

2 ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SOLO

Paulo Afonso Ferreira

2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

2.1.1 Equilíbrio químico

Dentre as teorias empregadas para explicar as reações de equilíbrio entre os reagentes e o produto da reação, destaca-se a Lei de Guldberg-Waage ou Lei de Ação das Massas: “**A velocidade de uma reação, num certo instante, a cada temperatura, é proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes**” Em outras palavras, a velocidade da reação depende do número de colisões por unidade de tempo, fração molar e colisões eficazes. O número de colisões eficazes, por sua vez, depende fundamentalmente da temperatura e do catalisador.

A velocidade de reação (V) entre os reagentes A e B, portanto, será



$$V = K [A]^a [B]^b$$

O símbolo [] representa a concentração Molar e K é uma constante de proporcionalidade.

Exemplo:



$$V = K [SO_3]^2 [O_2]$$

Constante de equilíbrio

Seja a reação



$$V_1 = K_1 [A]^a [B]^b \quad (\text{reagente})$$

$$V_2 = K_2 [C]^c [D]^d \quad (\text{produto})$$

No equilíbrio, $V_1 = V_2$, ou seja,

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d, \text{ ou } \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Fazendo a relação $\frac{K_1}{K_2} = K_e$, em que K_e é a constante de equilíbrio, obtém-se

$$K_e = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.2)$$

Fatores que afetam o equilíbrio químico

Lei de Chatelier - “Se num sistema em equilíbrio for exercida uma ação externa tal que suas propriedades termodinâmicas sejam modificadas, o equilíbrio deslocará no sentido de opor-se àquela ação”.

Exemplos:

1. **Concentração:** conforme a Equação 2.1, aumentando a concentração do reagente A, o equilíbrio desloca-se no sentido de que A diminua, ou seja, para a direita;
2. **Temperatura:** aumentando a temperatura, o equilíbrio desloca-se no sentido de que o sistema absorva a temperatura; e
3. **Pressão:** aumentando a pressão, o equilíbrio desloca-se no sentido de que a pressão diminua. Por exemplo, em $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, o equilíbrio se deslocará no sentido de formar o menor número de moles, isto é, da esquerda para a direita.

2.1.2 Concentração e atividade

Atividade é a concentração efetiva de um íon ou soluto **i**. O conceito de atividade restringe-se às interações eletrostáticas de banda larga. Aquelas de banda mais curta são denominadas íons complexos e pares iônicos. Quando o comportamento do soluto **i** for ideal, isto é, não houver qualquer interação íon-íon ou íon-solvente, a concentração c_i é igual à atividade a_i .

A atividade é definida, quantitativamente, pela relação

$$a_i = \beta_i c_i \quad (2.3)$$

em que,

a_i - atividade do íon **i**;

β_i - coeficiente de atividade do íon **i**; e

c_i - concentração analítica do íon **i**.

Quando a concentração da solução é relativamente baixa, o coeficiente de atividade β_i é inferior a um, ou seja, a concentração é maior do que a atividade. Esta condição corresponde à região **A** da Figura 2.1, na qual predominam as atrações íon-íon, isto é, $a_i < c_i \Rightarrow \beta_i < 1$.

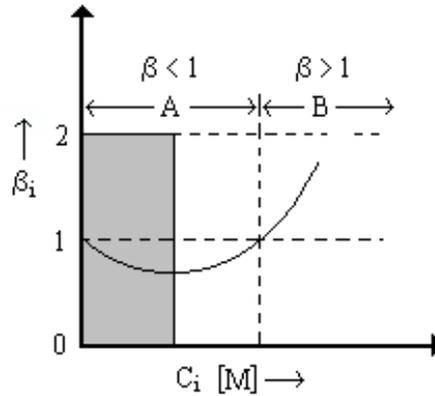


Figura 2.1 Valores do coeficiente de atividade em função da concentração.

A área sombreada, na região A da Figura 2.1, ilustra as concentrações dos solutos, normalmente encontradas no solo. Na região B ocorre a solvatação, ou seja, a fixação de moléculas de água pelos íons do soluto fazendo com que a concentração efetiva aumente, isto é, $a_i > c_i \Rightarrow \beta_i > 1$.

Existem várias expressões para calcular o coeficiente de atividade. Dentre elas, serão abordadas as seguintes:

a) Lei de Debye - Huckel simplificada

$$-\log \beta_i = AZ_i^2 \mu^{1/2} \quad (2.4)$$

Válida apenas para soluções muito diluídas.

b) Lei de Debye - Huckel estendida

$$-\log \beta_i = \frac{AZ_i^2 \mu^{1/2}}{1 + Ba_{ih} \mu^{1/2}} \quad (2.5)$$

Válida para soluções mais concentradas.

c) Equação de Guntelberg

$$-\log \beta_i = \frac{AZ_i^2 \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} \quad (2.6)$$

d) Equação de Davies

$$-\log \beta_i = \frac{AZ_i^2 \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - b\mu \quad (2.7)$$

em que,

A e B - constantes que dependem da temperatura e natureza do solvente, sendo que para água a 25°C, $A = 0,509$ e $B = 0,33 \times 10^8$;

Z_i - valência do íon i;

a_{ih} - tamanho do íon hidratado;
 b - parâmetro de distorção, o qual varia entre 0,2 a 0,3.; e
 μ - força iônica, parâmetro que considera a concentração e os efeitos eletrostáticos dos íons.

