto é, iguais a zero; todavia, são comuns em horizontes situados mais abaixo.

O fenômeno (floculação completa) não escolhe tipo de solo. Pode apresentar-se em qualquer um, não obstante existirem tipos preferenciais, como, por exemplo, os horizontes dos perfis da terra roxa legítima, situados, de ordinário, a 60 cm abaixo da superfície. A figura 1 mostra a floculação completa da argila, nos horizontes **c**, **d** e **e** do perfil 401 a-e, após meia hora de repouso. Esse perfil foi tomado em Ribeirão-Preto, Fazenda Experimental São José, numa altitude de 687 metros.

A relação percentual existente entre a argila total e a natural representa um fator importante, do qual nos servimos para determinar os índices relativos à resistência contra a erosão.

É óbvio que, quanto mais resistentes os agregados do solo, tanto menos argila dispersa possui e tanto menor o arrastamento das partículas finas. Outra circunstância, que põe em evidência a maior ou menor possibilidade da dispersão dos agregados, é o fato de ser preciso o emprego de diferentes métodos para a sua peptização na análise mecânica total. Ficou patente, pelos métodos descritos acima, que, em certas ocasiões, se torna necessário recorrer ao destorroamento mecânico, embora leve. A análise mecânica natural obedece a um único método, o qual descrevemos a seguir:



Em um vaso de Boêmia de 600 cc tomam-se 20 gr de solo seco ao ar. Adicionam-se, aproximadamente, 100 cc de água destilada; agita-se o copo levemente e deixa-se em repouso por 24 horas. A seguir, passa-se a suspensão por uma peneira de 0,2 mm e, com auxílio de um bastão de vidro, munido de borracha numa das extremidades e água destilada, lava-se até que o líquido comece a passar praticamente cristalino. No mais, procede-se de forma idêntica à descrita para a análise mecânica total.

O gráfico n.º 1 apresenta os valores médios, obtidos na análise mecânica total, dos grandes tipos de solo do Estado. Esses valores são calculados por 100 gr de solo seco a 110° C. A escala granulométrica adotada é a de Atterberg.

Pelo estudo desse gráfico, obtemos um conceito exato da variação da composição mecânica dos nossos grandes tipos de solo.

Neste trabalho vamos vistoriar, quase que exclusivamente, a fração menor do que dois microns (fração argila); a fração maior, ou esqueleto propriamente dito, deixamos de lado; a sua função, como parte ativa do solo, pouco importa no momento.

### A FRAÇÃO ARGILA DO SOLO

Hoje-em-dia, estuda-se com intensidade crescente essa fração do solo, seja sob o ponto de vista estático ou de fundações; sob o ponto de vista rodoviário ou da agro-geologia; ou ainda sob o ponto de vista cerâmico ou para estudo dos fenômenos coloidais em geral.

Conquanto o nosso problema a resolver tenha caráter essencialmente agro-geológico, é notório que o estudo das propriedades gerais da fração argila pode servir, em comum, para todas as questões citadas. Já descrevemos a separação da fração argila; vamos, em seguida, estudá-la quimicamente.

Nas pesquisas científicas do solo, essa fração é também chamada "*complexo coloidal do solo*". Os métodos químicos empregados para o estudo do complexo podem ser divididos da seguinte forma: 1.º, método químico para o estudo da composição química total do complexo; 2.º, método químico para a destruição integral ou parcial do mesmo; 3.º, método químico (ou melhor físico-químico) para o estudo da estrutura externa da micela ou camada de Helmholtz, sede dos fenômenos de troca do complexo sortivo; e, 4.º, método de fixação de iônios na camada dupla de Helmholtz.

# SECÇÃO DE AGRO - GEOLOGIA

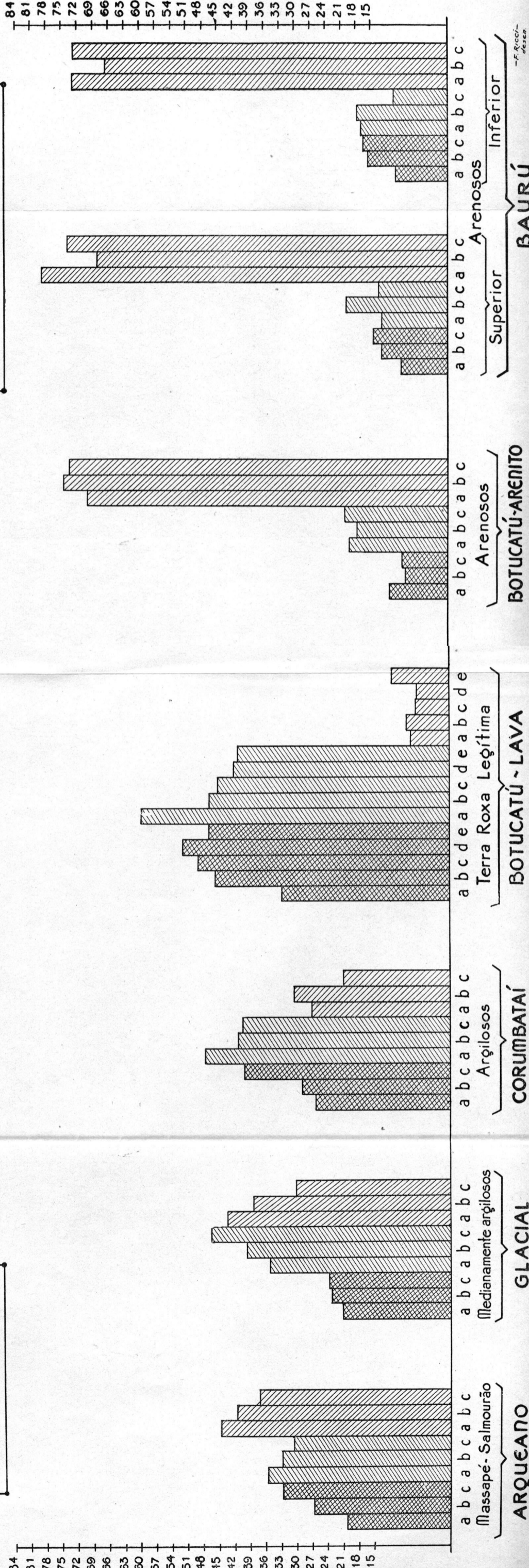
## Análise mecânica total por 100 gr de solo seco a 110°C

**LEGENDA.**

-  Argila
-  Areia fina e Lino
-  Areia grossa

**Profundidade dos horizontes:**

- a - 0 - 40 cm
- b - 40 - 80 cm
- c - 80 - 150 "
- d - 150 - 250 "
- e - 250 - 350 cm



## 1.º Método químico usado para a destruição total do complexo argila :

**Ataque do solo** — (Neste ataque são destruídos os silicatos hidratados de alumínio, óxidos hidratados de ferro, alumínio e manganês, magnetita e ilmenita).

Em uma cápsula pequena de porcelana, coloca-se 1 gr de terra fina, de amostra previamente bem misturada e o mais homogênea possível. Juntam-se 5 cc de ácido sulfúrico concentrado e leva-se ao banho de areia bem quente. O ácido sulfúrico ataca e desorganiza todo o complexo de argila, produzindo densas fumaças brancas (de  $\text{SO}_3$ ). Quando o material atacado estiver aparentemente seco, mas produzindo ainda fumaças, retira-se do banho e, depois de frio, juntam-se 3 cc de água oxigenada (100 a 130 volumes). Leva-se novamente ao banho de areia, agora com fogo brando, até que a violenta reação de oxigênio se produza, oxidando e destruindo toda a matéria orgânica. Aumenta-se o fogo do banho de areia, aquecendo-se fortemente, até que não haja mais desprendimento de fumaças brancas. Retira-se do banho e juntam-se, mais uma vez, 3 cc de água oxigenada, repetindo-se a operação anterior, até secura completa da preparação. Depois de retirado do banho e resfriado, juntam-se 10 cc de ácido clorídrico concentrado e leva-se de novo ao banho de areia, desta vez, porém, com fogo ainda mais brando, conservando-se deste modo até a secura completa. Esta última operação pode ser feita em banho-maria. Depois de completamente seco, juntam-se à cápsula 30 cc de solução de HCl a 10% e aquece-se em bico de gás até a fervura; apaga-se o bico, logo que esteja fervendo por alguns instantes. Em seguida, passa-se por um filtro livre de cinzas (isento de sílica), recolhendo-se o filtrado em um balão calibrado de 200 cc; lava-se muito bem a cápsula e recolhem-se as águas de lavagem sobre o filtro. Lava-se também o filtro até que o líquido de lavagem não apresente mais reação ácida. Completa-se o volume com água destilada, e este soluto servirá para a determinação do ferro, alumínio e titânio. O papel de filtro com o resíduo são transferidos depois para um copo de vidro neutro (Pyrex ou Schott, etc.) de 100 cc mais ou menos. Esta parte vai servir para a determinação da sílica.

1 — **Determinação do ferro** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — Tomam-se 50 cc dos 200 cc do filtrado e colocam-se em um copo de 300 cc mais ou menos; adicionam-se 5 cc de HCl concentrado e ferve-se sobre bico de Bunsen. Assim que esteja fervendo, tira-se do fogo e imediatamente se junta, gota a gota, uma solução de cloreto estanhoso a 5% em solução de HCl

a 100%, até que a coloração amarela do cloreto férrico desapareça; juntam-se ainda mais 1 ou 2 gotas da solução. Resfria-se ligeiramente e juntam-se 4 cc de uma solução saturada de bicloreto de mercúrio. Aparecerá logo um precipitado branco de cloreto mercurioso, devido ao pequeno excesso de cloreto estanhoso. Se em vez de precipitado branco se formar um precipitado escuro é porque o excesso de cloreto estanhoso foi muito grande e, nesse caso, deve-se abandonar a análise e recomeçar com nova solução. Depois dessa operação junta-se água destilada até um volume de 100 a 120 cc e adicionam-se 3 cc de solução de ácido fosfórico (partes iguais de solução saturada de ácido fosfórico e água). Titula-se a frio com bicromato de potássio decinormal, usando-se como indicador 6 gotas de solução 1% de difenilamina em ácido sulfúrico concentrado.

**Cálculo** — Usando-se todas as quantidades indicadas no método, os centímetros cúbicos gastos de bicromato de potássio menos 0,1 cc multiplicado por 3,2 dão exatamente gramas de  $Fe_2O_3$  por 100 gramas de terra. É necessário descontar-se 0,1 cc dos centímetros cúbicos de bicromato, uma vez que 6 gotas do indicador necessitam de 0,1 cc de bicromato para sua própria oxidação.

2 — **Determinação do alumínio** ( $Al_2O_3$ ) — Dos 200 cc do filtrado, tomam-se 100 cc e colocam-se em um balão de 150 cc juntamente com 10 cc de solução de NaOH 5N e leva-se ao fogo, fervendo-se durante 2 a 3 minutos. Retira-se do fogo, resfria-se completamente, faz-se o volume e filtra-se. Do filtrado, tomam-se 50 cc e colocam-se em um copo de 300 cc mais ou menos, com 1 cc de solução de bromotimol azul a 0,04% e junta-se aos poucos HCl 2,5N até a mudança da coloração azul para amarelo. Em seguida junta-se, gota a gota, uma solução N/10 de NaOH, até que a coloração se torne francamente azul, notando-se ainda a formação de um precipitado branco de hidróxido de alumínio. Junta-se então uma *quantidade conhecida* de solução titulada de HCl N/10, suficiente para dissolver completamente o precipitado de hidróxido de alumínio. A coloração torna-se de novo amarela. Juntam-se agora 20 cc de solução saturada de oxalato de sódio. Junta-se mais 1 cc de solução de bromotimol azul e titula-se com solução titulada de NaOH N/10, até coloração francamente azul.

**Cálculo** — Os centímetros cúbicos adicionados de HCl N/10 menos os centímetros cúbicos gastos de NaOH N/10, multiplicados por 1,02, nos darão gramas de  $Al_2O_3$  por 100 gr de terra.

3 — **Determinação do titânio** ( $\text{TiO}_2$ ) — Tomam-se os 50 cc restantes dos 200 cc do filtrado e colocam-se em um balão de Kjeldahl de 300 cc, juntamente com 5 cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado; a evaporação é feita até que apareçam fumaças brancas de anídrido sulfúrico e continua-se o aquecimento ainda por mais alguns minutos, findo os quais, retira-se o balão do fogo e deixa-se esfriar. Depois de frio, juntam-se com cautela, mais ou menos, 50 cc de água. Aquece-se novamente, até que desapareça a turvação, ficando o líquido completamente transparente. Transvasa-se depois para um balão calibrado de 100 cc, lavando-se o Kjeldahl e juntam-se ao balão as águas de lavagens.

Refria-se completamente e junta-se 1 cc de água oxigenada a 100 v, completando-se depois o volume e agitando-se fortemente. A cor amarela, mais ou menos avermelhada do ácido pertitânico, aparece, permanecendo fixa por muito tempo. Procede-se, por fim, à colorimetragem, usando-se sempre padrões feitos nas mesmas condições, isto é, seguindo toda a marcha da operação.

Para colorimetrar usamos o colorímetro fotoelétrico de Hellige com filtro azul e cubeta de 40 mm de espessura.

4 — **Determinação da sílica** ( $\text{SiO}_2$ ) — Ao copo onde foi colocado o papel de filtro com o resíduo da filtração do ataque são adicionados 50 cc de solução de carbonato de sódio a 5% e 5 cc de solução normal de NaOH. Leva-se depois ao fogo brando, regulado justamente para o ponto de fervura e deixa-se ferver por espaço de duas horas. Junta-se de quando em quando um pouco de água destilada, para manter-se o mesmo volume. Findo esse prazo, retira-se do fogo e deixa-se esfriar. Filtra-se depois para um balão calibrado de 250 cc, passando-se por um filtro maior e tendo-se o cuidado de remover o filtro do copo para dentro do outro, para o que se usa uma pequena pinça. Lava-se muito bem o copo e o filtro, recolhendo-se tudo no balão. Depois de lavados os filtros, completa-se o volume e procede-se da seguinte maneira: tomam-se 5 cc do filtrado e colocam-se em um balão calibrado de 100 cc, juntando-se água destilada até mais ou menos 80 cc. Adicionam-se, então, 10 cc do reativo sulfo molíbdico e completa-se o volume. Compara-se a cor, depois de 2 a 3 minutos, com padrões feitos nas mesmas condições. A coloração se mantém inalterada durante 30 minutos depois de sua preparação.

Também aqui usamos, o fotômetro de Hellige. Fazemos uma série de padrões e, com os micro-amperes encontrados no galvanômetro, construímos sobre papel milimetrado uma curva padrão, que servirá

para todas as determinações futuras. A determinação dos padrões deve ser feita seguindo-se toda a marcha do método, porque o vasilhame usado, embora de vidro neutro, sempre perde uma certa quantidade de sílica.

O reativo sulfo molíbdico é preparado do seguinte modo: a 600 cc de solução de molibdato de amônio a 10%, juntam-se 150 cc de solução de ácido sulfúrico a 20% e agita-se. Este reativo conserva-se bem por espaço de tempo razoavel.

Entre os nossos perfís mais caraterísticos de cada grande tipo de solo, escolhemos alguns ao acaso, a-fim-de mostrar as oscilações que podem ser encontradas com relação à composição total do complexo. A tabela 1 contem os citados valores.

## **2.º Método químico usado para a destruição parcial do complexo argila-humus :**

Neste segundo método, temos em vista somente a destruição dos óxidos hidratados de ferro, alumínio, manganês, sílica livre, magnetita, ilmenita, etc. Ficam sem sofrer ataque os silicatos hidratados de alumínio.

Leva-se a um banho de areia 1 grama de amostra bem homogênea de terra fina, colocada em uma cápsula de porcelana juntamente com 5 cc de ácido clorídrico concentrado. Após a secagem, retira-se do banho e juntam-se 5 cc de água oxigenada (100 a 130 volumes) e leva-se outra vez ao banho de areia, até secar de novo. Uma nova porção de água oxigenada é juntada do mesmo modo. Essas operações (tratamentos com HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) são repetidas duas ou três vezes ainda, conforme a quantidade de argila que a amostra contem. Por fim, juntam-se 10 cc de ácido clorídrico com fogo brando e depois de seco retira-se do banho; juntam-se 30 cc de solução a 10% de ácido clorídrico e aquece-se em bico de gás até a fervura. Em seguida, passa-se por um filtro livre de cinzas (isento de sílica), recolhendo-se o filtrado em um balão calibrado de 200 cc; lava-se muito bem a cápsula e recolhem-se as águas de lavagem sobre o filtro. Lava-se também o filtro até que o líquido de lavagem não apresente mais reação ácida. Completa-se o volume com água destilada e este soluto servirá para se determinar o ferro e o alumínio. O papel de filtro com o resíduo é transferido para um copo de vidro neutro de 100 cc. Esta parte vai servir para se determinar a sílica.

Determinaram-se o ferro, alumínio e sílica, pelos processos já descritos quando se tratou do ataque com ácido sulfúrico.

### 3.º Método químico (físico-químico) para a determinação da composição da camada de Helmholtz (Determinação de catiônios trocáveis) :

Como exemplo de cada grande tipo de solo, figuram quase todos os perfis já contidos nos quadros da análise química total do complexo.

No estudo dos catiônios trocáveis, usamos, como líquido extrator, as soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  N/1,  $\text{KCl}$  N/1,  $\text{HNO}_3$  N/5 e  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  N/1. A percolação foi a técnica empregada (7). Usamos duas percolações e o valor final da reação foi calculado pela fórmula Vageler (8).

A relação entre solo e líquido sempre foi de 1:10. Para a extração do íonio  $\text{Ca}^{++}$  trocável foi preferida a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  N/1; para a do íonio  $\text{K}^+$  foi usado o  $\text{HNO}_3$  N/5; para a determinação de  $\text{Al}^{+++}$  trocável foi empregada a solução de  $\text{KCl}$  N/1 e para a de  $\text{H}^+$  trocável foi utilizada a solução N/1 de acetato de cálcio. Para melhores esclarecimentos, aconselhamos consultar (5, 9, 10, 11, 12, 13 e 14).

### 4.º Método de fixação do íonio $\text{Ca}^{++}$ no complexo argila-humus :

O método de fixação por nós empregado é o seguinte : em um tubo percolador (7) são colocados 10 gr de solo seco ao ar ; fazem-se passar, percolando, 100 cc da solução N/1 do catiônio a fixar. A fixação consta de  $\text{Ca}^{++}$  em forma de cloreto. A tabela 5 nos mostra a fixação na terra-roxa, em virtude de tratar-se da que se nos apresenta com menores

índices da relação : 
$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$$

A análise química total do complexo argila possibilita o cálculo das relações moleculares entre a sílica e os sesquióxidos. Já com estas relações podemos ter idéia do comportamento físico-químico do complexo argila.

Em geral, a relação  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$ , sendo menor do que 2, o

poder sortivo do complexo é reduzido ; na maior parte dos casos não atinge 10 ME% gr. Quando essa relação é maior do que três, pode alcançar 100 ME, como no caso de certas argilas montmorilloníticas. A tabela 1, ilustra os índices das relações entre  $\text{SiO}_2$  e sesquióxidos. Entretanto, em certos casos, devem eles ser vistos de forma diversa, pois, como se observa pelas análises, são em geral muito pequenos, a ponto de atingir 0,3 na terra-roxa.

A tabela 5 nos mostra que, a-pesar-de esse índice ser tão reduzido (0,3) na terra roxa, o poder sortivo para o íon  $\text{Ca}^{++}$  não é tão insignificante como devia de ser.

Neste caso, afigura-se-nos que, no estado em que os óxidos hidratados de ferro e alumínio se encontram na terra-roxa, possuem certo poder de fixação para com os catiônios.

As tabelas da análise química dão-nos boa idéia da constituição química do complexo; quer seja na análise total, quer na dos íons trocáveis. Nelas encontramos os valores médios, máximos e mínimos. Podemos também analisar por aí a variação dos índices  $\text{SiO}_2$  sobre sesquióxidos dos vários grandes tipos de solo do Estado, a constituição da camada de Helmholtz e o menor ou maior teor deste ou daquele catiônio. Na tabela 4 dos catiônios trocáveis, na penúltima coluna, apresentamos também o Hy (higroscopicidade) segundo Mitscherlich; é uma constante de valor e que está intimamente relacionada com a estrutura físico-química do complexo argila-humus. Neste trabalho não vamos entrar em considerações sobre o valor Hy; isso fará parte de um outro a ser publicado oportunamente.

A tabela 2 estampa os teores em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em estado livre no solo, isto é, na forma de seus óxidos hidratados. A tabela 3 nos dá idéia da percentagem de silicatos hidratados de alumínio, calculada na forma de caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) por 100 gr de terra fina e 100 gr de argila. A tabela 5, finalmente, ilustra o poder de fixação dos íons  $\text{Ca}^{++}$  pelo complexo sortivo da terra roxa legítima.

## ESTUDOS ROENTGENOGRÁFICOS DA "FRAÇÃO ARGILA" DOS SOLOS DO ESTADO

Não faz ainda uma dezena de anos que se emprega a espectrografia por meio dos raios X, nas pesquisas da estrutura física das redes cristalinas dos minerais de argila existentes no solo, os quais constituem essencialmente a "fração argila" ou "colóide do solo". A utilização dos raios X, ou roentgenografia, para os estudos dos minerais de argila, veio facilitar enormemente e, mesmo, resolver problemas que até então eram insolúveis. Este método pesquisa o material sem, contudo, modificar a sua estrutura física; baseia-se na refração dos raios X (de comprimento de onda, entre 1 e 2 Å) pelas redes cristalinas do material em questão. O primeiro método empregado necessitava sempre de cristais relativamente grandes, sobre os quais, em determinadas orientações, incidia um jato de raios X. Estes, após sofrerem a refração, eram rece-



TABELA 1

ANÁL. QUÍM. TOTAL DO COMPLEXO ARGILA POR 100 gr DE SOLO SECO A 110° C.

Valores médios, máximos e mínimos

## SOLOS SOBRE O ARQUEANO

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O de consti- tuição	relação : *) $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$
Média .....	10,2	13,9	4,4	0,6	6,1	1,10
Máxima .....	17,0	25,0	9,0	1,0	12,0	1,60
Mínima .....	5,0	5,0	2,0	0,3	2,8	0,52

## SOLOS SOBRE O GLACIAL

Média .....	14,0	24,0	9,0	1,0	11,0	0,49
Máxima .....	16,4	29,0	15,0	1,2	20,0	0,67
Mínima .....	10,0	22,0	6,0	0,9	7,0	0,29

## SOLOS SOBRE O CORUMBATAÍ

Média .....	12,3	21,0	13,0	1,1	10,0	0,63
Máxima .....	19,0	17,0	17,0	1,5	13,0	1,30
Mínima .....	7,0	25,0	9,0	0,7	7,0	0,35

## SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (LAVA) TERRA ROXA LEGÍTIMA

Média .....	11,1	24,4	30,6	7,1	14,0	0,54
Máxima .....	14,0	26,0	34,2	9,5	16,7	1,10
Mínima .....	6,6	22,0	28,2	6,0	12,0	0,30

## SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (ARENITO)

Média .....	3,8	4,6	2,1	0,8	4,0	0,73
Máxima .....	7,0	9,0	3,6	1,2	9,6	1,20
Mínima .....	0,5	2,2	0,5	0,5	0,6	0,10

## SOLOS SOBRE O BAURÚ INFERIOR (?) CAIUÁ (?)

Média .....	3,4	4,4	1,2	0,4	2,0	0,53
Máxima .....	4,2	4,9	1,3	0,5	2,5	0,60
Mínima .....	2,7	3,7	1,0	0,3	1,4	0,33

## SOLOS SOBRE O BAURÚ SUPERIOR

Média .....	4,8	4,1	1,4	0,4	2,3	0,91
Máxima .....	9,5	8,4	2,6	0,7	4,5	2,30
Mínima .....	1,3	1,7	0,4	0,3	1,0	0,45

\*)  $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

TABELA 2

ANÁL. QUÍM. PARCIAL DO COMPLEXO ARGILA POR 100 gr DE SOLO SECO A 110° C.

Valores médios, máximos e mínimos

## SOLOS SOBRE O ARQUEANO

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Média .....	6,0	6,0	4,1	0,6
Máxima .....	14,0	10,2	9,0	1,0
Mínima .....	1,5	3,9	2,2	0,3

## SOLOS SOBRE O GLACIAL

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Média .....	8,4	20,3	9,7	1,0
Máxima .....	9,2	23,7	12,0	1,2
Mínima .....	8,0	17,2	8,5	0,9

## SOLOS SOBRE O CORUMBATAÍ

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Média .....	9,0	8,3	6,5	1,1
Máxima .....	13,0	16,0	10,9	1,5
Mínima .....	7,0	3,0	1,6	0,7

## \*) SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (LAVA) — TERRA ROXA LEGÍTIMA

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Média .....	2,7	17,8	29,3	7,1
Máxima .....	6,3	21,0	33,9	9,5
Mínima .....	0,2	15,5	27,5	6,0

## SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (ARENITO)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Média .....	0,2	2,3	1,4	0,8
Máxima .....	0,7	2,9	2,2	1,2
Mínima .....	0,0	1,7	1,0	0,5

## SOLOS SOBRE O BAURÚ INFERIOR (?) CAIUÁ (?)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Média .....	0,3	1,7	1,2	0,4
Máxima .....	0,5	1,8	1,8	0,5
Mínima .....	0,0	1,5	0,6	0,3

## SOLOS SOBRE O BAURÚ SUPERIOR

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Média .....	0,2	1,5	0,9	0,4
Máxima .....	5,1	2,2	2,2	0,7
Mínima .....	0,0	1,3	0,3	0,3

\*) Devemos considerar aquí somente a terra roxa da zona de **Ribeirão Preto**.

## TABELA 3

## TEOR EM CAOLINITA NOS GRANDES TIPOS DE SOLO DO ESTADO

Valores médios, máximos e mínimos

## SOLOS SOBRE O ARQUEANO

	Caolinita por 100 gr de terra fina a 110° C	Caolinita por 100 gr de argila a 110° C.
Média .....	15,0	56,0
Máxima .....	30,0	100,0
Mínima .....	4,0	15,0

## SOLOS SOBRE O GLACIAL

Média .....	14,0	61,0
Máxima .....	18,0	80,0
Mínima .....	9,0	39,0

## SOLOS SOBRE O CORUMBATAÍ

Média .....	16,0	52,0
Máxima .....	21,0	67,0
Mínima .....	10,0	32,0

## \*) SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (LAVA) TERRA ROXA LEGÍTIMA

Média .....	15,0	34,0
Máxima .....	25,0	57,0
Mínima .....	4,5	11,0

## SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (ARENITO)

Média .....	7,0	66,0
Máxima .....	9,0	90,0
Mínima .....	6,0	62,0

## SOLOS SOBRE O BAURÚ INFERIOR (?) CAIUÁ (?)

Média .....	7,0	48,0
Máxima .....	8,0	57,3
Mínima .....	4,0	33,0

## SOLOS SOBRE O BAURÚ SUPERIOR

Média .....	7,0	60,0
Máxima .....	12,0	100,0
Mínima .....	1,0	8,0

\*) Devemos considerar aquí somente a terra roxa da zona de **Ribeirão Preto**.

TABELA 4

VALORES MÉDIOS, MÁXIMOS E MÍNIMOS DOS IÔNIOS TROCAVEIS EM ME POR 100 GR DE SOLO A 110° C  
Nesta tabela também se encontram representados os valores de Hy (higroscopicidade) e matéria orgânica

## SOLOS SOBRE O ARQUEANO

	pH intern.	pH em KCl	Al+++ <sup>1/3</sup>	H+	K+	Ca++ <sup>1/2</sup>	Mg++ <sup>1/2</sup>	S	T	V %	Hy	Mat. orgânica
Médios ...	5,2	4,6	1,26	6,35	0,21	1,75	0,33	2,15	9,1	19,0	8,34	2,0
Máximos ...	6,6	6,2	3,1	15,4	0,83	6,15	1,3	6,6	20,2	58,0	16,5	6,3
Mínimos ...	4,2	4,1	0,1	1,6	0,03	0,07	0,05	0,5	4,6	4,6	2,2	0,2

## SOLOS SOBRE O GLACIAL

Médios ...	4,8	4,5	1,0	6,6	0,10	0,89	0,12	0,9	8,7	13,5	8,0	1,4
Máximos ...	5,5	5,3	2,2	12,2	0,22	5,50	0,30	4,11	16,2	38,0	12,0	4,1
Mínimos ...	4,3	4,1	0,1	3,5	0,01	0,10	0,03	0,20	4,7	2,5	2,6	0,1

## SOLOS SOBRE O CORUMBATAÍ

Médios ...	5,9	4,7	1,0	6,8	0,30	7,3	1,3	8,8	16,6	37,0	12,2	2,4
Máximos ...	8,9	7,2	2,0	12,3	0,98	30,0	6,0	36,0	40,2	96,8	19,7	7,6
Mínimos ...	4,7	4,1	0,01	1,0	0,01	0,1	0,06	0,32	6,6	3,5	5,6	0,8

## SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (LAVA) TERRA ROXA LEGÍTIMA

Médios ...	6,04	5,67	0,05	6,33	0,13	5,3	0,93	6,15	12,5	38,77	16,7	2,2
Máximos ...	7,0	6,7	0,01	9,0	0,36	26,0	1,90	27,5	21,0	82,70	19,5	6,5
Mínimos ...	5,2	5,10	0,0	3,2	0,05	0,70	0,15	0,90	5,6	12,00	14,0	0,8

## SOLOS SOBRE O BOTUCATÚ (ARENITO)

Médios ...	5,01	4,8	0,80	3,80	0,07	0,61	0,15	0,90	5,50	15,80	4,20	0,8
Máximos ...	5,9	5,0	2,30	5,9	0,15	2,2	0,23	2,6	7,6	25,0	12,7	1,7
Mínimos ...	4,5	4,0	0,06	1,0	0,01	0,1	0,07	0,3	2,3	3,7	1,0	0,3

## SOLOS SOBRE O BAURÚ INFERIOR (?) CAUÁ (?)

Médios ...	4,77	4,34	1,03	4,20	0,13	0,51	0,18	0,78	5,77	13,3	3,6	0,7
Máximos ...	5,2	4,8	2,4	6,2	0,42	1,0	0,3	1,2	7,5	28,0	6,7	1,4
Mínimos ...	4,3	4,0	0,2	2,5	0,01	0,2	0,1	0,5	4,0	7,5	1,2	0,3

## SOLOS SOBRE O BAURÚ SUPERIOR

Médios ...	5,5	4,8	1,38	3,70	0,21	4,09	0,58	4,9	9,77	49,9	4,17	0,8
Máximos ...	7,0	6,2	4,52	8,3	0,33	9,35	2,51	10,0	21,2	75,6	10,0	2,7
Mínimos ...	4,4	4,0	0,03	1,5	0,06	0,92	0,14	1,50	5,50	18,5	1,60	0,2

TABELA 5

FIXAÇÃO DE  $\text{Ca}^{++}$  NA TERRA ROXA LEGÍTIMA (DA ZONA DE RIBEIRÃO PRETO)

N.º dos perfis	Profundidade dos horizontes em cm	ME de $\text{Ca}^{++}/2$ troc. por 100 gr de terra "in natura".	ME DE $\text{Ca}^{++}/2$ fixados por 100 gr de terra após percolação por sol. de $\text{NH}_4\text{Cl}$ N/1 *)
400a	0 — 40	26,5	26,3
b	40 — 100	4,9	10,0
c	100 — 150	2,4	7,6
d	150 — 230	1,4	6,0
e	230 — 330	1,0	4,6
401a	0 — 30	11,6	15,6
b	30 — 120	6,7	10,5
c	120 — 180	2,1	6,2
d	180 — 250	1,8	5,3
e	250 — 300	2,3	6,7

\*) a relação entre terra e solução é de 1:10.

bidos sobre uma chapa fotográfica que, depois de revelada, apresentava um conjunto de pontos formando elipsóides característicos para cada tipo de rede cristalina. Este método não se generalizou devido à necessidade de se trabalhar com cristais grandes. Logo em seguida, apareceu o método de Debye-Scherrer e Hull, descrito, entre outros, por Endell (15), que, em vez de trabalhar com um único cristal de grandes dimensões, usava uma infinidade de pequenos cristais, colocados em um tubinho de vidro de cerca de 0,5 mm de diâmetro. Estes nada mais representavam do que o material em pó. Também, em lugar de manter o pó em tubinhos, podiam ser feitos bastõezinhos, comprimidos em cilindros de metal. Com este método o estudo sobre roentgenografia pode disseminar-se a tal ponto que, só na Alemanha, em 1939, existiam mais de 50 laboratórios trabalhando nesse sentido. Os estudos roentgenográficos da Secção de Agro-geologia datam de meados de 1936, quando foi contratado, pelo Governo do Estado, para exercer funções neste Instituto, o prof. Kurd Endell, do qual o autor foi assistente. Nesse tempo, estudamos

exclusivamente a análise roentgenográfica qualitativa \*), que será tratada a seguir.

## MATERIAL UTILIZADO PARA AS PESQUISAS ROENTGENOGRÁFICAS

O material cuja rede cristalina deverá ser identificada é a fração argila que provem da análise mecânica total. Essa fração, de ordinário, é primeiramente estudada no estado em que provem da análise mecânica, ou seja, sem receber outro tratamento. Segundo se apresenta o problema, o material em questão pode sofrer alguns tratamentos, a fim de que se obtenha a eliminação de determinada parte que, às vezes, dificulta a análise roentgenográfica, bem como a transformação de parte ou de todo o material. Surge mesmo, por vezes, a necessidade de recorrer-se a concentrações fracionadas do material argila para obter-se o desejado. A fração argila, em geral, apresenta constituintes cristalinos e amorfos com relação ao comprimento de onda dos raios X por nós utilizados.

Dentre os do segundo grupo, a matéria orgânica e os óxidos hidratados de ferro são os que mais comumente se apresentam. A presença da matéria orgânica faz com que a chapa roentgenográfica se torne, por vezes, muito enegrecida, sobretudo na região dos primeiros círculos; essa circunstância em muitos dos casos prejudica a nitidez, a ponto de ser impossível o estudo da mesma. Em tais casos, pode-se eliminar a matéria orgânica, oxidando-a com  $H_2O_2$ . Entretanto, os óxidos hidratados de ferro, quando em grande quantidade (acima de 15% de  $Fe_2O_3$ , fato comum nas terras roxas legítimas), podem perturbar, ainda mais do que a matéria orgânica, o estudo das chapas.

O enegrecimento produzido por esses óxidos hidratados, cobre a chapa uniformemente, isto é, desde o centro até as últimas raias. Dessa forma se pode distinguir o enegrecimento devido à matéria orgânica do proveniente dos óxidos hidratados de ferro.

O  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  pode ser dissolvido de forma relativamente fácil, pelo HCl (concentrações a estudar em cada caso) e separado por decantações sucessivas, até que a água de lavagem não apresente mais reação ácida contra o metil-orange.

---

\*) Mais tarde, entretanto, em meados de 1938, fomos à Alemanha e dedicamos parte do tempo que lá permanecemos à análise roentgenográfica quantitativa nos laboratórios do Instituto de Química de Rostock, sob a orientação do prof. Ulrich Hoffmann. Desta parte nada diremos neste trabalho.

Em algumas das roentgenografias, o material argila foi tratado com HCl para eliminar o  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e, às vezes, com o  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a fim de ressaltar o material existente em quantidade pequena. Na maioria dos casos, tivemos por objetivo fazer sobressair a caolinita.

## MÉTODO DE ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA USADO NA SECÇÃO DE AGRO-GEOLOGIA

O método empregado nesta Secção é, como já expusemos em traços gerais, o de Debye-Scherrer e Hull, o qual emprega o material em forma de pó, isto é, pulverizado. Os suportes para o material em pó consistem em tubinhos de Mark, com diâmetro de 0,5 mm. O material é pulverizado em um pequeno gral de ágata; em seguida, enchem-se os tubinhos até mais ou menos 1,0 a 1,5 cm de altura e fecham-se com a ajuda de pequena lâmpada de álcool ou pequeno bico de gás. A seguir são adaptados e centralizados na cassetta do aparelho. O tempo de exposição das chapas aos raios X refratados pode variar entre 1 e 3 horas, isto conforme o material em estudo e a diferença de potencial empregado para alimentação da válvula.

As roentgenografias constantes do nosso trabalho foram, em sua maioria, expostas aos raios X refratados por espaço de 2 horas. O film utilizado foi o Lawe-Film-Agfa com emulsão nas duas faces.

## APARELHO PARA ESTUDOS DE ROENTGENOGRAFIA EMPREGADO NA SECÇÃO DE AGRO-GEOLOGIA

O aparelho da Secção (15) é de marca "Siemens-Berlin", servido de válvula com anti-catódio de cobre. O filtro usado é o de níquel ou carbonato de níquel para interceptar as irradiações  $\beta$  nocivas; a válvula emite, pois, unicamente irradiações  $\text{CuK}\alpha$  com  $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$ .

O tubo trabalha com intensidade fixa de corrente de cerca de 13 m.A. e diferenças de potencial de 30.000, 37.000 e 45.000 volts. A corrente de entrada é alternativa de 110 ou 220 v e 60 períodos. A válvula é resfriada por meio de água que circula durante todo o tempo em que o aparelho trabalha. Podem ser tomadas, de uma só vez, três roentgenografias. O diâmetro das cassetas compreende 57 milímetros.

## AS REDES CRISTALINAS MAIS IMPORTANTES PARA NOSSOS PROBLEMAS

A figura 2 (a, b, c, d, e, f) nos dá idéia da arquitetura de um tetraedro de silício, octaedros de magnésio e de alumínio, assim como de sílica hidratada, alumínio hidratado e magnésia hidratada. A estrutura dos silicatos hidratados de alumínio representa as combinações das primeiras pedras fundamentais, mais ou menos hidratadas, umas com as outras. Assim, passamos a descrever rapidamente cada uma dessas principais estruturas.

### **Haloisita** (figura 3-a) :

A rede cristalina desta argila é constituída por uma camada de sílica, completamente hidratada, situada sob uma outra de gibsita, em idêntico estado de hidratação. Esta estrutura não é muito estável; a 40° C já sofre um colapso em sua trama cristalina.

### **Caolinita** (figura 3-b) :

A rede cristalina de caolinita é composta por uma camada de sílica juxtaposta a outra de gibsita levemente alterada.

### **Montmorrilonita** (figura 4-a) :

A rede cristalina da montmorrilonita é composta de duas camadas de sílica schandwichando e uma de gibsita, ligadas entre si por átomos de oxigênio.

### **Nontronita** :

A estrutura dessa argila é idêntica à da montmorrilonita, com a diferença de que os átomos de alumínio são aí substituídos por átomos de ferro.

### **Talco** (figura 4-b) :

A estrutura desta rede é composta de duas camadas de sílica schandwichando e uma de brucita, ligadas entre si por meio de átomos de oxigênio.



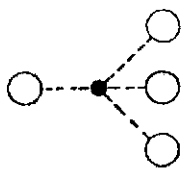
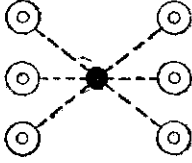
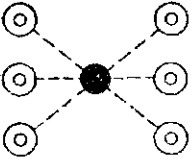
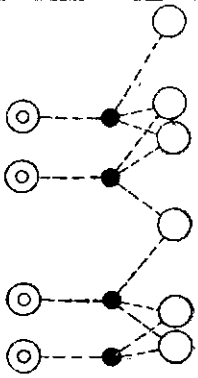
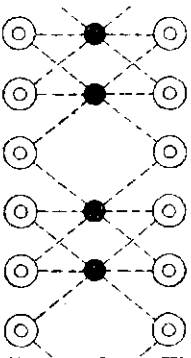
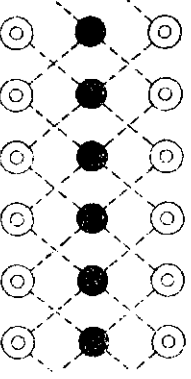
a) Silicio - Tetraedro	b) Aluminio - Octaedro	c) Magnésio - Octaedro
		
<p>1 O -2</p> <p>1 Si +4</p> <p>3 O -6</p>	<p>3 OH -3</p> <p>1 Al +3</p> <p>3 OH -3</p>	<p>3 OH -3</p> <p>1 Mg +2</p> <p>3 OH -3</p>
d) Sílica hidratada	e) Gibbsita - (hidróxido de alumínio)	f) Brucita (hidróxido de magnésio)
		
<p>4 OH -4</p> <p>4 Si -16</p> <p>6 O -12</p>	<p>6 OH -6</p> <p>4 Al +12</p> <p>6 OH -6</p>	<p>6 OH -6</p> <p>6 Mg +12</p> <p>6 OH -6</p>

Figura 2. Tirada de Hauser (6)

a) Haloisita		
	6 OH	- 6
	4 Al	+ 12
	6 OH	- 6
	4 OH	- 4
	4 Si	+ 16
	6 O	- 12
b) Caolinita		
	6 OH	- 6
	4 Al	+ 12
	4 O	
	2 OH	- 10
	4 Si	
	6 O	- 12

*Figura 3 . Tirada de Hauser (6)*

a) Pirofilita e Montmorrilonita (caso ideal)		
	6 O	-12
	4 Si	+16
	4 O + 2 OH	-10
	4 Al	+12
	4 O + 2 OH	-10
	4 Si	+16
6 O	-12	
b) Talco		
	6 O	-12
	4 Si	+16
	4 O + 2 OH	-10
	6 Mg	+12
	4 O + 2 OH	-10
	4 Si	+16
6 O	-12	

Figura 4. Tirada de Hauser (6)

### Ilita ou argila X :

A estrutura da ilita é idêntica à da montmorillonita, com a diferença de que pode ocasionar a substituição de certos átomos de sílica por átomos de alumínio e, então, obtemos um desequilíbrio de electrons. Este desequilíbrio gera nas camadas de sílica certa carga negativa, a qual fica, assim, neutralizada por meio de adsorção de um catiônio, o  $K^+$ , por exemplo. Na figura 4-a podemos admitir a substituição do íonio Si pelo íonio Al da posição seguinte: na 1.<sup>a</sup> camada (tetraedros de Si) substituir o 2.<sup>o</sup> íonio Si por um íonio Al (da esquerda à direita) e, na última camada (tetraedros de Si), o 3.<sup>o</sup> íonio Si por um íonio Al. Nesses pontos seriam adsorvidos 2 equivalentes do catiônio  $K^+$ , como já dissemos. Esclarecimentos maiores, sobre as questões tratadas, podem ser obtidos consultando (16, 17, 18, 19, 20, 21).

### DISTÂNCIA EXISTENTE ENTRE OS PLANOS DA REDE CRISTALINA

A maior ou menor distância livre entre os planos das redes cristalinas das argilas, tem grande importância nos fenômenos físico-químicos, em geral. A questão da troca de íonios é um dos mais importantes, não só do ponto de vista agro-geológico, como também cerâmico, rodoviário, de fundações, barragens, etc.

A distância livre, entre os planos das redes cristalinas das argilas do tipo caolinítico, é de 2,8 Å, enquanto que as do tipo montmorillonítico é de 8,6 Å. A atração elétrica entre os planos das redes cristalinas decresce com o quadro da distância. É por essa razão que as argilas do grupo montmorillonítico entumescem ou funcionam como sanfonas, por uma simples hidratação ou desidratação, a relativamente baixa temperatura. Esse fenômeno é tantas vezes reversível, quantas se queiram, com a condição de que a temperatura não ultrapasse muito de 100° C.

Essa grande distância entre os planos da rede cristalina contribue, consideravelmente, para aumentar a superfície ativa das partículas. Diz-se, mesmo, que estas argilas possuem também superfície interna, que é muito maior do que a externa. A média dos diâmetros dos íonios (excetuando-se o íonio  $H^+$ ) encontra-se, em geral, acima de 2,8 Å e, assim, não podem ficar adsorvidos entre os planos das redes cristalinas das argilas de tipo caolinita (pois não podem penetrar em fendas tão reduzidas). O poder sortivo das argilas montmorilloníticas pode atingir mais de 100 ME de catiônios por 100 gr, enquanto que as do tipo caoliníticas não alcançam, de ordinário, 10 ME (22, 23, 24, 25).

## RESULTADO DAS ANÁLISES ROENTGENOGRÁFICAS

Damos, a seguir, uma série de 79 roentgenografias. Após cada série, em seguida à formação geológica de que provem, encontra-se um quadro contendo os seguintes dados: 1.<sup>a</sup> coluna, número do perfil seguido da letra que especifica o horizonte edafológico; 2.<sup>a</sup>, número que vem impresso ao lado da chapa; 3.<sup>a</sup>, localização da amostra; 4.<sup>a</sup>, tratamento recebido pela argila antes de roentgenografada e 5.<sup>a</sup>, análise roentgenográfica da argila, contendo, qualitativamente, os seus constituintes minerais.

### AMOSTRAS DOS SOLOS SITUADOS NO ARQUEANO

Figura em primeiro lugar o estudo das amostras de solos massapés e salmourões que se assentam sobre o arqueano.

Encontram-se representadas no quadro dezessete roentgenografias, as quais sempre evidenciam a caolinita e também a hidrargilita, embora com menor frequência. Em determinados casos, o  $Al_2O_3$ , em forma de hidrargilita pode alcançar 37% do  $Al_2O_3$ -total do complexo argila. Um exemplo desta ordem foi observado em uma argila procedente das proximidades de Caieiras, SPR.

Esse material é o das chapas 16 e 17. O primeiro representa material natural (fração argila) e o segundo, a mesma fração, porém tratada com HCl concentrado, a-fim-de eliminar grande parte dos óxidos hidratados de alumínio e ressaltar, assim, a caolinita. A fração argila dessa formação não é, comumente, rica em ferro, de modo que fornece boas chapas, a não ser que exista excesso em matéria orgânica.

### AMOSTRAS DOS SOLOS SITUADOS NO GLACIAL

Nestas comumente se notam as mesmas oscilações e constituintes observados no arqueano. Não se distingue, com facilidade, uma formação da outra (Glacial e Arqueano) somente por meio da análise roentgenográfica. Em geral, a caolinita figura em quantidade elevada. Em determinados pontos do glacial, o complexo argila-humus se apresenta muito rico em óxidos hidratados de ferro, de modo a tornar, por vezes, necessária a sua remoção pelo HCl, a-fim-de que os silicatos hidratados de alumínio possam sobressair nas chapas. Apresentamos, neste trabalho, 13 roentgenografias de amostra de solos situados no Glacial.

## AMOSTRAS DOS SOLOS SITUADOS NO CORUMBATAÍ

A fração argila dos solos desta formação mostra, pelas roentgenografias, ser constituída em grande parte, e por vezes até na sua totalidade, de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). A predominância do quartzo facilita, sobremaneira, a classificação desse tipo de solo. É o único no Estado que se apresenta com essas características. Por vezes, nota-se a presença da caolinita, todavia, em percentagem reduzida. O teor em  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  pode perturbar a nitidez das chapas. Esse inconveniente, como já dissemos, se remove com facilidade, tratando a argila com  $\text{HCl}$ .

Este trabalho contém cinco chapas roentgenográficas ilustrando o material procedente da formação Corumbataí.

## AMOSTRAS DOS SOLOS SITUADOS NO BOTUCATÚ (Lava)

Acham-se situados nesta formação geológica os solos de tipo terra roxa legítima. Procedem do magma diabásico. O complexo argila-humus desse tipo de solo é muito rico em óxidos hidratados de ferro, os quais dificultam consideravelmente a obtenção de chapas nítidas. Não raras vezes, é impossível o estudo das chapas obtidas de material sem tratamento tal o enegrecimento produzido pela difusão irregular dos raios X. Esse empecilho, aliás, já discutimos em outra parte do presente trabalho. A hidrargilita e a caolinita são as partes do complexo argila-humus que se apresentam com retículo cristalino aos raios X.

Em muitos casos, 85% do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total do complexo se encontram em forma livre de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . O  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  chega a atingir 34,2% do complexo argila-humus a  $110^\circ \text{C}$ , como pode ser observado na tabela 1 da análise química total do complexo. A quantidade de caolinita oscila entre 9,0 e 25% do complexo a  $110^\circ \text{C}$ . Aquí, encontram-se 6 roentgenografias típicas do tipo de solo que acabamos de descrever.

## AMOSTRAS DOS SOLOS SITUADOS NO CAIUÁ (?) OU BAURÚ INFERIOR (?)

Estes solos são essencialmente arenosos, como já ficou visto pelo gráfico da análise mecânica. A percentagem da fração argila é da ordem 9 a 15% de terra fina a  $110^\circ \text{C}$ .

É interessante notar que a presença de hidrargilita na fração argila dos solos citados é mais ou menos persistente, sendo em alguns casos o principal constituinte. Como coparticipante da hidrargilita, figura a

caolinita que, às vezes, avulta em percentagem. De ordinário, é reduzida a quantidade de óxidos hidratados de ferro, não dificultando, por conseguinte, a obtenção de chapas nítidas.

Comumente, a parte orgânica não interfere na nitidez das chapas. A formação que acabamos de estudar encontra-se representada por 15 chapas roentgenográficas.

## AMOSTRAS DOS SOLOS SITUADOS NA FORMAÇÃO GEOLÓGICA BAURÚ (SUPERIOR)

É na fração argila dos solos situados na formação geológica Baurú Superior (arenito cinerítico) que são encontrados os minerais de argila, do tipo montmorillonítico (26). Podemos constatar, pelas roentgenografias e quadros de análise das amostras em apreço, a presença, por várias vezes, desse tipo de argila. A caolinita e o quartzo também se encontram, com frequência, aí representados. O complexo argila-humus, em geral, se apresenta com pequena percentagem de óxidos hidratados de ferro. Na chapa 76 verificamos a presença de illita, argila de mica ou ainda a denominada argila X. A presença desta última pode ser considerada como accidental, porquanto nada existe que a justifique aí, devendo ser admitido, como origem, unicamente o transporte.

A presença da argila montmorillonítica geralmente se evidencia, quando a amostra é colhida em local próximo ao arenito cinerítico, rocha-mãe do solo em apreço. A título de ilustração, encontram-se neste trabalho 23 roentgenografias, representando o material em apreço.

Desse ligeiro traçado sobre os constituintes dos minerais de argila que se encontram em nossos grandes tipos de solo, vemos que a variação é relativamente pequena quanto à quantidade. É grande, porém, quanto à percentagem de cada um dos seus constituintes. A caolinita, por exemplo, é a mais disseminada; é encontrada em quase todos os nossos solos. Em certos casos ela perfaz quase que a totalidade da fração argila (solos massapé ou salmourão); em outros casos ela contribui com pequena percentagem (terra roxa legítima). Outro constituinte que é frequentemente encontrado, é a hidrargilita; as proporções também variam muito. Os óxidos hidratados de ferro no tipo terra roxa legítima chega a perfazer, na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 35% de terra fina seca a 110°.

Em certas manchas de solos situados no Glacial, a quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  também avulta; encontra-se bem disseminada, porém em proporções menores, em vários outros tipos de solo.

O quarzo e o tipo montmorillonítico são os que se mostram com menor frequência. A ilita ou argila X, conquanto raramente, também aparece em solos procedentes, sobretudo, de restos de micaxistos.

Assim, os principais constituintes dos minerais de argilas, na ordem decrescente, são os seguintes: caolinita, óxidos hidratados de ferro e alumínio (hidrargilita), quarzo, tipo montmorillonítico e ilita.

Infelizmente, os solos deste tipo são essencialmente arenosos e contêm pequena percentagem do mineral.

Em grande parte, o poder sortivo de nossos solos deve ser atribuído essencialmente à matéria orgânica, ou ligações desta com os óxidos hidratados de ferro, alumínio e sílica.

Na terra roxa legítima, os óxidos hidratados de ferro e alumínio, pelo alto grau de dispersão em que se encontram, contribuem, para o poder sortivo, com aproximadamente 3 a 6 ME de catiônios por 100 gr de solo.

## RESUMO E CONCLUSÕES

Iniciamos o presente trabalho dando uma rápida idéia sobre o que se entende pelo termo "argila", os métodos científicos aplicados ao estudo desse material e sua concepção com referência aos estudos edafológicos. Descrevemos os métodos de análise mecânica total e natural, que adotamos na Secção de Agro-geologia.

O trabalho é ilustrado por um gráfico mostrando as frações da análise mecânica dos principais grandes tipos de solo do Estado de São Paulo.

A fração argila é em seguida estudada quimicamente, na seguinte ordem: 1.º, análise química total, 2.º, análise química parcial, 3.º, análise química da camada de Helmholtz e 4.º, estudo da fixação do iônio  $\text{Ca}^{++}$  na já citada camada de Helmholtz.

A primeira análise desintegra e ataca os silicatos hidratados de alumínio, os óxidos hidratados de ferro e alumínio, manganês, etc. Nessa análise determinamos as relações entre sílica e sesquióxidos.

O segundo tipo de ataque ou análise química não toca nos silicatos hidratados de alumínio; os demais passam em solução. Nessa análise determinamos principalmente os sesquióxidos na forma livre no complexo argila. Para o estudo da camada de Helmholtz, isto é, determinação dos tônios trocáveis, usamos solutos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  N/1,  $\text{HNO}_3$  N/5,  $\text{KCl}$  N/1 etc., fazendo esses líquidos percolarem através de uma camada de terra



seca ao ar. A relação entre terra e líquido foi sempre de 1:10. Nessa análise determinamos essencialmente os catiões  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $H^+$ , etc. Com tais determinações calculamos os valores seguintes:  $S$  = soma das bases trocáveis em ME;  $T$  = valor total em ME do poder sortivo do complexo por 100 gr de terra seca a  $110^\circ C$  e  $V$  = percentagem de saturação dos complexos em bases.

Finalmente, procedemos à análise roentgenográfica qualitativa da fração argila pelo método de Debye-Scherrer-Hull. Para esses estudos usamos o aparelho da "Siemens-Berlin", cujo transformador trabalha com corrente alternada de 110—220 V e 60 ciclos. A válvula possui anti-catódio de cobre e é alimentada com corrente de intensidade de 13 m.A. e a diferença de potencial é de 30.000, 35.000 e 47.000 volts. O jato de raios X passa pelo filtro de níquel para livrá-lo das irradiações  $\beta$  nocivas e assim temos, incidindo verticalmente sobre a preparação, radiações  $CuK\alpha$  com  $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$ . A película sensível usada foi a de Lawe-Film-Agfa, com tempo de exposição entre  $1 \frac{1}{2}$  e 2 horas com 35.000 V. A casseta tem o diâmetro de 57 mm. Tiramos mais de 500 roentgenografias de amostras de solos situados em todo o Estado, 79 das quais apresentamos no presente trabalho. Com esse material conheceram-se os vários constituintes dos minerais de argila existentes em nossos solos. Assim, nos solos sobre a formação geológica arqueana, a caolinita é o representante mais assíduo e forte; a hidrargilita também aparece comumente. Nos solos sobre o glacial temos os mesmos representantes e oscilações que no arqueano. Na formação Corumbataí é o quartzo o principal constituinte.

A formação Botucatú (Lava) é a que deu origem aos nossos solos de terra roxa legítima; os constituintes mineralógicos de argila destes são: 1.º, grande quantidade de óxidos hidratados de ferro até 35% de  $Fe_2O_3$  por 100 gr de terra a  $110^\circ C$ ; 2.º, hidrargilita e 3.º, caolinita. A quantidade desta última no complexo argila oscila entre 9 e 25%. Os solos arenosos situados nas formações geológicas Baurú inferior e Baurú superior trazem em suas argilas os seguintes constituintes mineralógicos: 1.º, caolinita, 2.º, tipo montmorillonítico (só no Baurú superior), 3.º, hidrargilita (mais comum no Baurú inferior) e 4.º, quartzo, em geral, em pequenas percentagens. Por essas pesquisas ficou patente que, comumente, os constituintes da fração argila de nossos solos possuem pequeno poder sortivo para com os catiões; disso resulta não apresentarem grande poder para retenção dos adubos, com exceção do tipo montmorillonítico.

## S U M M A R Y

In the beginning of this work a brief idea was given on what is understood as "clay", on the scientific methods applied to the study of the matter "clay" as well as on its conception with regard to the edaphic studies. A description is given of the methods of total and natural mechanical analyses which were employed in the agro-geological Department.

The work is illustrated by a graphic showing the fractions of the mechanical analysis of the chief great soil types of the State of São Paulo.

The fraction clay is then studied by chemical way in the following sequence: 1.° total chemical analysis, 2.° partial chemical analysis, 3.° chemical analysis of the Helmholtz layer and 4.° study of the fixation of the ion  $\text{Ca}^{++}$  in the already mentioned Helmholtz layer.

The first analysis separates and attacks the hydrated aluminium silicates, the hydrated oxyds of iron and aluminium, manganese, etc. In this analysis the relationship between silica and sesquioxys was determined.

The second type of attack or chemical analysis does not affect the hydrated silicates of aluminium, all others go in dissolution. In this analysis were determined chiefly the sesquioxys in their free form in the clay complex. For the study of the Helmholtz layer, i.e. the determination of changeable ions, solutes of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  N/1,  $\text{HNO}_3$  N/5,  $\text{KCl}$  N/1, etc. were used, percolation of these liquids being made through a layer of air dried soil. The relationship between soil and liquid was always 1:10. In this analysis, principally the cations  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{H}^+$  etc. were determined. With such determinations the calculations of the following values were obtained: S = sum of the changeable bases in ME; T = total value in ME of the sorptive power of the complex in each 100 g dried soil at  $110^\circ \text{C}$ . and V = percentage of saturation of the complexes with bases.

Finally, the qualitative radiographic analysis of the fraction clay was carried out by means of the Debye-Scherrer-Hull method. For these studies the Siemens-Berlin apparatus was used, the transformer of which runs with a 110-220 volts 60-cycle alternating current. The bulb has a copper anti-cathode and is fed by a current of 13 m.A. of intensity and the difference of potential is of 30,000, 35,000 and 47,000 volts. The flash of X-rays goes through the nickel filter in order to free it of the  $\beta$  irradiations which are deleterious. In this way, inciding vertically on the preparation, radiations  $\text{CuK } \alpha$  with  $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$  are obtained. The sensible film used was a Lawe-Film-Agfa, with an exposure going from 1 1/2 to 2 hours with 35,000 V. The chassis has a diameter of 57 mm. More than 500 radiographs of soil samples were taken, of those proceeding from all districts of the State, 79 of which are presented in the present work. With this material the different constituents of the clay minerals contained in our soils were known. Thus, in the soils over the Archean geological formation, kaolinite is represented most frequently and abundantly; the hydrargillite also appears commonly. The soils over the Glacial formation contain the same representatives and oscillations as those just mentioned. In the Corumbataí formation, quartz is the most important constituent.

The Botucatú formation (lava) is that which gave origin to our legitimate red soils; the mineralogical clay constituents of these soils are: 1.° large amount of hydrated oxyds of iron up to 35% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for each 100 g of soil at  $110^\circ \text{C}$ .; 2.° hydrargillite and 3.° kaolinite. The amount of the latter in the clay complex ranges between 9 and 25%. The sandy soils existing in the geological formations of lower and upper Baurú bear in their clays the following mineralogical constituents: 1.° kaolinite, 2.° montmorillonitic type (on the upper Baurú only), 3.° hydrargillite (more common on the lower Baurú) and 4.° quartz, generally, in small percentages. These researches made it evident that the constituents of the clay fraction of our soils commonly have a small sorptive power related to the cations; it follows hence that they do not show a great power of retention of manure with the exception of the montmorillonitic type.

## LITERATURA CITADA

1. **Wiegener, G.** — *Em Boden und Bodenbildung*, 3.<sup>a</sup> edição, pg. 1-98, fig. 1-10, Von Theodor Steinkopff. Dresden e Leipzig, 1924.
2. **Zsigmondy, R.** — *Em Coloidequímica*, pg. 9-184. Traduzido do alemão para o espanhol por E. Moles. "Calpe" — Madrid — Barcelona, 1927.
3. **Friedrich-Vincenz v. H.** — *Em Dispersoidanalyse*, pg. 1-36, fig. 1-165, tab. 1-110, Von Theodor Steinkopff. Dresden e Leipzig, 1928.
4. **Kruyt, H. R.** — *Em Les Colloides* — pg. 3-203. Traduzido do francês, para o inglês por J. Du Plessis de Grenédan. Felix Alcan — Paris, 1933.
5. **Van Buzágh, A.** — *Em Kolloidik* pg. 1-174, fig. 1-68, tab. 1-18. Von Theodor Steinkopff. Dresden e Leipzig, 1936.
6. **Hauser, E. A.** — *Colloid chemistry in Ceramic — The Journal and Ceramic Abstracts* 24:179-189, fg. 1-15, tab. 1-3, 1941.
7. **Paiva Neto** — *Percolação ou agitação na química dos complexos sortivos do solo*. *Bragantia* 2:93-99, fig. 1-X-3, 1942.
8. **Vageler, P.** — *Em Der Kationen-und Wasserhaushalt des Mineralbodens*, pg. 40-83, fig. 1-34, Julius Springer, Berlin, 1932.
9. **Renold, A.** — *Kationenaustausch an Permutiten, insbesondere an Wasserstoff — und Schwermetallpermutiten*, *Kolloid-Beihefte*, 43:1-142, fig. 1-9, 1935.
10. **Cernescu, N. C.** — *Kationenumtausch und Struktur*. *Anuarul Institutului Geologic al Romcinei M. O. Imprimeria Natională Bukarest* 1931:1-89, 1933.
11. **Lavolloy, J.** — *Em Le Magnesium dans les terres arables*, pg. 101, Hermann & Cia., Paris, 1936.
12. **Blanck, E.** — *Em Handbuch der Bodenlehre*, vol. VIII: 1-714. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1930.
13. **Schachtschabel, P.** — *Untersuchungen über die Sorption der Tonminerale und anorganischen Bodenkolloide und die Bestimmung des Anteils dieser Kolloide an der Sorption im Boden*, *Kolloid. Beihefte* 51:199-276, pg. 1-12, 1940.
14. **Hauser, E. A.** — *Em Colloidal Phenomena*, pg. 1-294, fg. 1-123, McGraw-Hill Book Company Inc. New York e Londres, 1939.
15. **Endell, K.** — *Pesquisa radioscópica de argilas e sua importância técnico-econômica*. *Bol. Téc., Inst. Agr. do Estado de S. Paulo*, 31:25-40.
16. **Bragg, W. L.** — *Em The Structure of Silicates*, pg. 1-78, fg. 1-27, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H. — Leipzig, 1932.
17. **Hofmann, U., K. Endell, und W. Bilke,** — *Die Quellung von Bentonit und seine Technische Anwendung* — *Zeitschrift für Elektrochemie* 41:469-471, 1935.
18. **Maegdefrau, E., U. Hofmann,** — *Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen*. *Z. Kristallogr. (A)*. 98:31-59, 1937.
19. **Brandley, W. F., R. E. Grimm, and G. L. Clark,** — *A Study of the Behavior of Montmorillonite upon Wetting*. — *Z. Kristallogr. (A)* 97:216-222, 1937.
20. **Grim, R. E., R. H. Bray, and W. F. Brandley,** — *The Mica in Argillaceous Sediments*. *The American Mineralogist* 22:813-829, 1937.

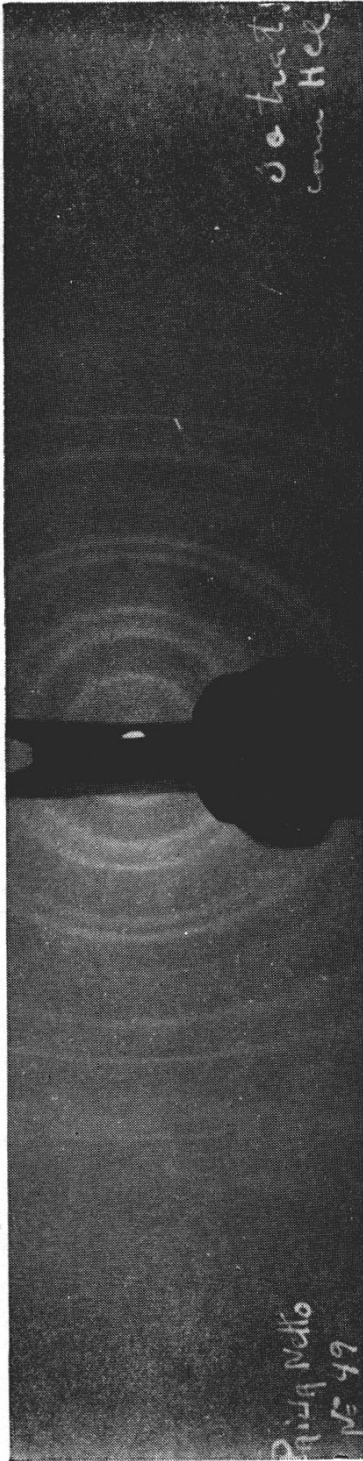
21. **Grim, R. E. and R. H. Bray**, — The mineral constitution of various ceramic clays. — *Journal of the American Ceramic Society* 19:308-315, 1936.
22. **Endell, K. und P. Vageler**, — Der Kationen- und Wasserhaushalt Keramischer Tone in rohen Zustand *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 13:377-411, 1932.
23. **Endell, K., H. Fendius, und U. Hofmann**, — Basenaustauschfaehigkeit von Tonen und Formgebungsprobleme in der Keramik *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*. 15:595-625, 1934.
24. **Grim, R. E., R. H. Bray, and W. F. Brandley**, — The constitution of Bond Clays and Its Influence on Bonding Properties, *Trans. Amer. Foundrymen's Assoc.* VII: 211-228, 1936.
25. **Ekblaw, G. E. and R. E. Grim**, — Some geological relations between the constitution of soil materials and Highway construction. Report of investigations, n.º 42, pg. 5-16, fig. 1-4, Division of State Geological Survey, Urbana. Illinois. 1936.
26. **Paiva Neto, J. E. de** — Argilas do tipo montmorrilonítico nos solos do Estado de São Paulo. *Mineração e Metalurgia*. VI:87 — fig. 1-4. 1941.

**Formação geológica**

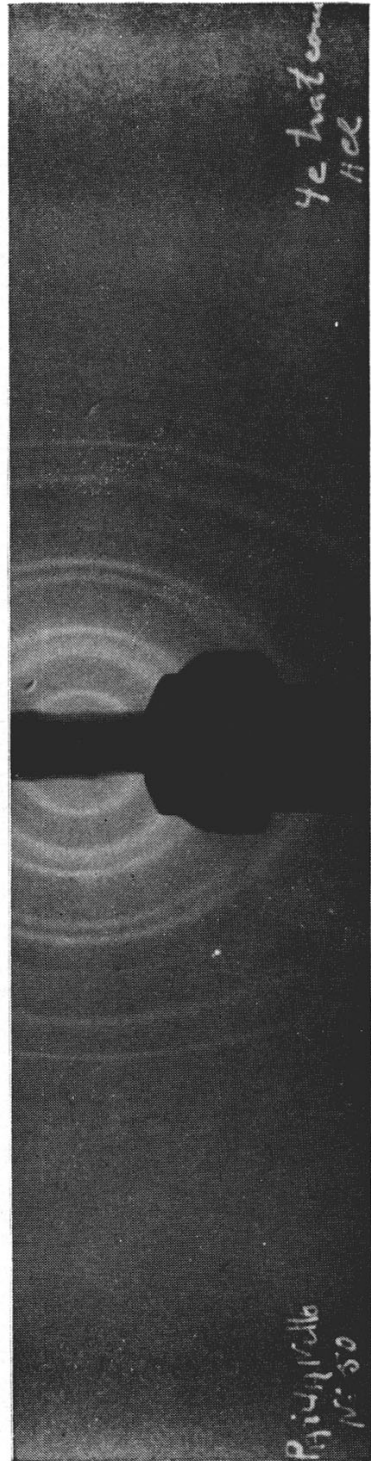
**ARQUEANA**

ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA DA FRAÇÃO ARGILA  
DE PERFÍS SITUADOS NA FORMAÇÃO GEOLÓGICA  
A R Q U E A N A

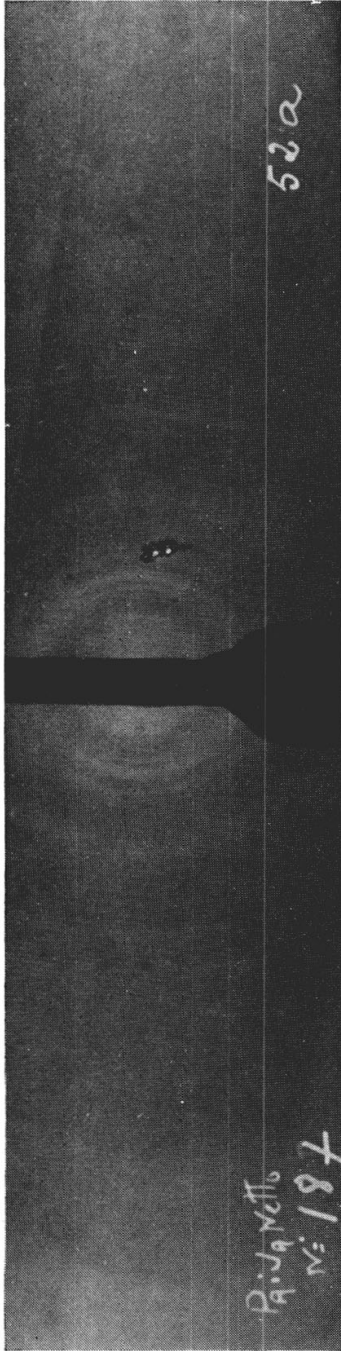
N.º dos perfís	N.º das chapas	LOCALIZAÇÃO DOS PERFÍS DE SOLO	TRATAMENTO RECEBIDO PELA ARGILA	ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA QUALITATIVA
3c	1	São Roque — Faz. Mairinque	tratado com HCl concentrado para separação dos óxidos hidratados de ferro	caolinita + hidrargilita + SiO <sub>2</sub> (quarzo) pouco
4c	2	São Roque — Bairro do Setubal	idem	essencialmente caolinita
52a	3	Caldas, E. Minas Gerais, Quinta Formosa	nenhum	muita hidrargilita + caolinita + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O
52b	4	Idem, pore m horizonte b	"	idem
58a	5	Campinas, Faz. Santana	"	caolinita + hidrargilita (pouca)
58b	6	Idem, pore m horizonte b	"	idem
134c	7	Campinas, Faz. Sacramento, próximo a Valinhos	"	caolinita + hidrargilita (pouquíssima)
134b	8	Idem, pore m horizonte b	"	idem
174a	9	Próximo a Cotia	"	caolinita + hidrargilita (pouca)
174b	10	Idem, pore m horizonte b	"	idem
174c	11	Idem, pore m horizonte c	"	"
186a	12	12 km de Piedade a Pilar	"	muita hidrargilita + caolinita
186b	13	Idem, pore m horizonte b	"	idem
186c	14	Idem, pore m horizonte c	"	"
253c	15	São Bernardo — Estação Mauá	"	caolinita + hidrargilita
—	16	próximo a Caieiras, S. P. R.	"	hidrargilita + caolinita
—	17	Idem	tratado com HCl concentrado	caolinita + hidrargilita (pouca)



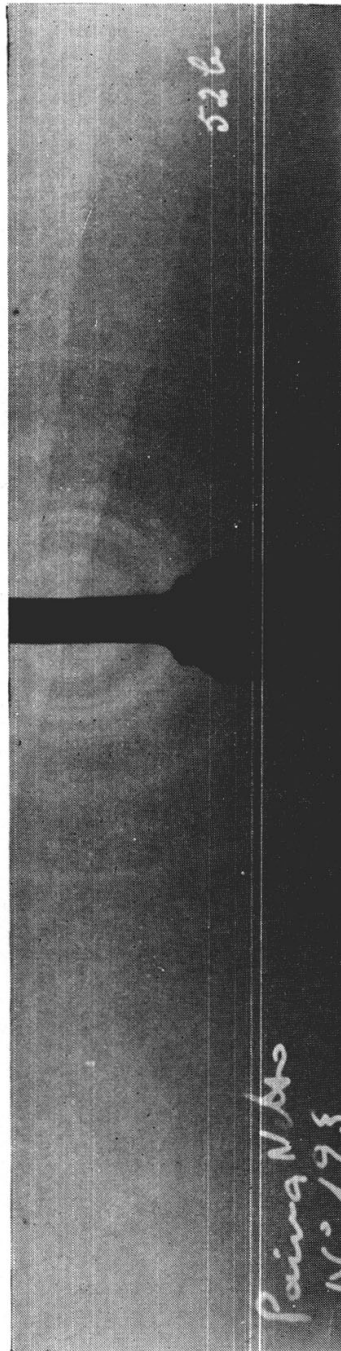
Chapa n.º 1



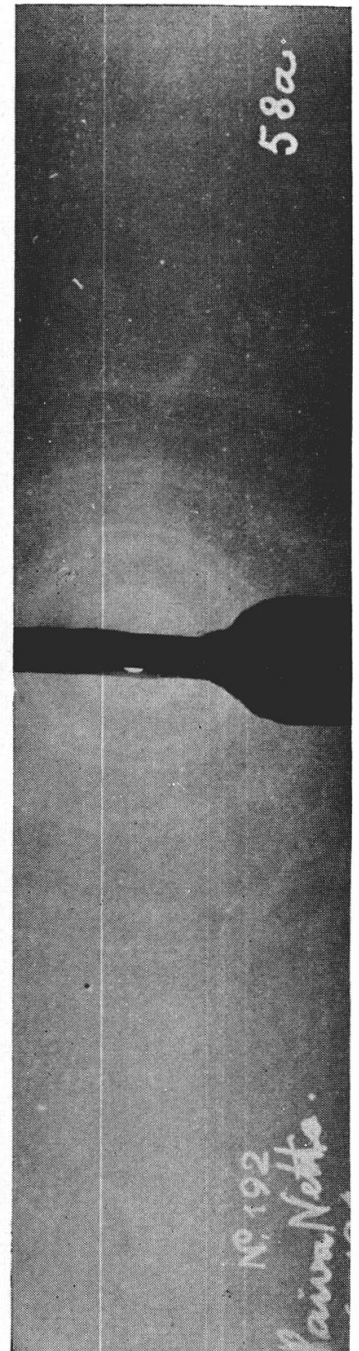
Chapa n.º 2



Chapa n.º  
3

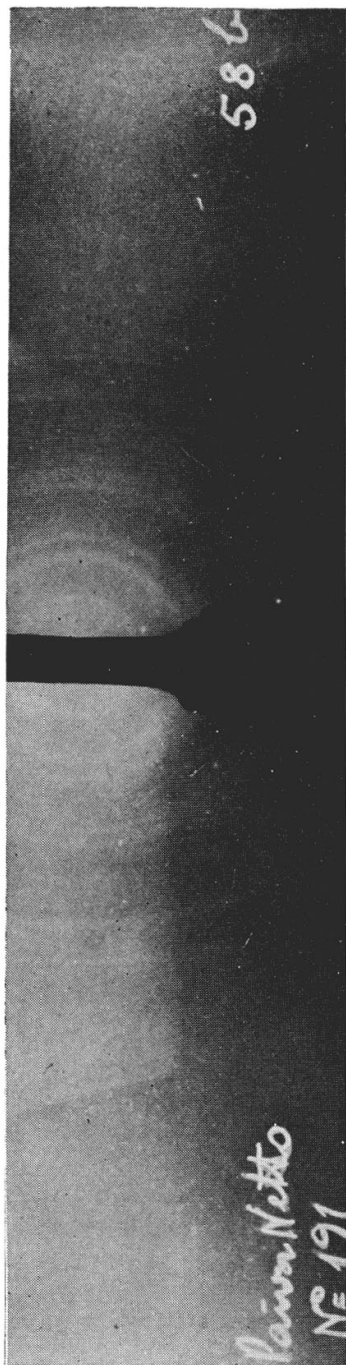


Chapa n.º  
4

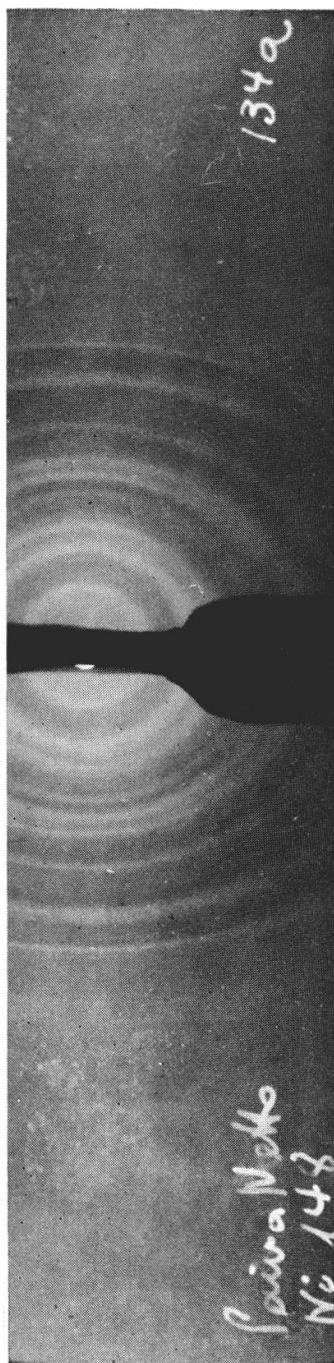


Chapa n.º  
5

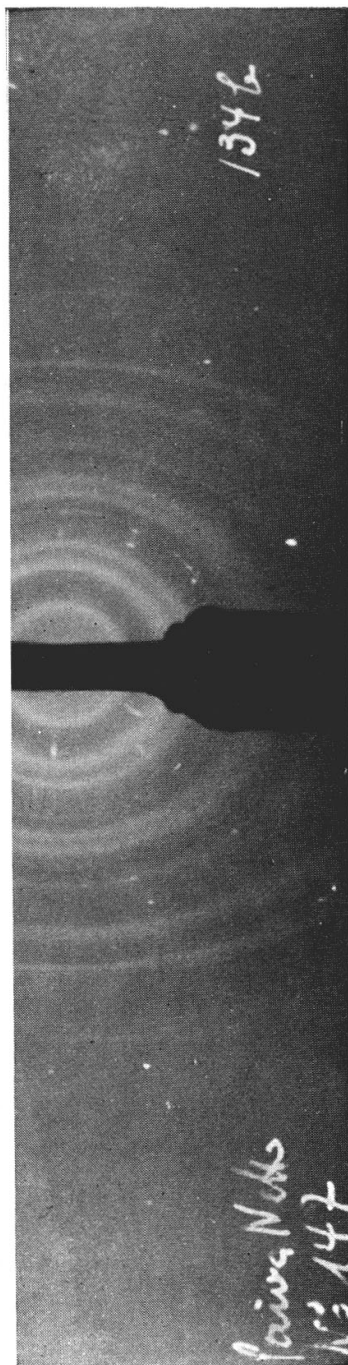




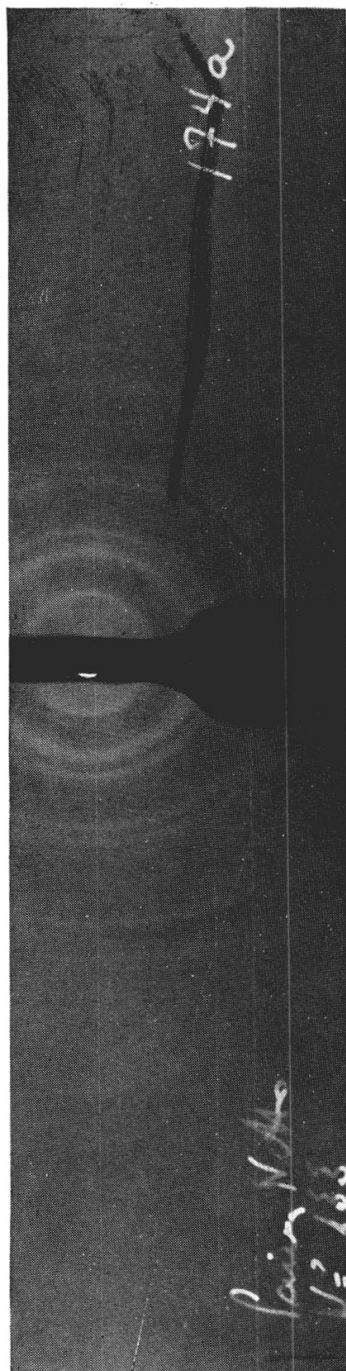
Chapa n.º  
6



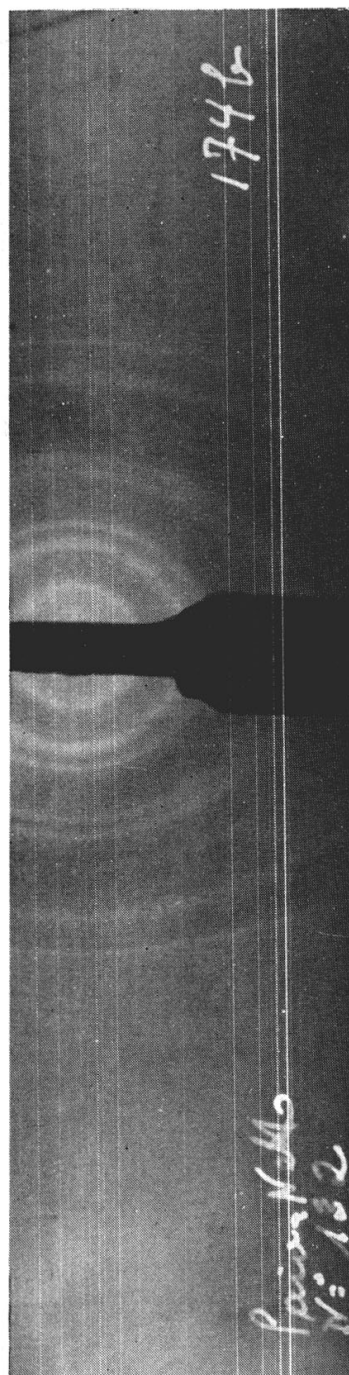
Chapa n.º  
7



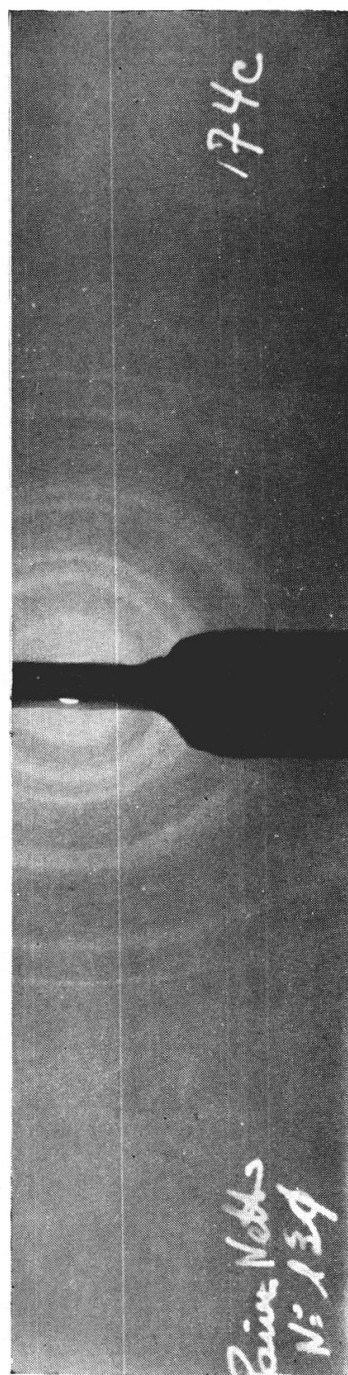
Chapa n.º  
8



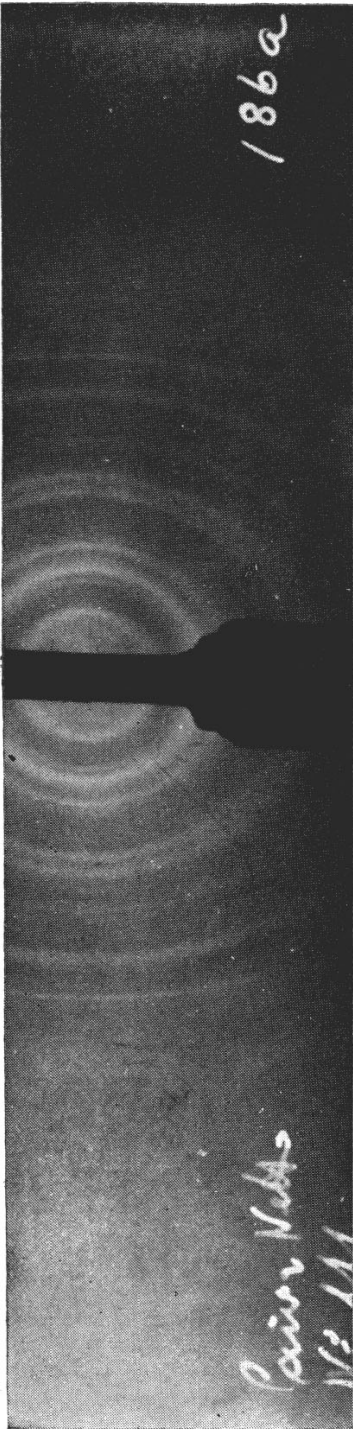
Chapa n.º  
9



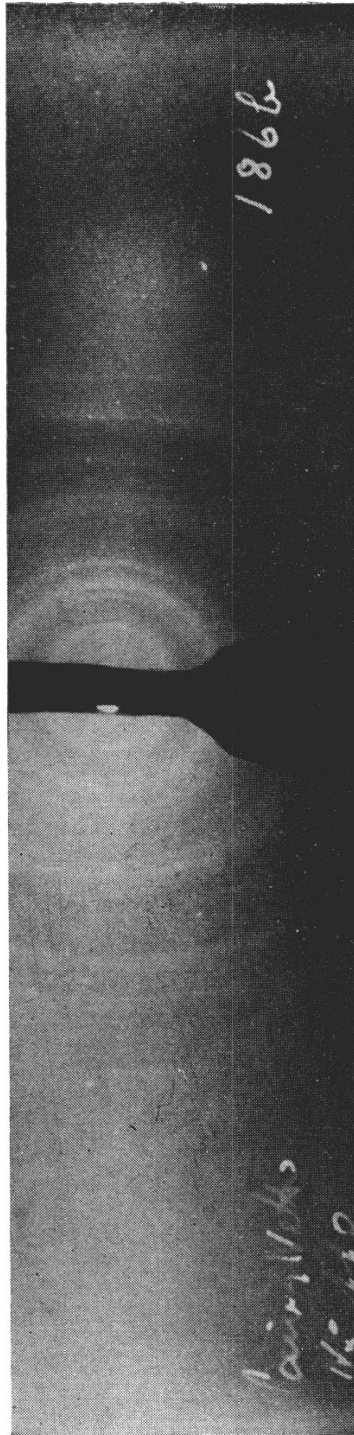
Chapa n.º  
10



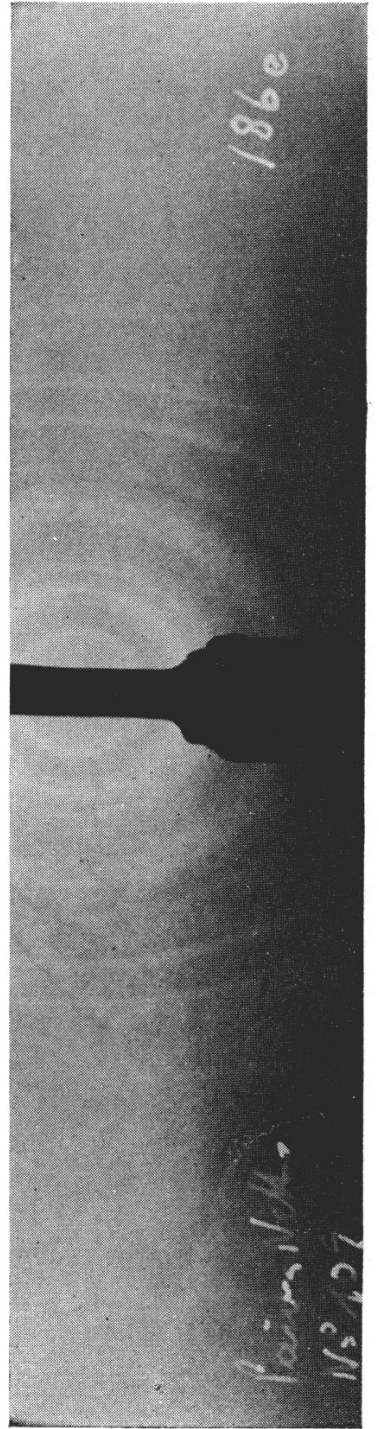
Chapa n.º  
11



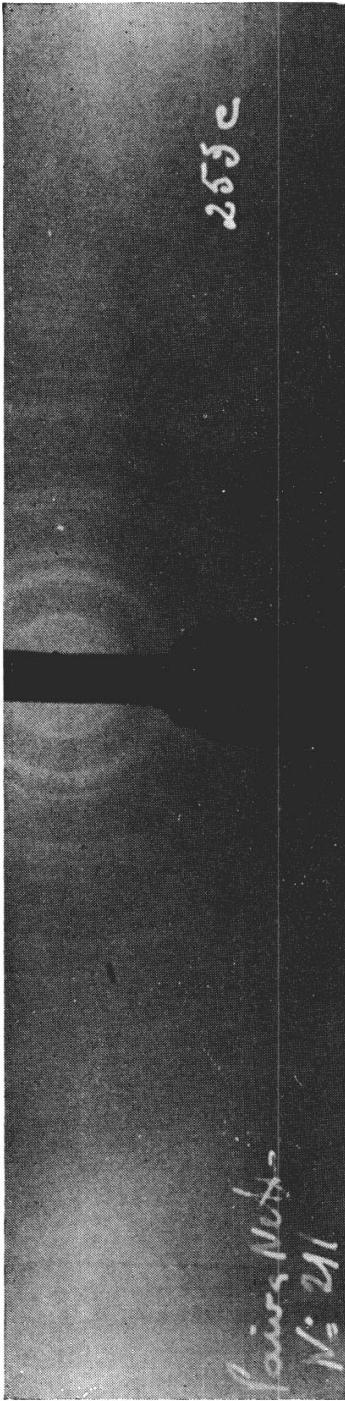
Chapa n.º  
12



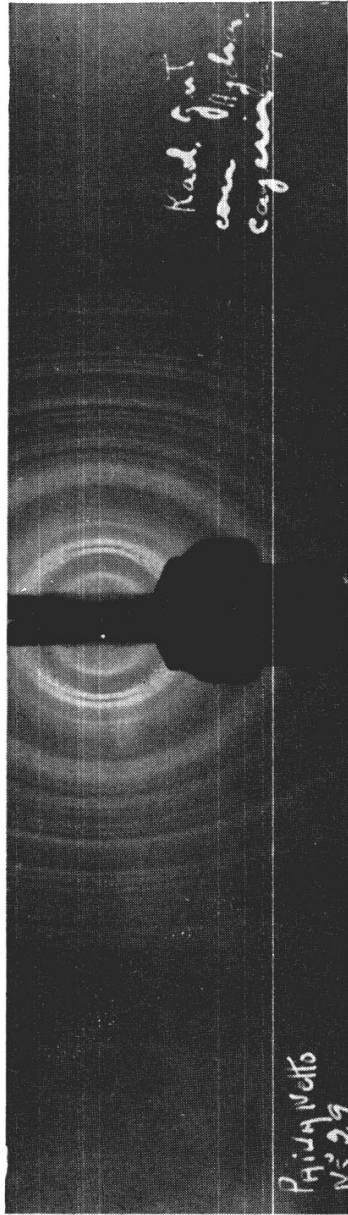
Chapa n.º  
13



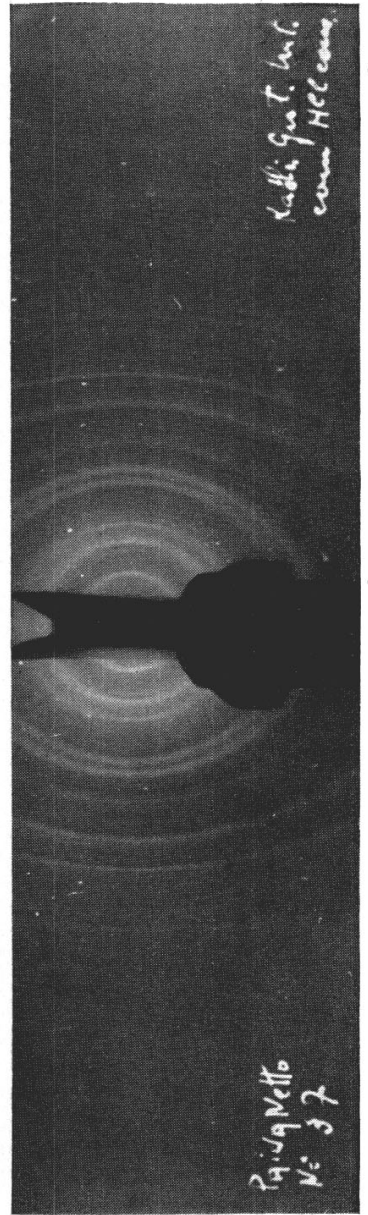
Chapa n.º  
14



Chapa n.º  
15



Chapa n.º  
16

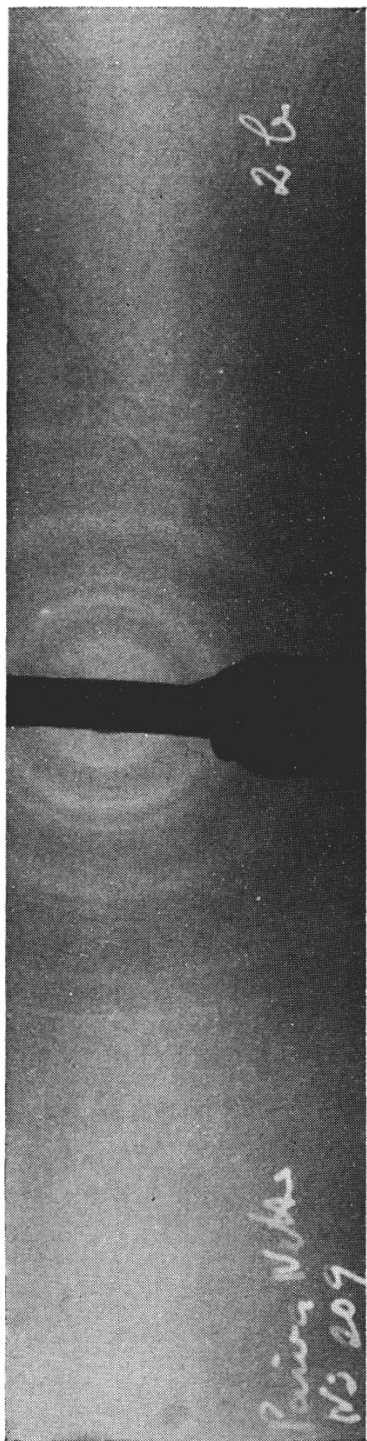


Chapa n.º  
17

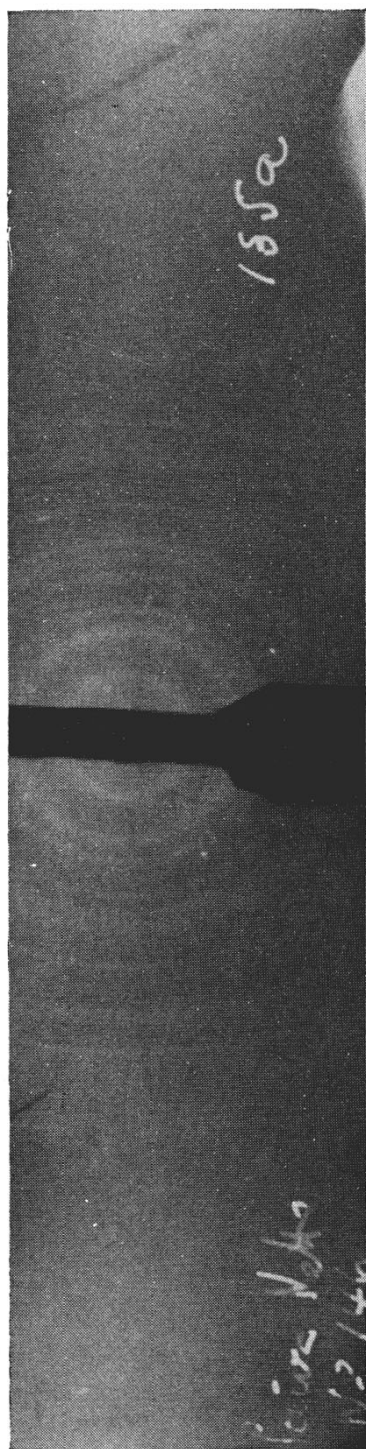
**Formação geológica**  
**GLACIAL**

ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA DA FRAÇÃO ARGILA  
DE PERFÍS SITUADOS NA FORMAÇÃO GEOLÓGICA  
G L A C I A L

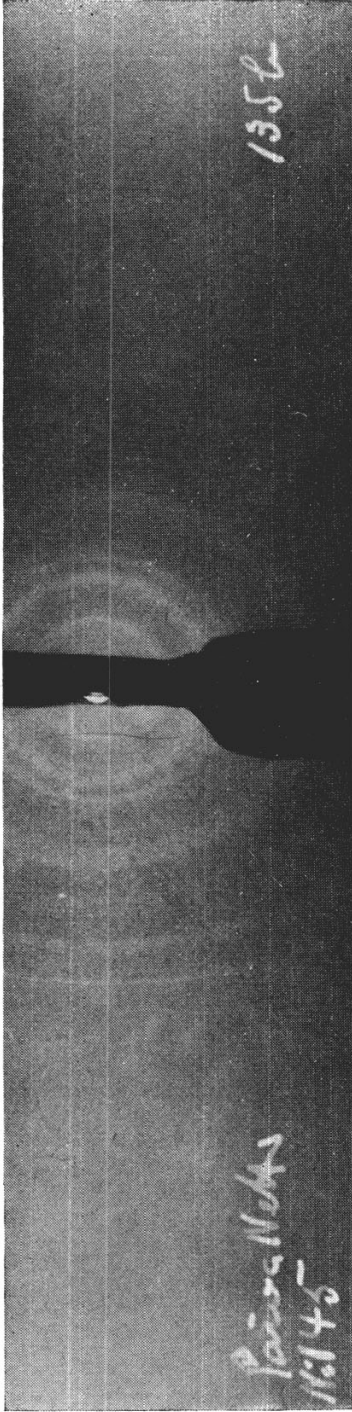
N.º dos perfís	N.º das chapas	LOCALIZAÇÃO DOS PERFÍS DE SOLO	TRATAMENTO RECEBIDO PELA ARGILA	ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA QUALITATIVA
2b	18	Campinas, amostra colhida nos terrenos de horticultura na Sede do Instituto Agrônômico	nenhum	caolinita + hidrargilita
135a	19	Campinas, saída da cidade na direção de Itú	idem	caolinita + hidrargilita (pouca)
133b	20	Idem, porem horizonte b	"	idem
156b	21	Americana, Faz. Salto Grande	"	caolinita
156c	22	Idem, porem horizonte c	"	caolinita + hidrargilita (pouca) + $(Fe_2O_3nH_2O)$ (muito)
165a	23	Mogi-Mirim, estrada a Conchal	"	caolinita + hidrargilita (pouca)
187c	24	Pilar, estrada a São Miguel Arcanjo	"	caolinita + hidrargilita
190a	25	Estrada de Gramadinho a Capão Bonito	"	idem
190b	26	Idem, porem horizonte b	"	idem
195a	27	Estrada entre Faxina e Taberá	"	caolinita + hidrargilita (pouca)
195b	28	Idem, porem horizonte b	"	idem
16c	29	Estrada de Indaiatuba a Itú; horizonte c	"	caolinita
157b	30	Americana, próximo a Saltinho	"	caolinita + (hidrargilita e $Fe_2O_3nH_2O$ pouco)



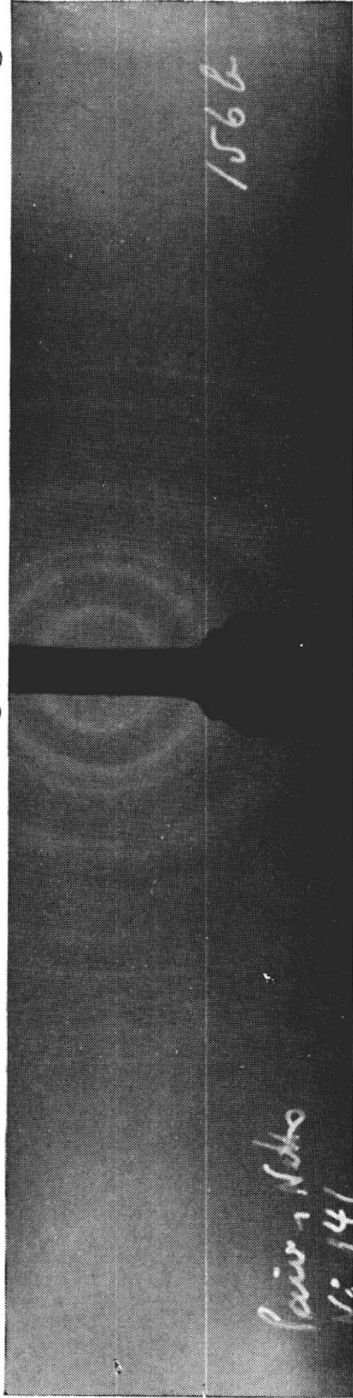
Chapa n.º 18



Chapa n.º 19

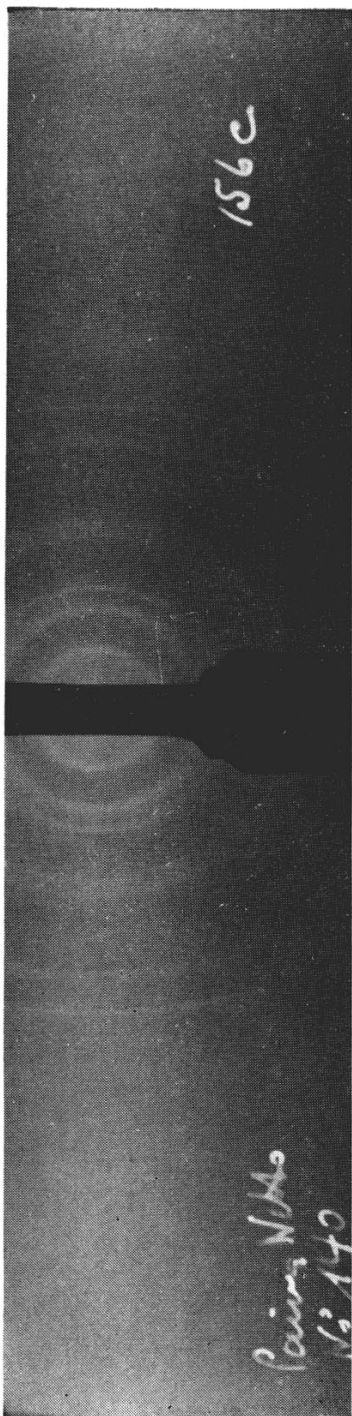


Chapa n.º 20



Chapa n.º 21

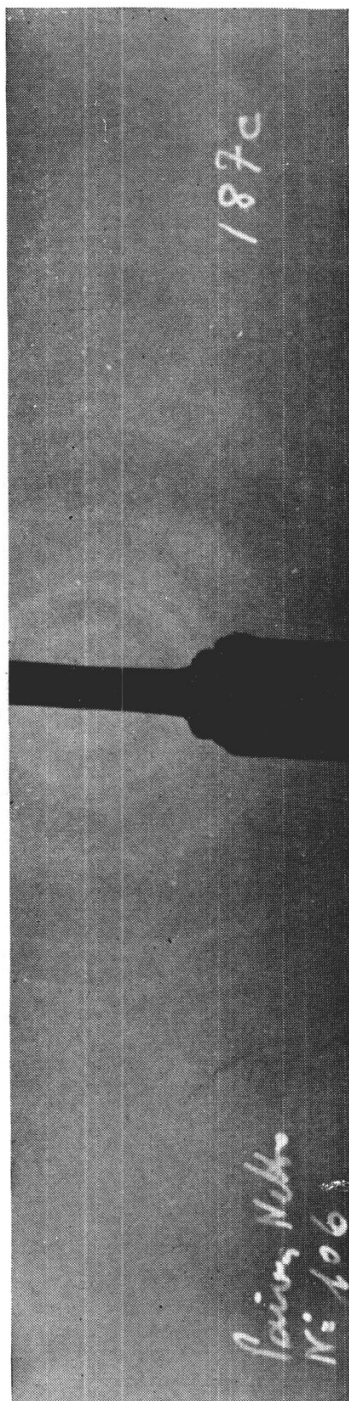




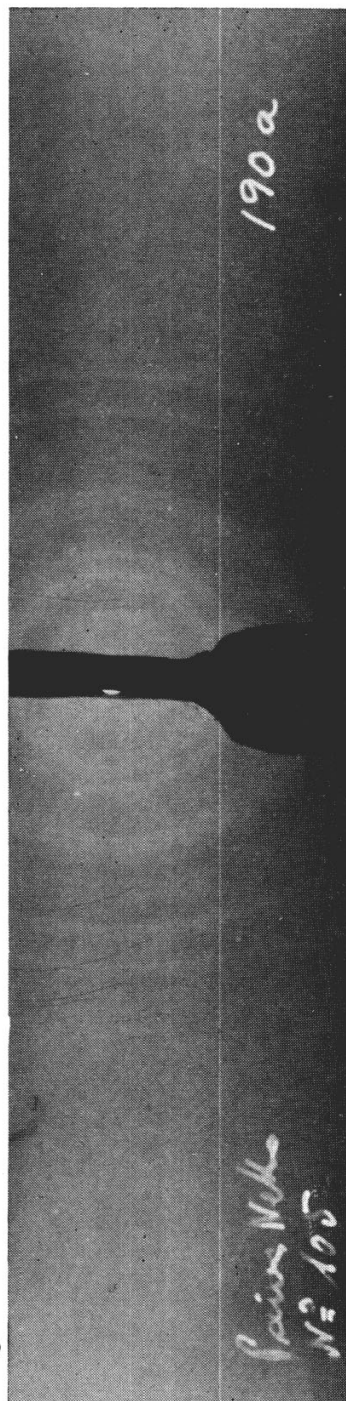
Chapa n.º 22



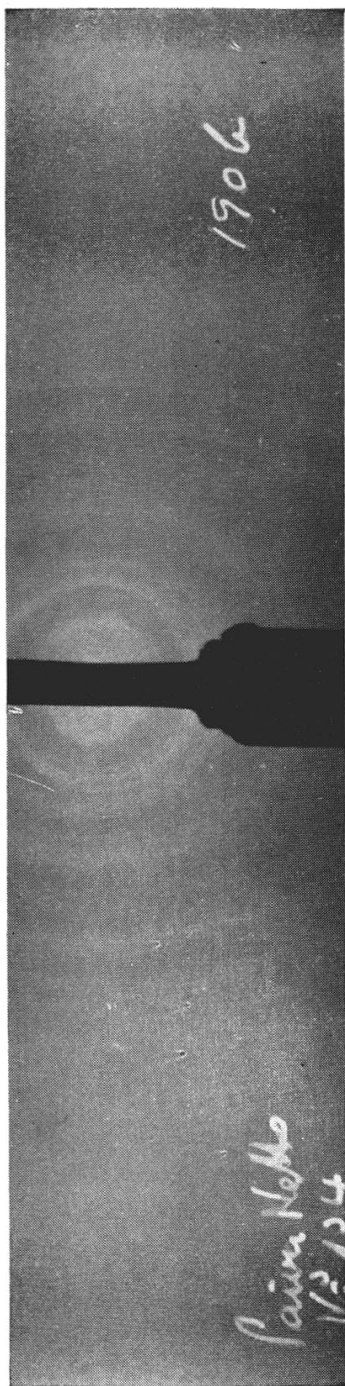
Chapa n.º 23



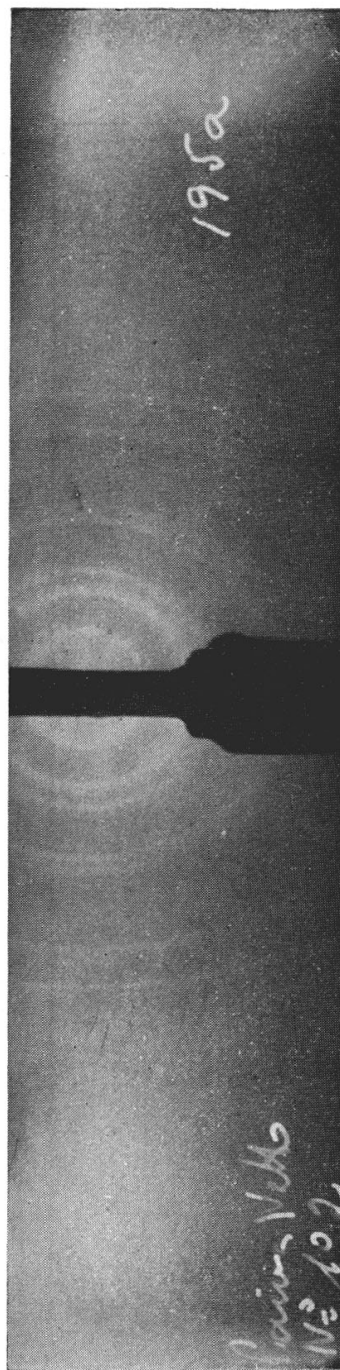
Chapa n.º 24



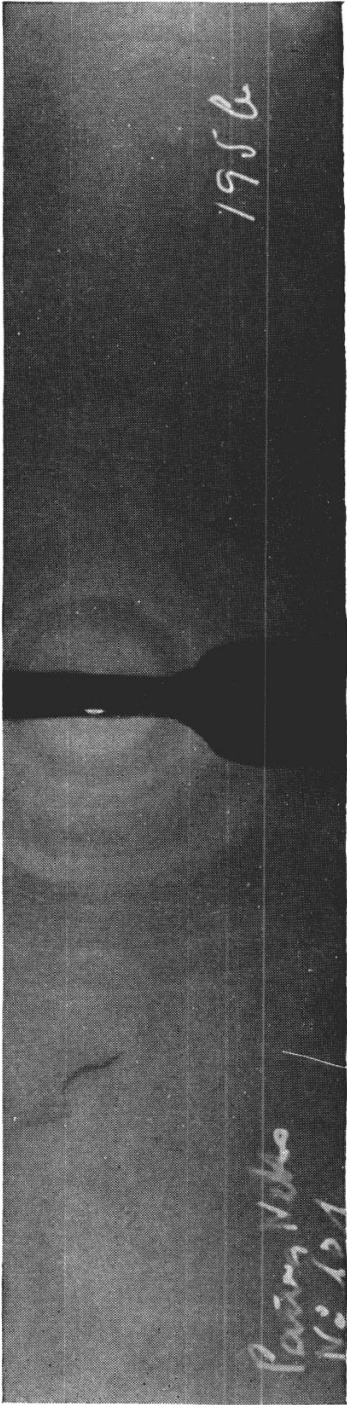
Chapa n.º 25



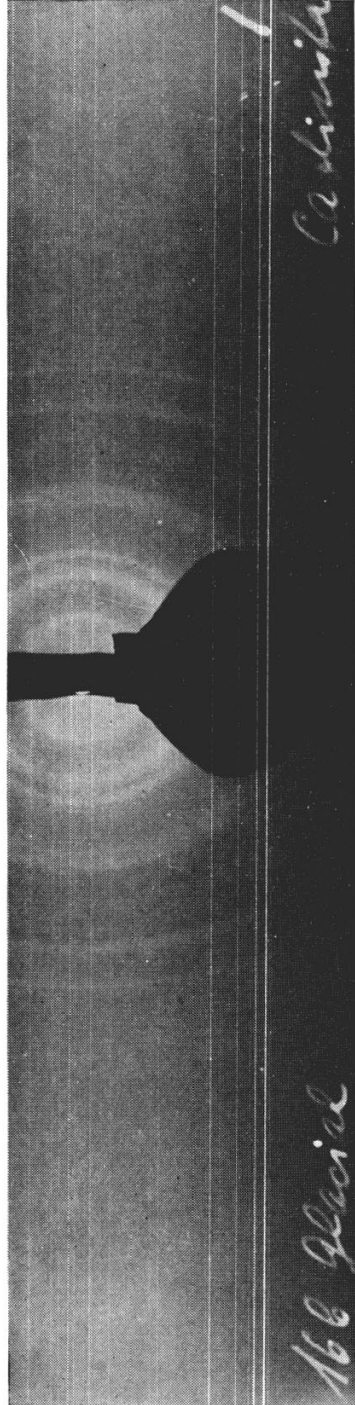
Chapa n.º 26



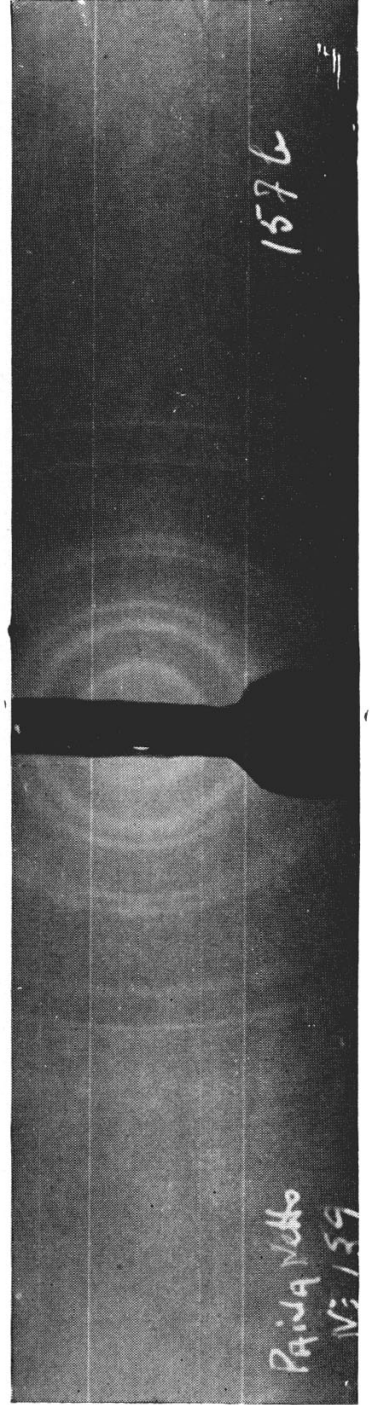
Chapa n.º 27



Chapa n.º  
28



Chapa n.º  
29

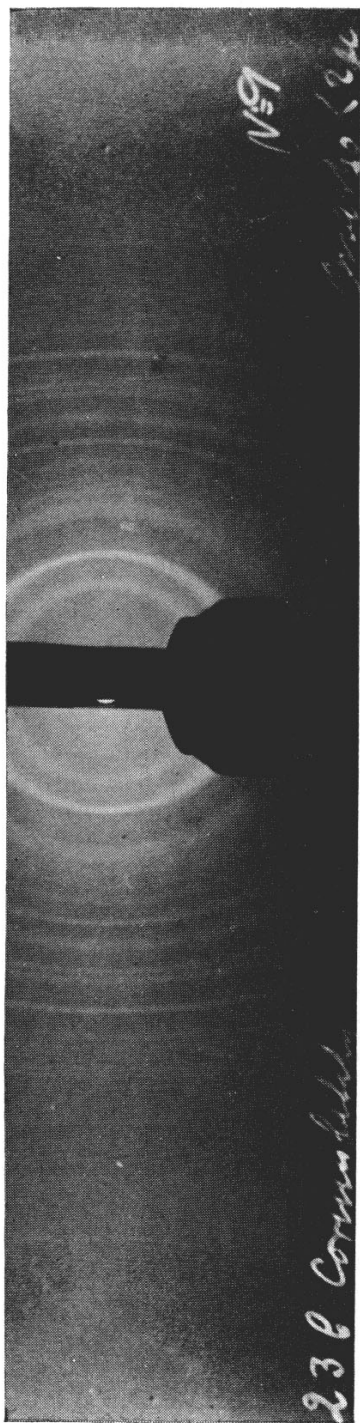


Chapa n.º  
30

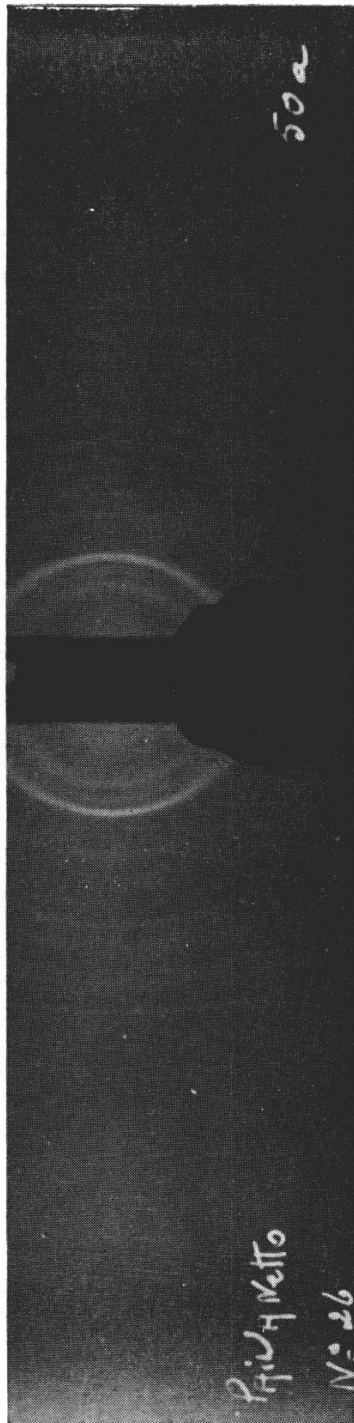
Formação geológica  
CORUMBATAÍ

ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA DA FRAÇÃO ARGILA  
DE PERFÍS SITUADOS NA FORMAÇÃO GEOLÓGICA  
C O R U M B A T A Í

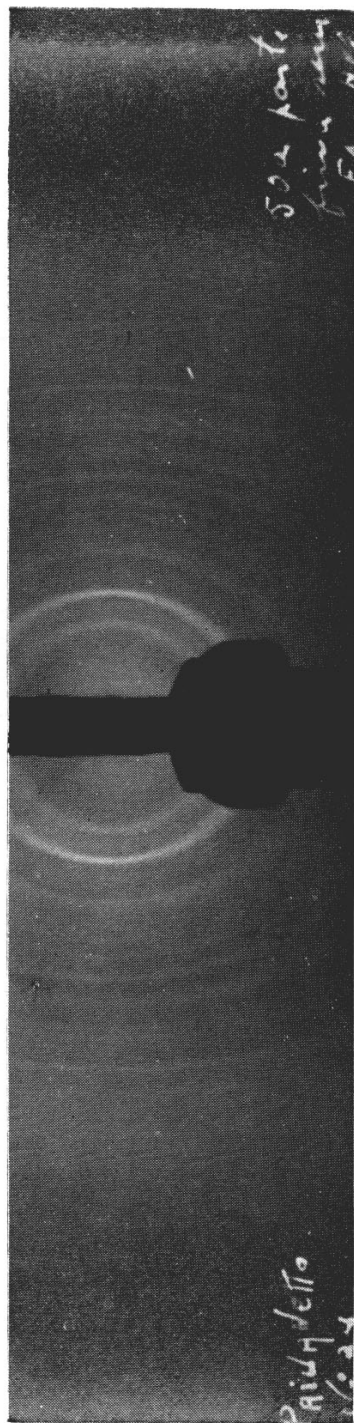
N.º dos perfís	N.º das chapas	LOCALIZAÇÃO DOS PERFÍS DE SOLO	TRATAMENTO RECEBIDO PELA ARGILA	ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA QUALITATIVA
23c	31	Estrada entre Angatuba e Bom Sucesso	nenhum	quarzo < 2 microns
50a	32	Estrada de Rodagem, próximo a Porto Ferreira	idem	idem
50a	33	Idem, porem com tratamento	parte ultra fina da fração argila tratada com HCl $\pm 3 N$	idem
59c	34	Itapetininga, Faz. Araras	tratada com HCl $\pm 3 N$	quarzo < 2 microns + caolinita (pouca)
60b	35	Idem	nenhum	quarzo < 2 microns



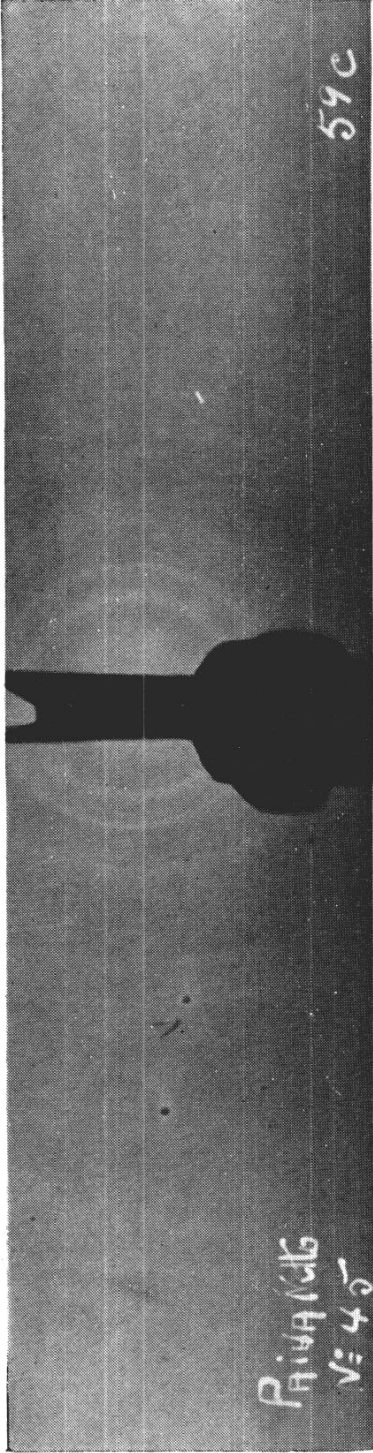
Chapa n.º  
31



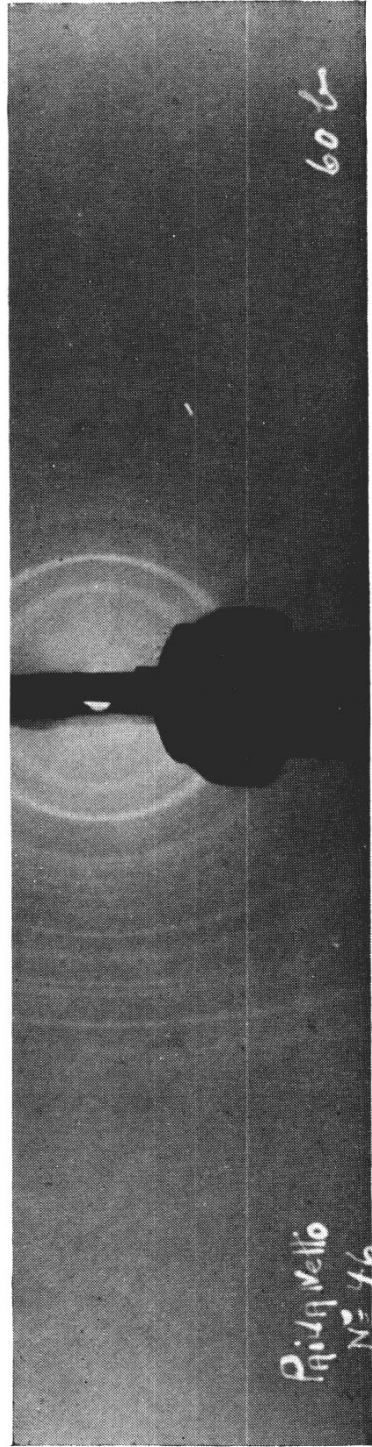
Chapa n.º  
32



Chapa n.º  
33



Chapa n.º 34



Chapa n.º 35

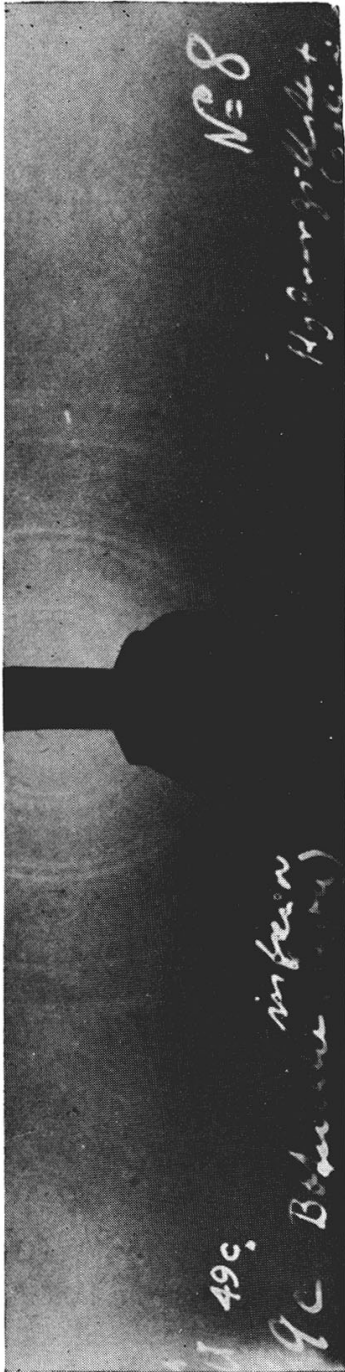


# Formação geológica

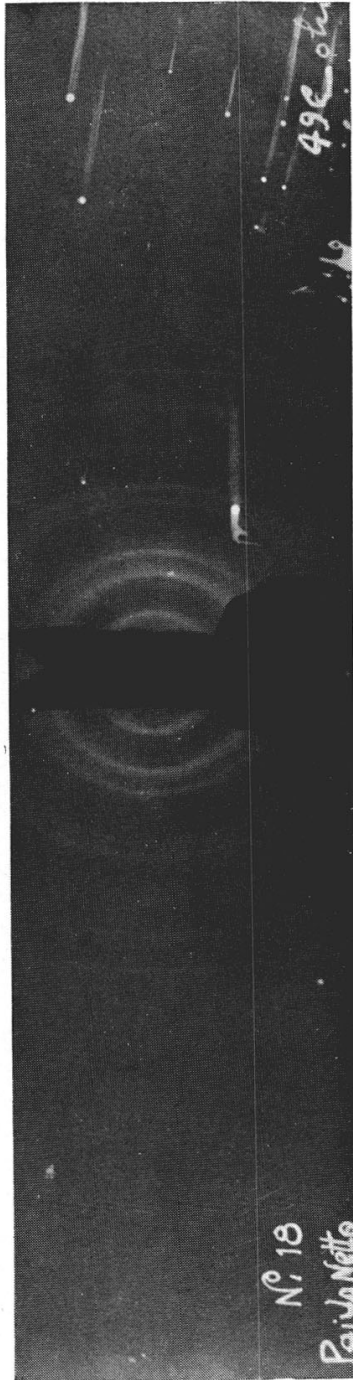
**BOTUCATÚ (LAVA) (TERRA  
ROXA LEGÍTIMA)**

ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA DA FRAÇÃO ARGILA  
DE PERFÍS SITUADOS NA FORMAÇÃO GEOLÓGICA  
BOTUCATÚ (LAVA) (TERRA ROXA LEGÍTIMA)

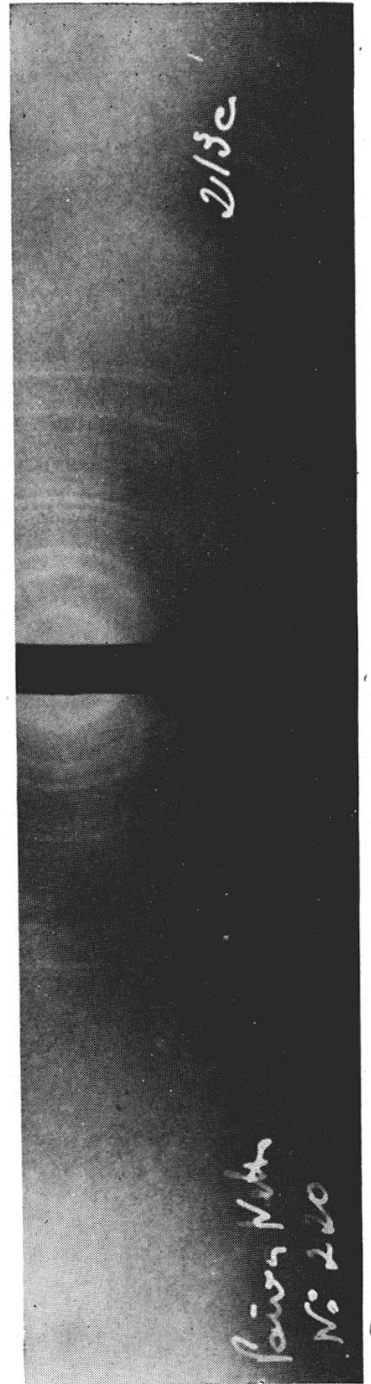
N.º dos perfís	N.º das chapas	LOCALIZAÇÃO DOS PERFÍS DE SOLO	TRATAMENTO RECEBIDO PELA ARGILA	ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA QUALITATIVA
49c	36	Faz. Exp. São José Ribeirão-Preto	nenhum	caolinita + hidrargilita + óxidos hidratados de ferro
49c	37	Idem	tratado com HCl concentrado	caolinita + hidrargilita (pouca) + óxidos hidra- tados de ferro
213c	38	Estrada entre Ipaussú e Chavantes	nenhum	caolinita + óxidos hidra- tados de ferro
49a	39	Faz. Exp. São José Ribeirão-Preto	tratado com HCl concentrado	caolinita + hidrargilita (pouca) + óxidos hidra- tados de ferro
49b	40	Idem, porem horizonte b	Idem	composição idêntica à precedente
49c	41	Idem, porem horizonte c	nenhum	caolinita + hidrargilita + óxidos hidratados de ferro



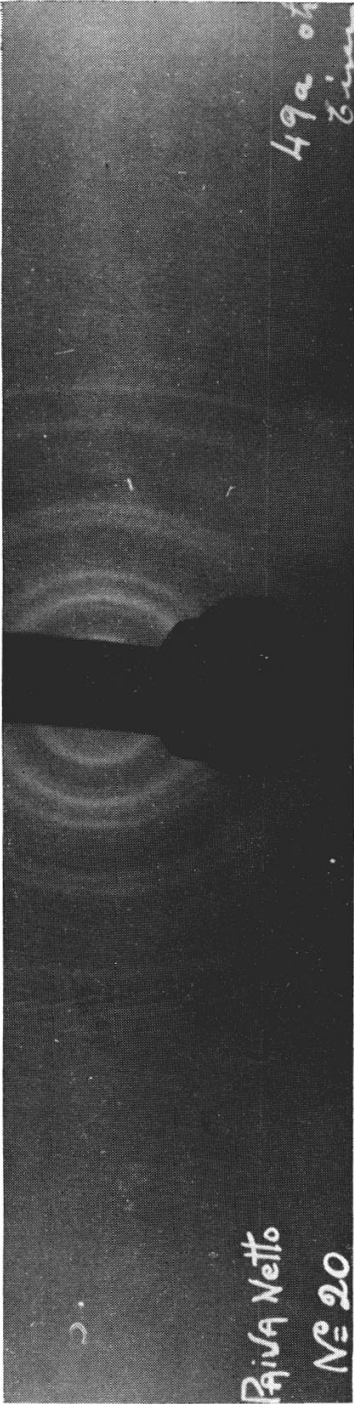
Chapa n.º  
36



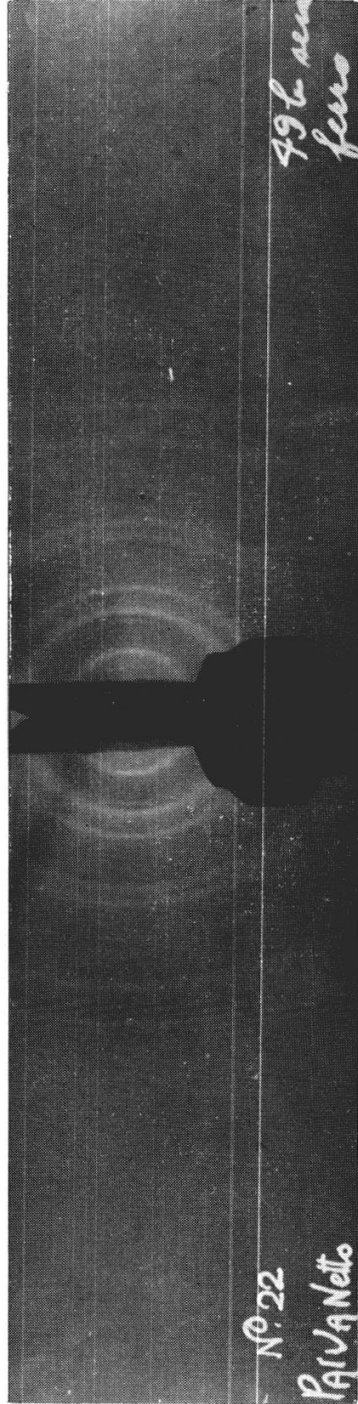
Chapa n.º  
37



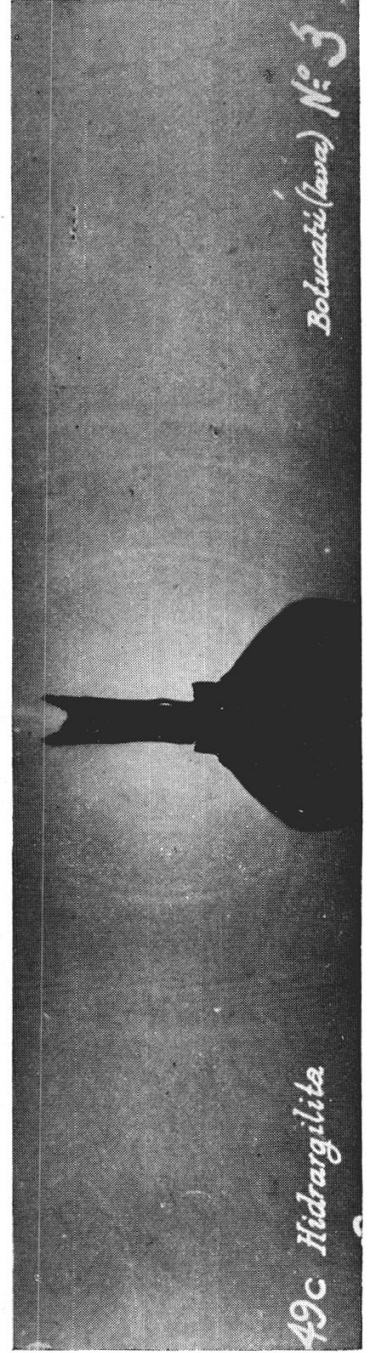
Chapa n.º  
38



Chapa n.º  
39



Chapa n.º  
40



Chapa n.º  
41

**Formação geológica**  
**CAIUÁ? BAURÚ INFERIOR?**

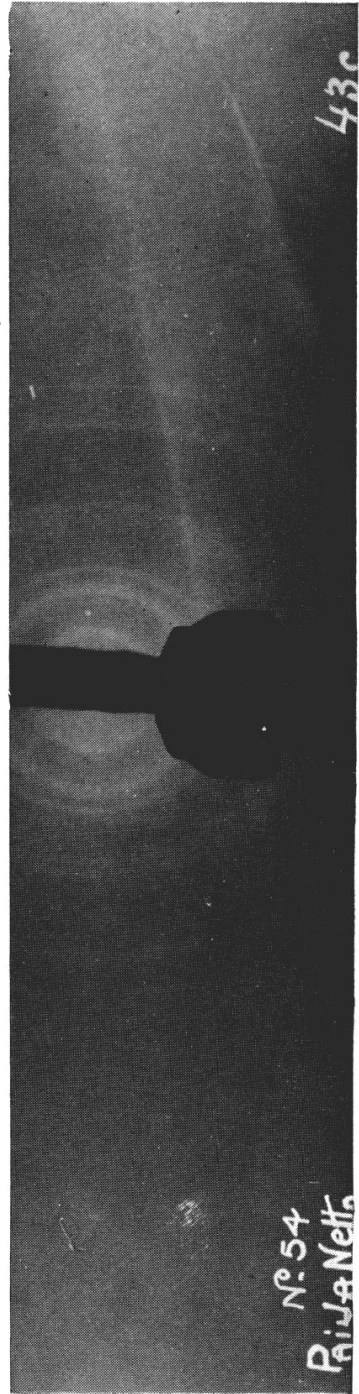
ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA DA FRAÇÃO ARGILA  
DE PERFÍS SITUADOS NA FORMAÇÃO GEOLÓGICA  
CAIUÁ ? BAURÚ INFERIOR ?

N.º dos perfís	N.º das chapas	LOCALIZAÇÃO DOS PERFÍS DE SOLO	TRATAMENTO RECEBIDO PELA ARGILA	ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA QUALITATIVA
43b	42	Estrada entre Araraquara e Matão	nenhum	caolinita + hidrargilita
43c	43	Idem, porem horizonte c	Idem	Idem
72a	44	Entre Araraquara e Nova Paulicéia	"	caolinita + hidrargilita (pouquíssima)
72b	45	Idem, porem horizonte b	"	idem
80a	46	Estrada entre Brodowsky e Batatais	"	hidrargilita + caolinita (pouquíssima)
80b	47	Idem, porem horizonte b	"	idem
83a	48	Estrada entre Pedregulho e Cristais	"	"
83b	49	Idem, porem horizonte b	"	hidrargilita + caolinita (pouquíssima)
101a	50	Estrada entre Araçatuba e Iporanga	"	caolinita + hidrargilita (pouca)
101b	51	Idem, porem horizonte b	"	idem
108a	52	Arapuá, E. M. Grosso, próximo à divisa com São Paulo	"	"
108b	53	Idem, porem horizonte b	"	"
111a	54	Mandaguari, próximo a Presidente Prudente	"	"
111b	55	Idem, porem horizonte b	"	"
27c	56	Entre Avaré e Itatinga	"	caolinita + hidrargilita

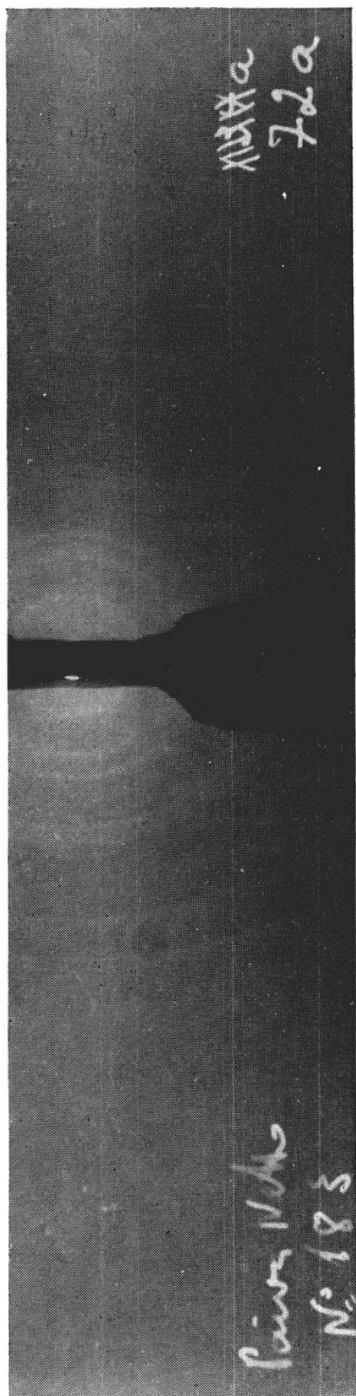
Estas amostras, geologicamente, estão classificadas como sendo CAIUÁ (Baurú inferior); isto, entretanto, devemos tomar com certa reserva.



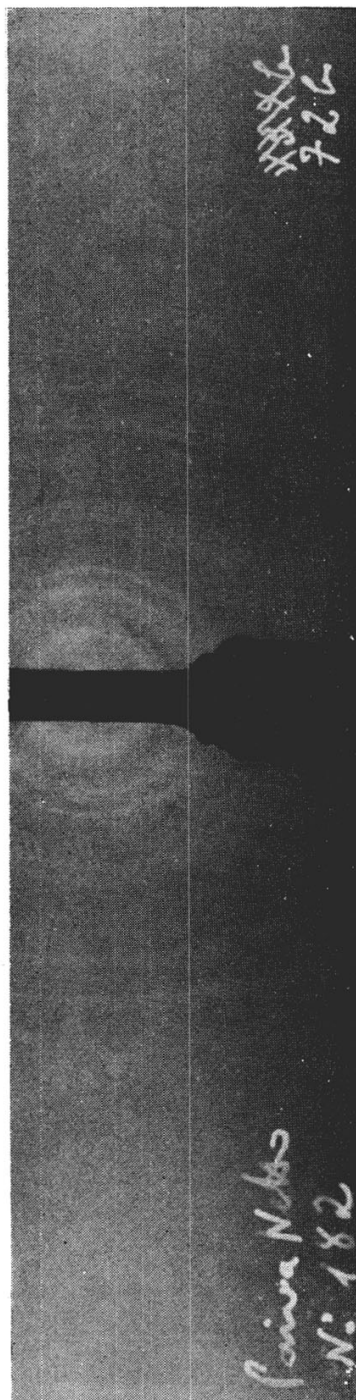
Chapa n.º 42



Chapa n.º 43

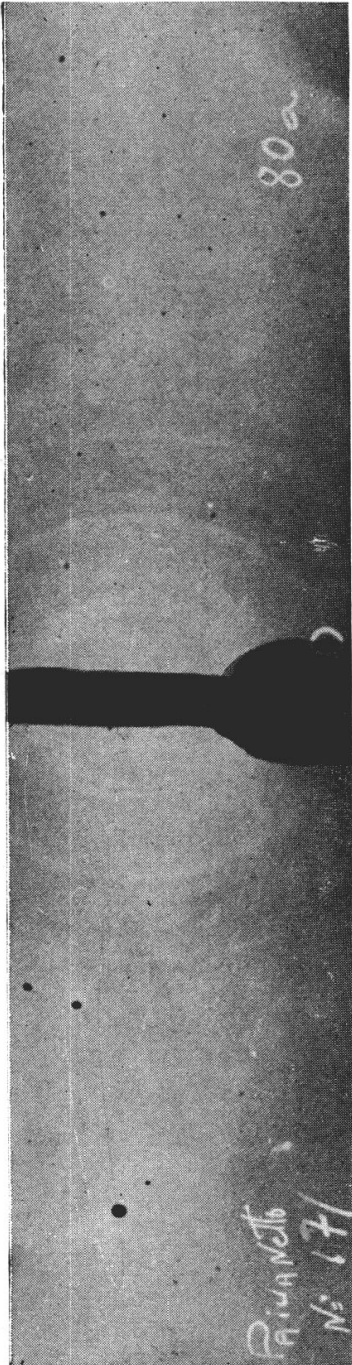


Chapa n.º 44

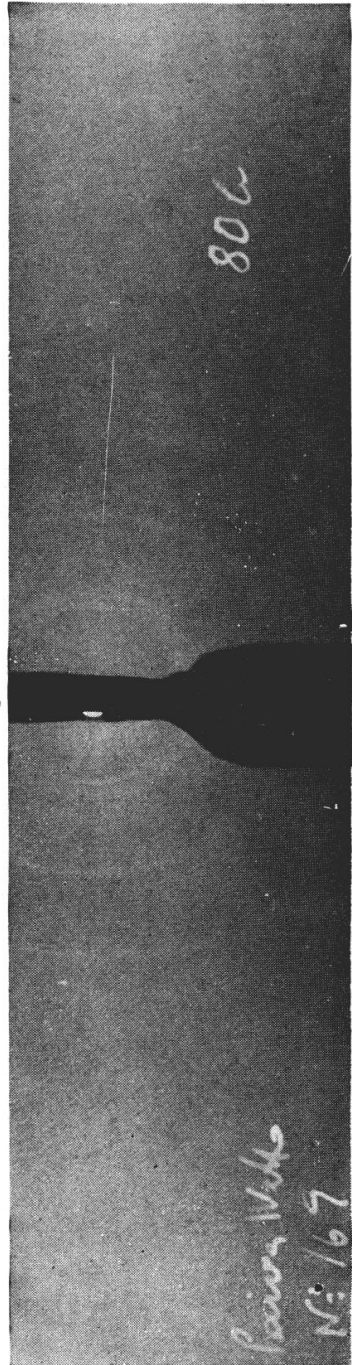


Chapa n.º 45





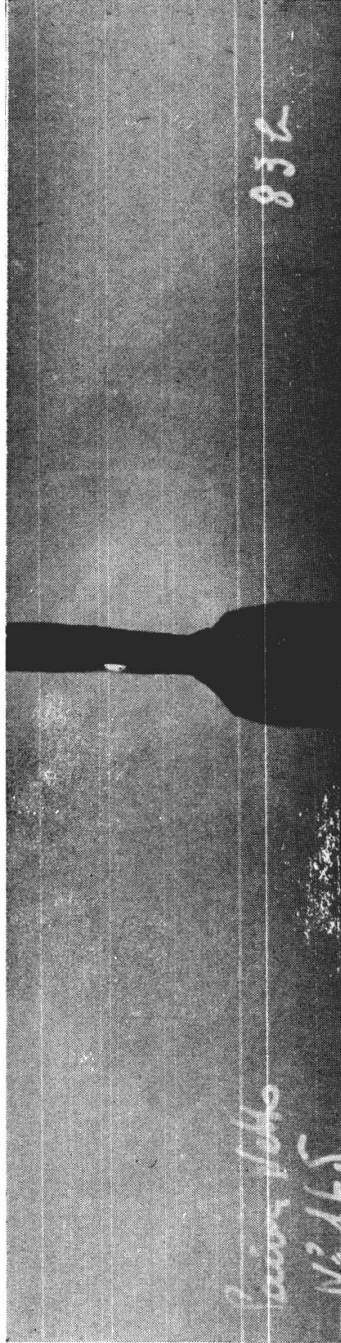
Chapa n.º 46



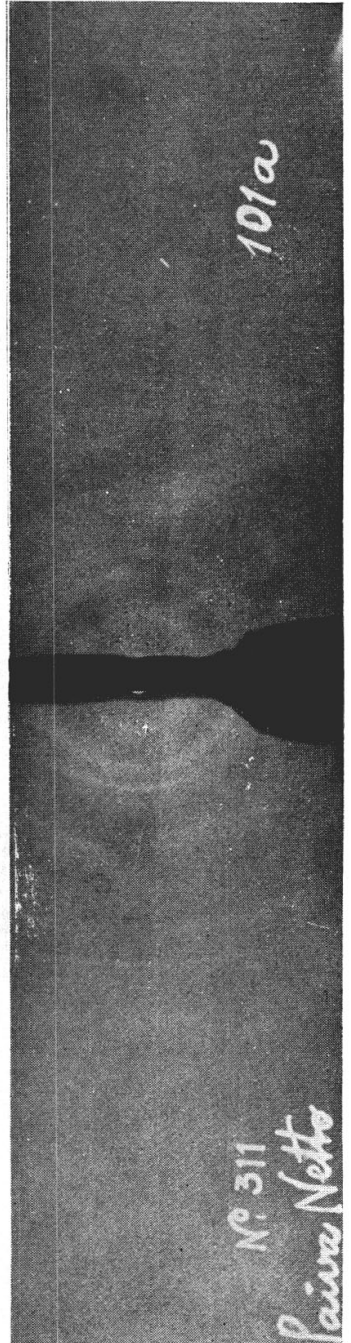
Chapa n.º 47



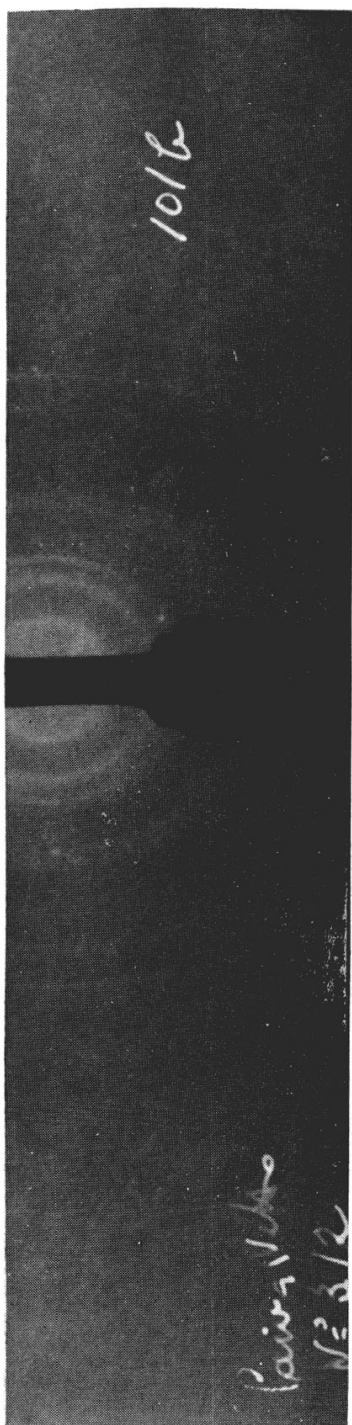
Chapa n.º  
48



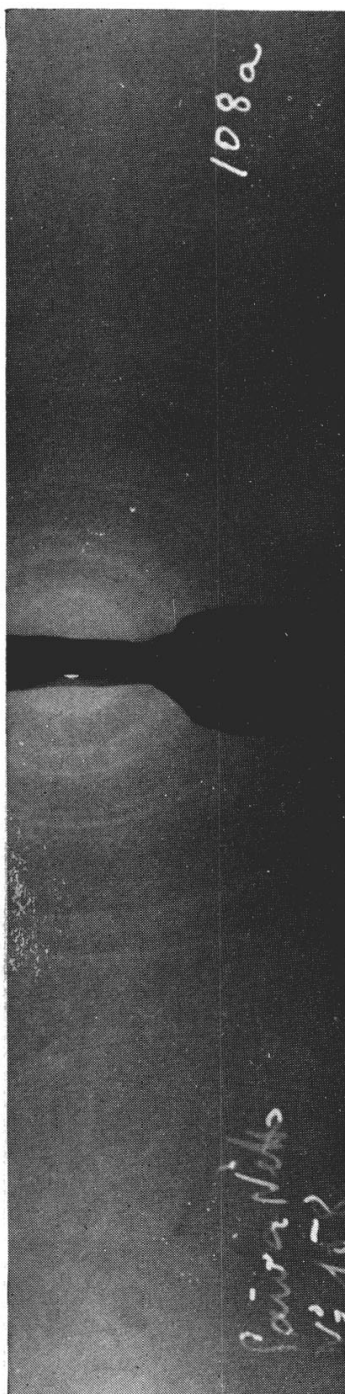
Chapa n.º  
49



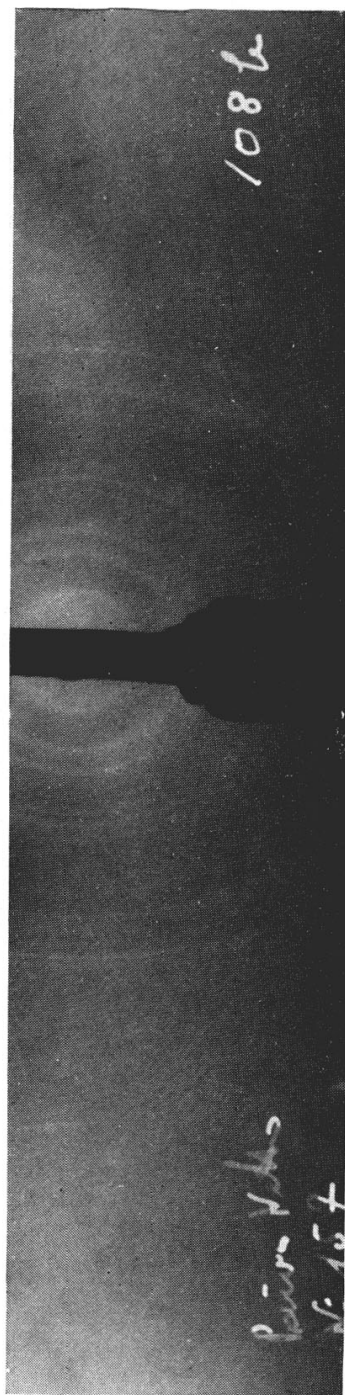
Chapa n.º  
50



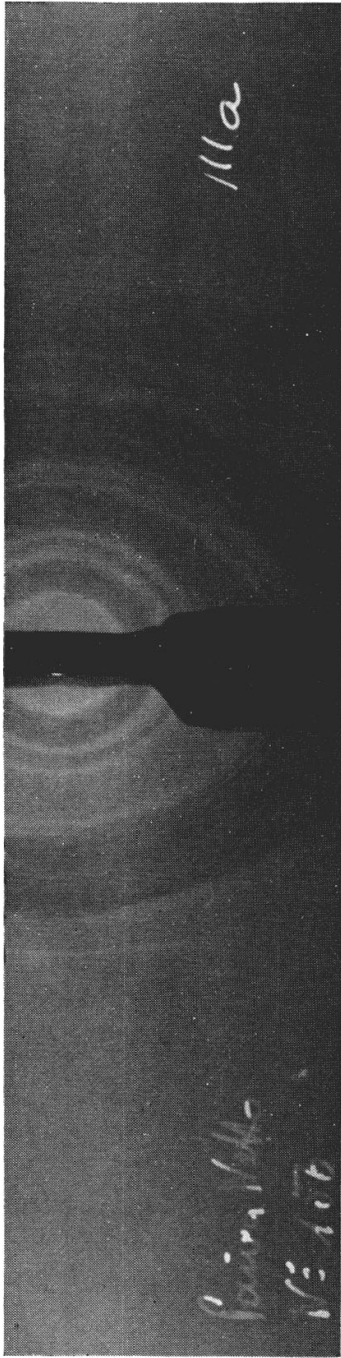
Chapa n.º  
51



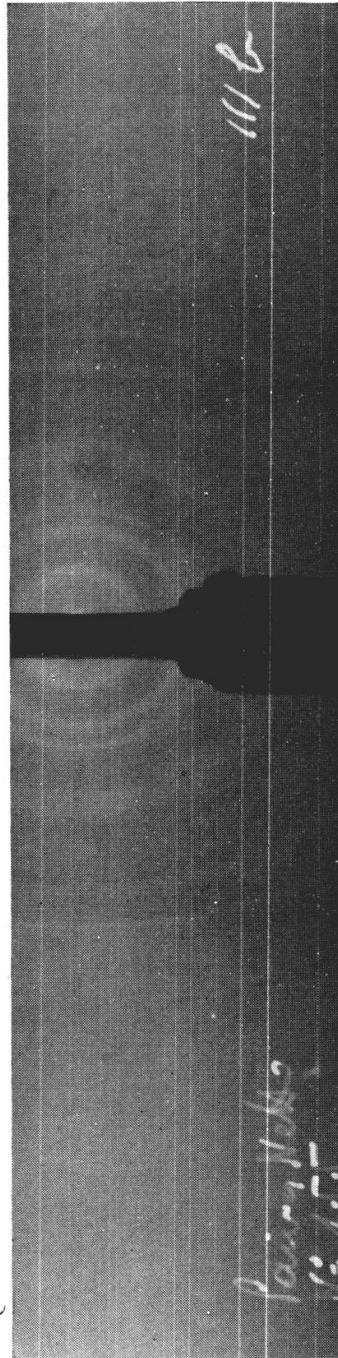
Chapa n.º  
52



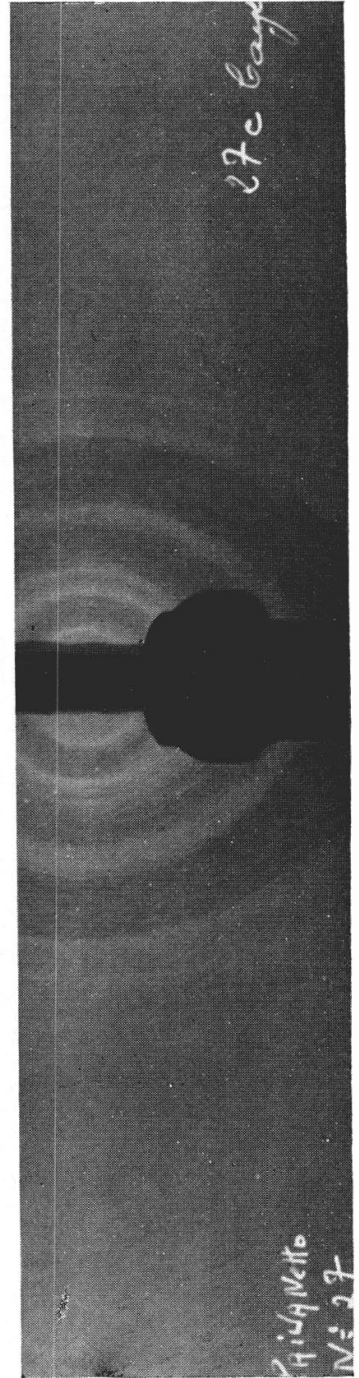
Chapa n.º  
53



Chapa n.º  
54



Chapa n.º  
55

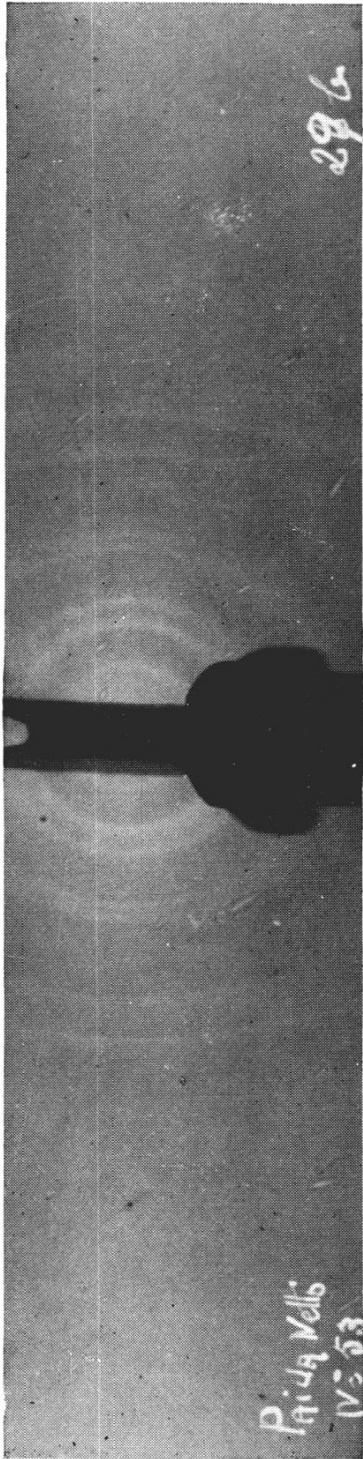


Chapa n.º  
56

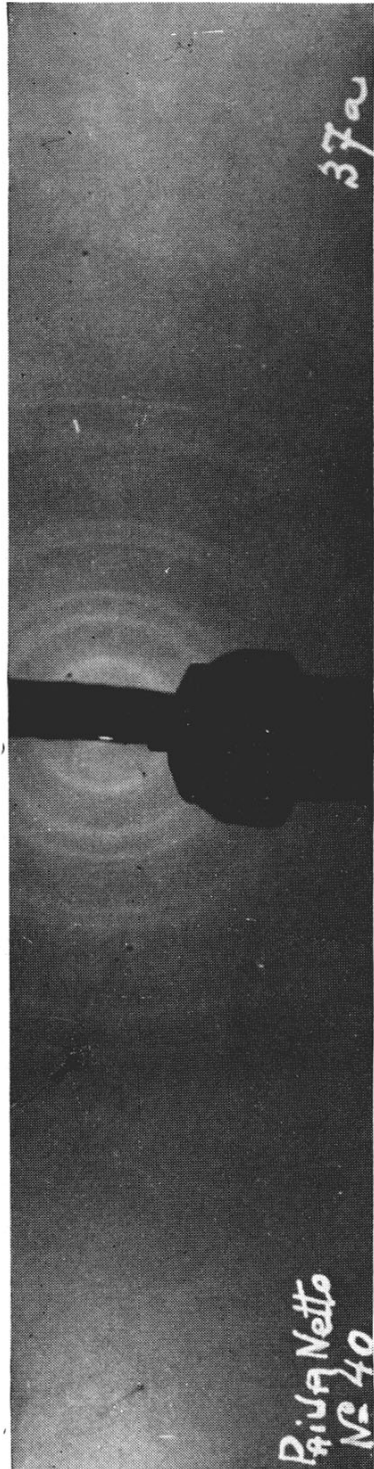
**Formação geológica**  
**BAURÚ (SUPERIOR)**

ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA DA FRAÇÃO ARGILA  
DE PERFÍS SITUADOS NA FORMAÇÃO GEOLÓGICA  
BAURÚ (SUPERIOR)

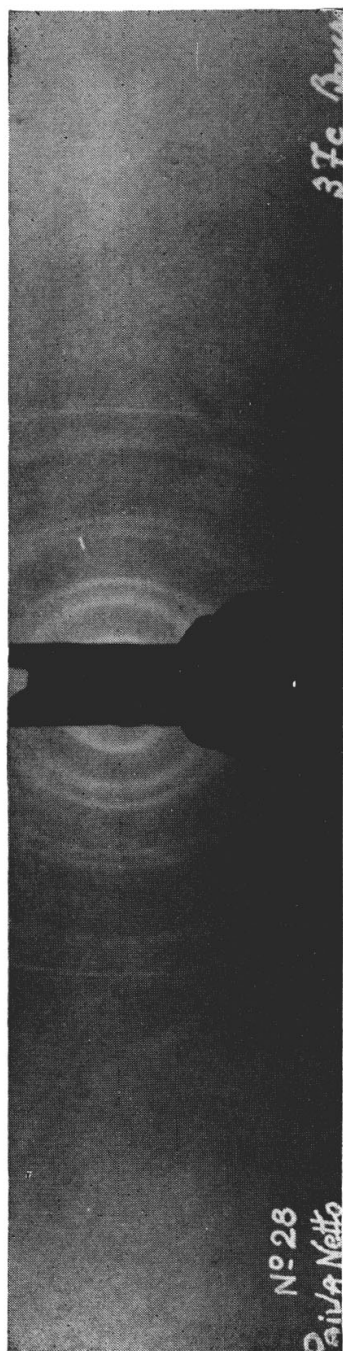
N.º dos perfís	N.º das chapas	LOCALIZAÇÃO DOS PERFÍS DE SOLO	TRATAMENTO RECEBIDO PELA ARGILA	ANÁLISE ROENTGENOGRÁFICA QUALITATIVA
27b	57	Estrada entre Agudos e Baurú	nenhum	caolinita
37a	58	Entre Nova Granada e Água Doce	"	idem
37c	59	Idem, pore m horizonte c	"	"
39a	60	Pindorama, próximo à Estação Experimental do I. A.	"	caolinita + SiO <sub>2</sub> (quarzo) pouquíssimo
40b	61	Próximo ao anterior	"	idem
41a	62	Próximo ao anterior	"	"
41b	63	Idem, pore m horizonte b	"	"
42c	64	Entre Taquaritinga e Matão	"	"
77a	65	Monte Alto	"	argila montmorillonítica
77b	66	Idem, pore m horizonte b	"	idem
89a	67	Entre Itambé e Olímpia	"	caolinita + SiO <sub>2</sub> (quarzo) pouquíssimo
121a	68	Marília	"	caolinita + SiO <sub>2</sub> (quarzo) + argila montmorillonítica (pouquíssima)
121b	69	Marília	"	caolinita + montmorillonita + SiO <sub>2</sub> (quarzo) pouquíssimo
125b	70	Entre Baurú e Guaianás	"	caolinita + SiO <sub>2</sub> (quarzo) (pouquíssimo)
145a	71	Baurú — Faz. Val de Palmas	"	caolinita
145b	72	Idem, horizonte b	"	idem
219b	73	Próximo a Quatá em direção a Rancharia	"	caolinita + SiO <sub>2</sub> (quarzo) pouquíssimo
77c	74	Monte Alto	"	argila montmorillonítica
102a	75	Próximo a Araçatuba, em direção a Frutal	"	caolinita
124a	76	Pirajuf—Usina Miranda	idem	caolinita + argila X ou ilita
38b	77	Pindorama — Est. Exp. do I. A.	idem	caolinita
77a	78	Monte Alto	tratado com HCl	argila montmorillonítica
77b	79	Monte Alto	idem	idem



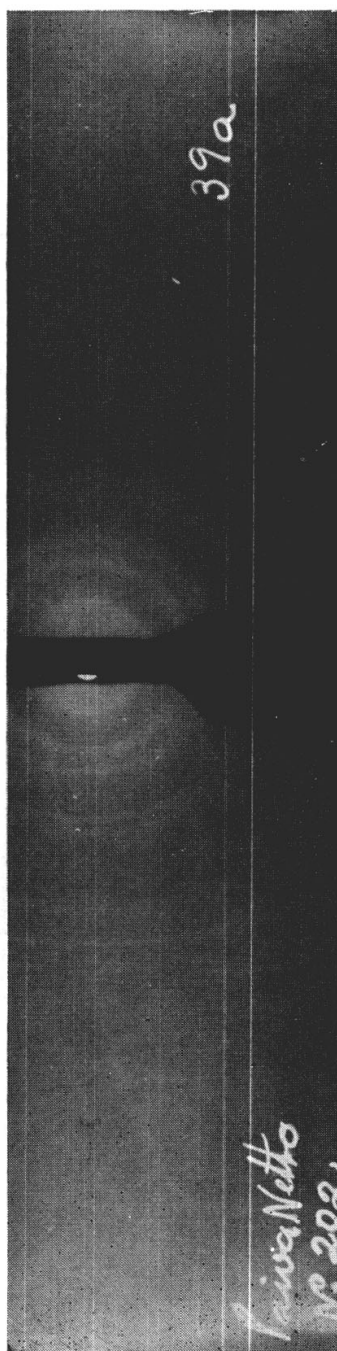
Chapa n.º 57



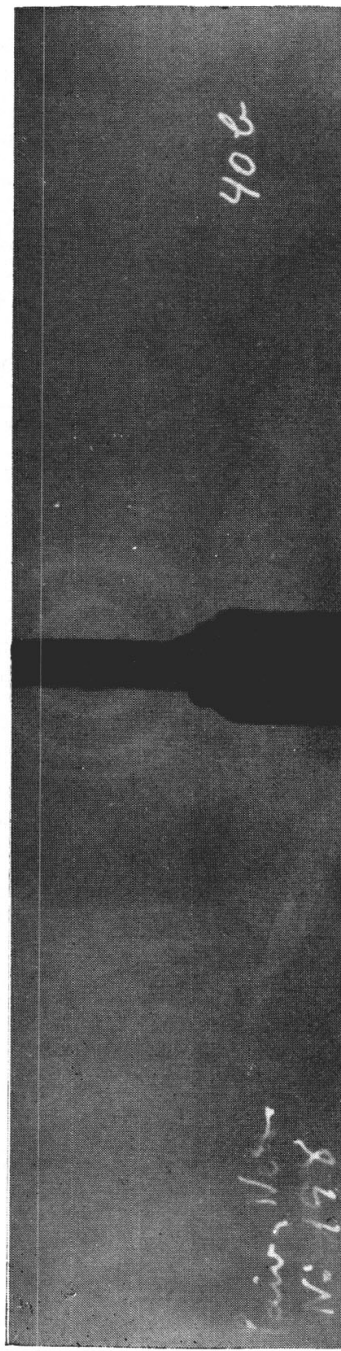
Chapa n.º 58



Chapa n.º  
59



Chapa n.º  
60

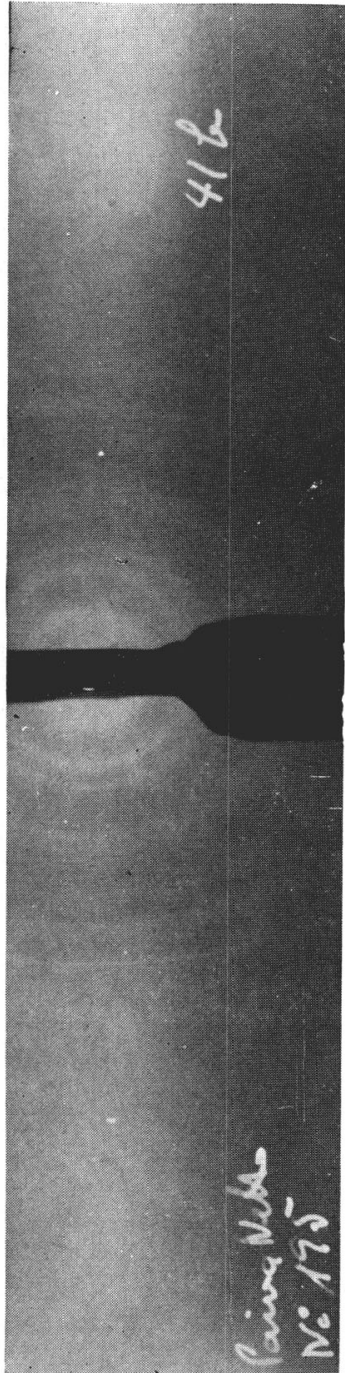


Chapa n.º  
61

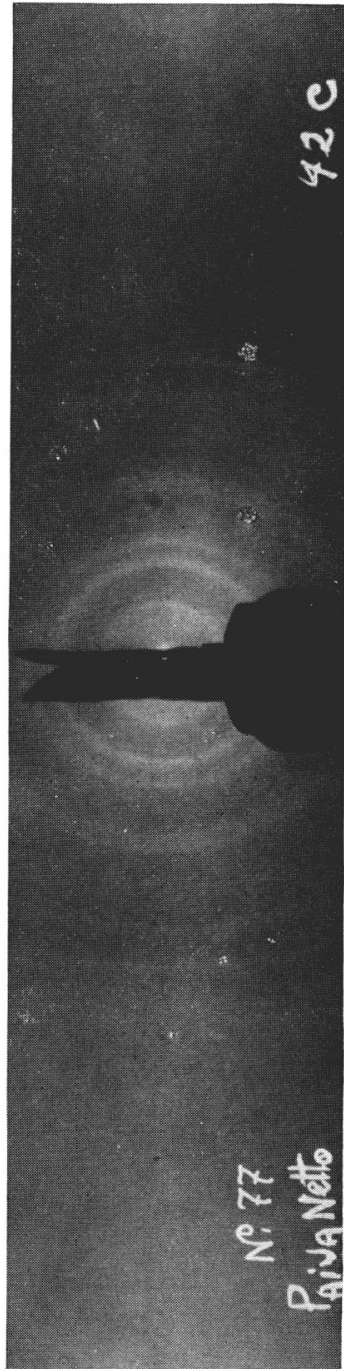




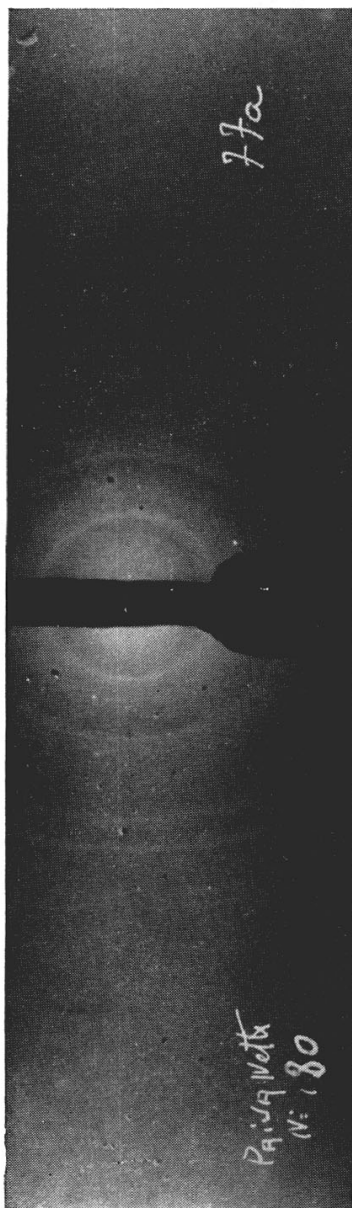
Chapa n.º  
62



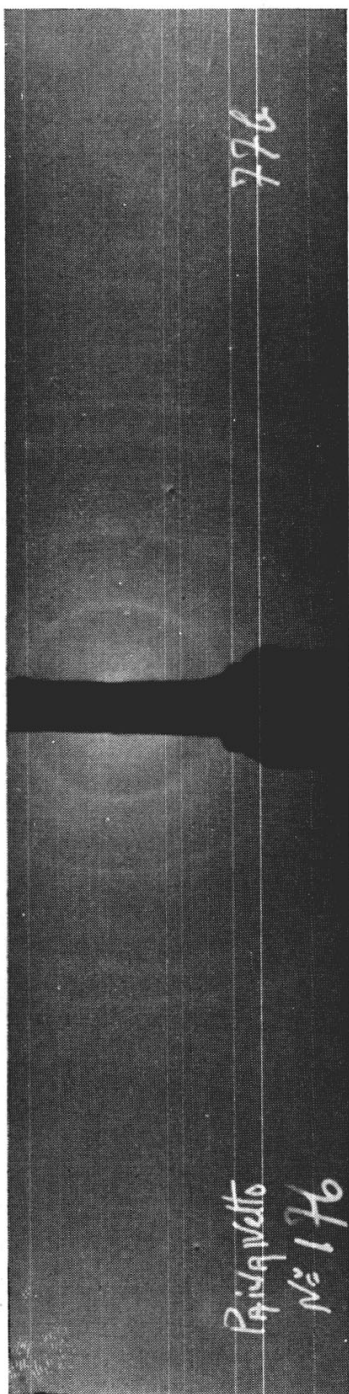
Chapa n.º  
63



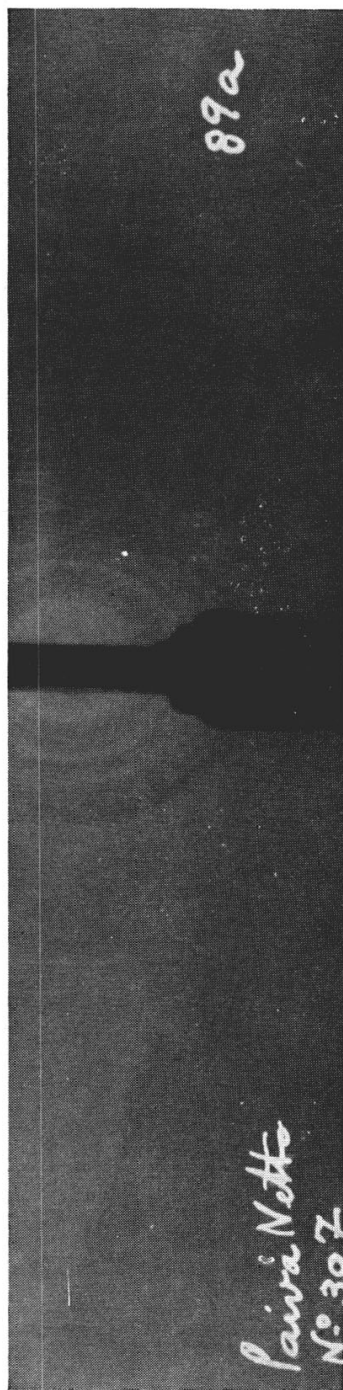
Chapa n.º  
64



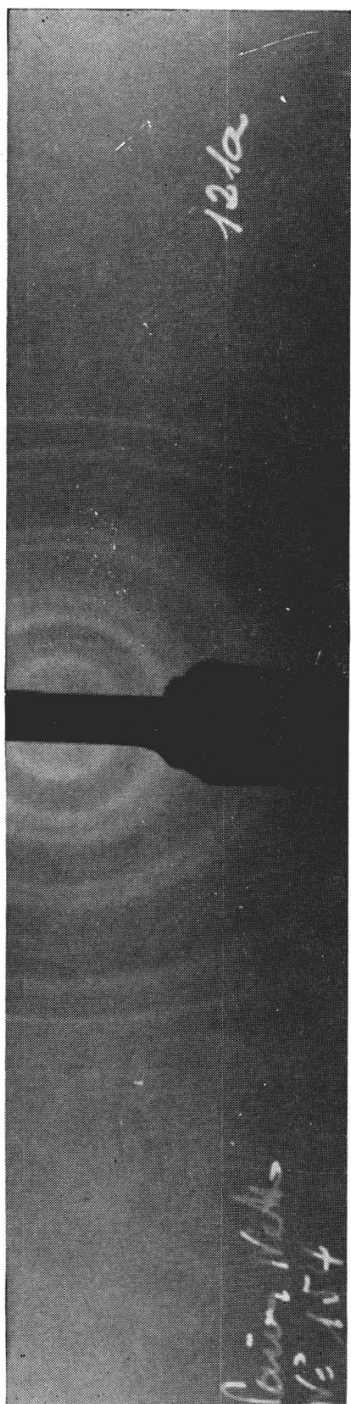
Chapa n.º  
65



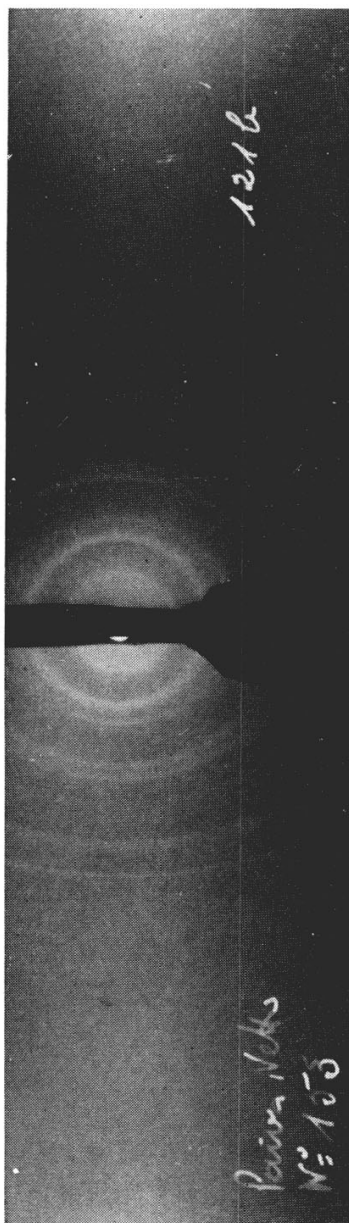
Chapa n.º  
66



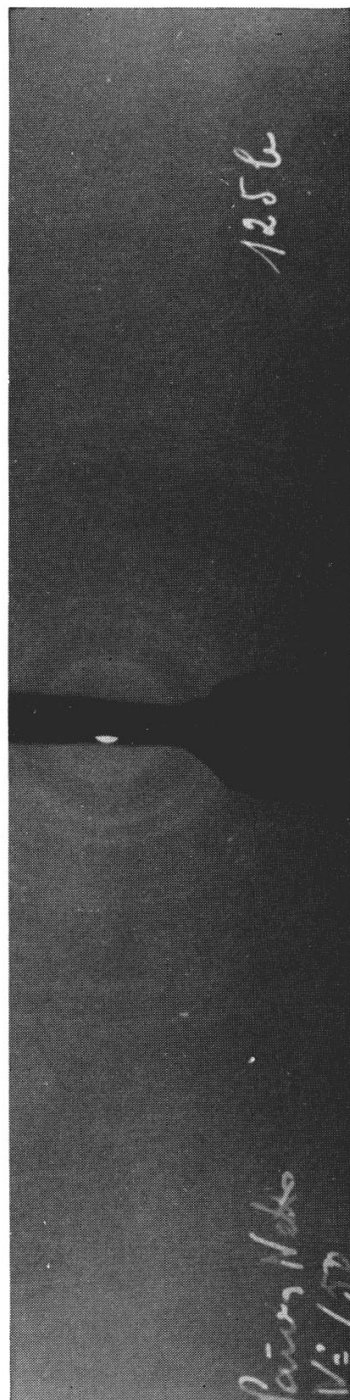
Chapa n.º  
67



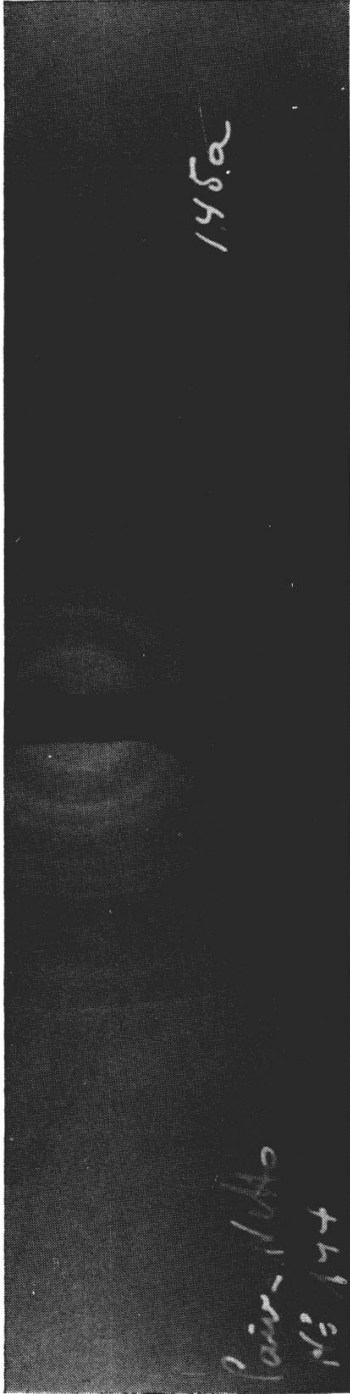
Chapa n.º  
68



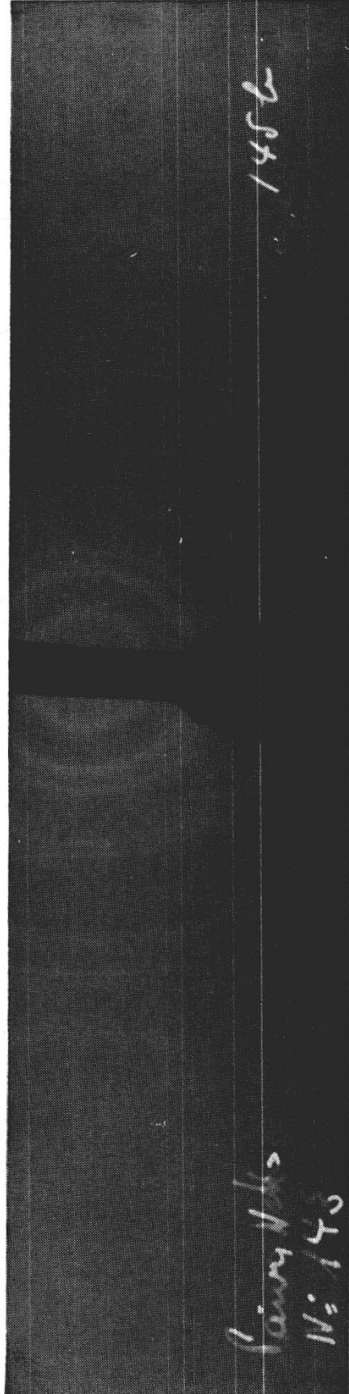
Chapa n.º  
69



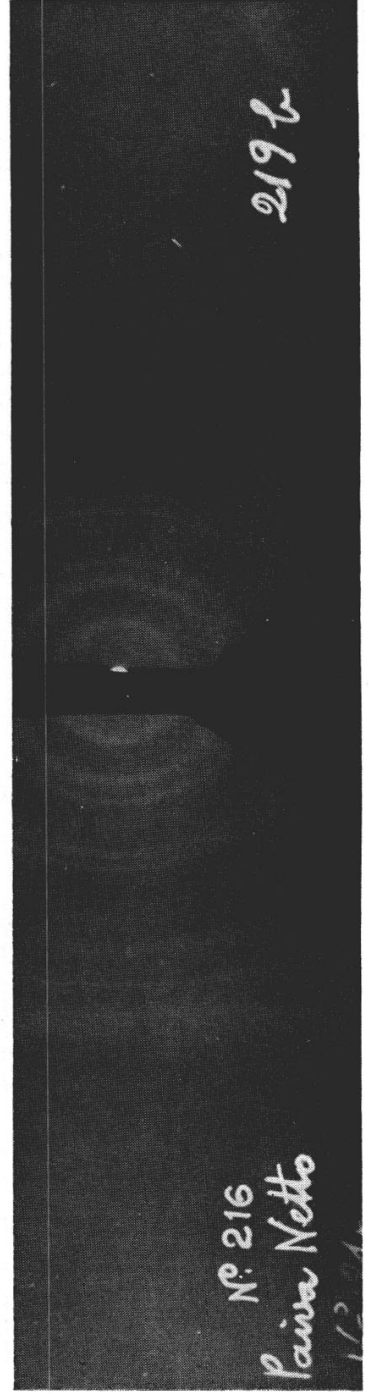
Chapa n.º  
70



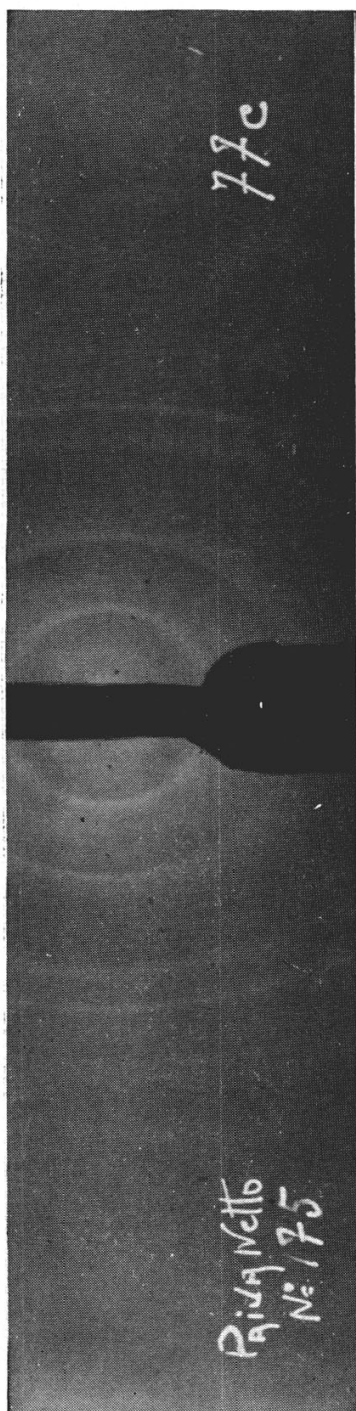
Chapa n.º  
71



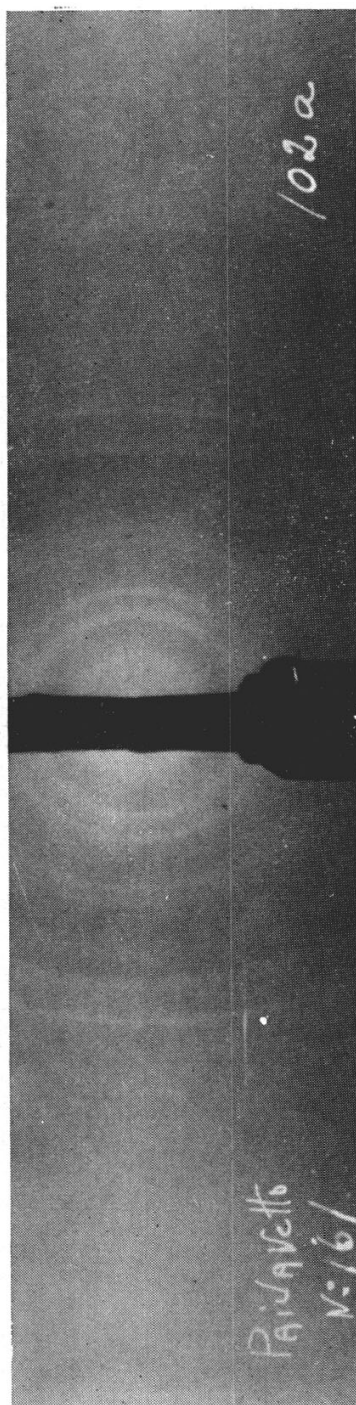
Chapa n.º  
72



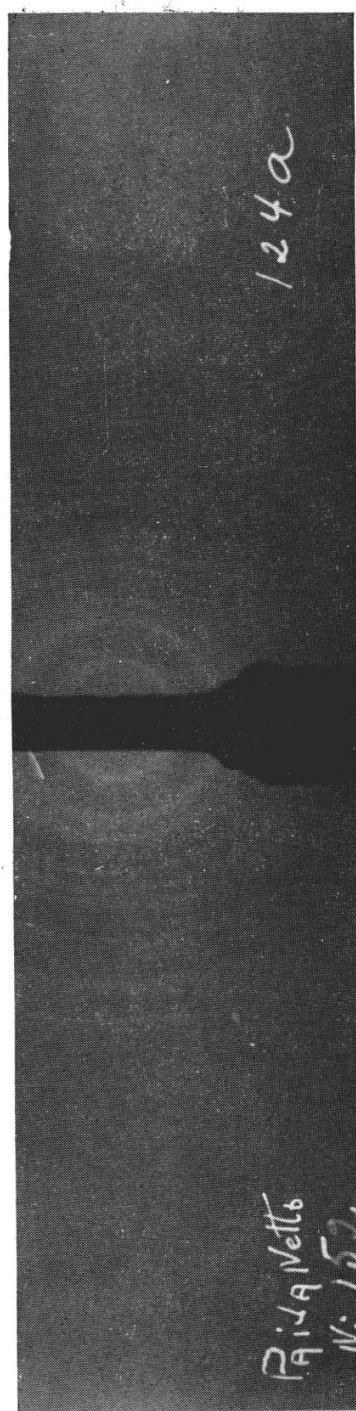
Chapa n.º  
73



Chapa n.º  
74

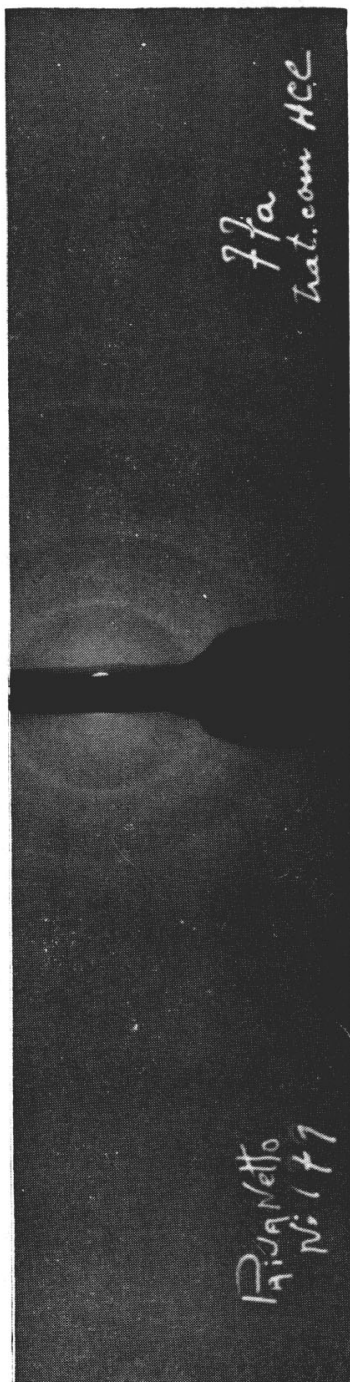


Chapa n.º  
75

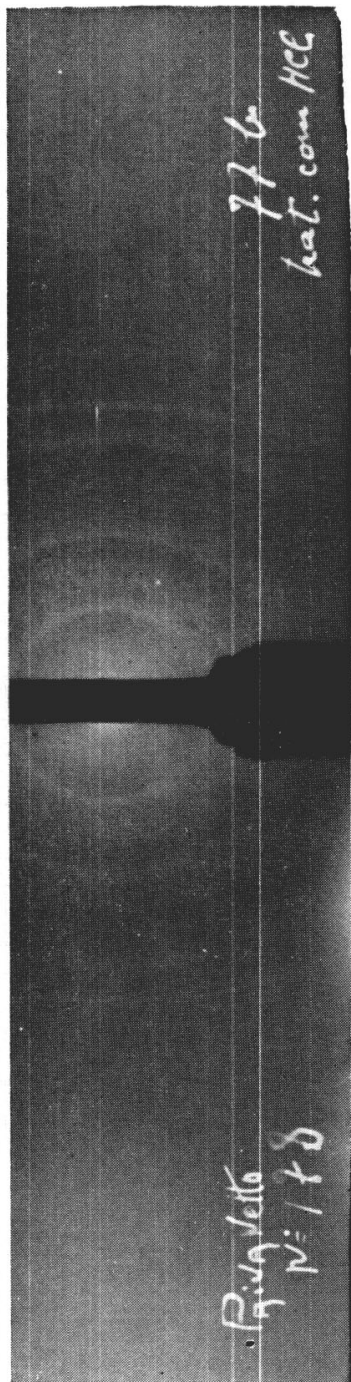


Chapa n.º  
76

Chapa n.º  
77



Chapa n.º  
78



Chapa n.º  
79