A força iônica é calculada por meio da equação de Lewis - Randall

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (2.8)$$

A força iônica é um índice da força do campo elétrico que os íons experimentam em solução. Quando $\mu \rightarrow 0$, $\beta_i \rightarrow 1 \Rightarrow a_i \rightarrow c_i$. O coeficiente de atividade β diminui com acréscimos em μ , sendo esta diminuição maior para os íons trivalentes seguidos dos bivalentes e monovalentes (Figura 2.2).

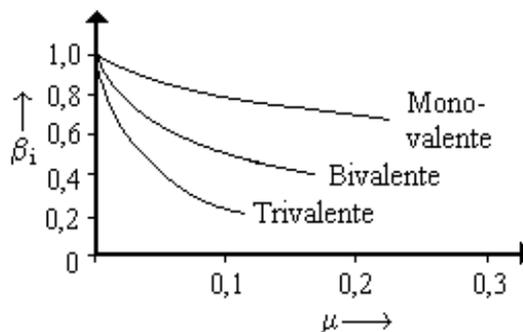


Figura 2.2 Valores do coeficiente de atividade em função da força iônica de íons monovalentes, bivalentes e trivalentes.

A atividade de um sal é igual ao produto das atividades de seus íons elevadas à potência apropriada. Por exemplo, a atividade do $MgCl_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2Cl^-$ é

$$a_{MgCl_2} = a_{Mg} a_{Cl}^2 = (\beta_{Mg} C_{Mg})(\beta_{Cl} C_{Cl})^2 \quad (2.9)$$

em que,

β_{Mg} e β_{Cl} - coeficientes de atividade do magnésio e cloro; e
 C_{Mg} e C_{Cl} - concentrações do magnésio e cloro.

2.1.3 Solubilidade dos sais

A solubilidade dos sais é uma propriedade importante pois quanto maior for a concentração salina da solução do solo, maior será seu efeito sobre as plantas. Os sais de elevada solubilidade são os mais nocivos às plantas. Os sais pouco solúveis, via de regra, precipitam-se antes mesmo de alcançar níveis de concentração prejudiciais às plantas. A temperatura exerce grande influência sobre a solubilidade da maioria dos sais presentes na solução do solo, conforme apresentado na Figura 2.3.

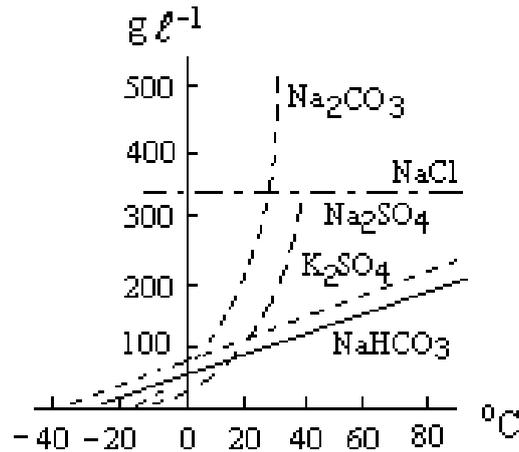


Figura 2.3 Influência da temperatura sobre a solubilidade de diversos sais(Adaptada de Pizarro,1978)

Nas soluções complexas, em geral, adicionando sais de íons comuns diminui a solubilidade desses sais. Por outro lado, a adição de sais de íons diferentes resulta no aumento da solubilidade do sal menos solúvel. Por exemplo, a solubilidade do gesso é $2,04 \text{ g } \ell^{-1}$ na ausência de NaCl. Esta solubilidade eleva-se para $7,09 \text{ g } \ell^{-1}$ com a adição de $358 \text{ g } \ell^{-1}$ de NaCl.

Quando um soluto não totalmente ionizável é colocado em meio a um solvente, ocorre um equilíbrio entre o número de moléculas do soluto, que ionizam ou abandonam o sólido, e os íons que abandonam a fase líquida depositando-se sobre o sólido, na unidade de tempo, ou seja



No sentido da esquerda para a direita, tem-se a dissolução e, ao contrário, a cristalização. A solução formada, quando em equilíbrio com a fase sólida, denomina-se solução saturada e sua concentração a uma dada temperatura constitui a solubilidade do soluto naquele solvente.

A dissolução de um sólido é um fenômeno de superfície e, como tal, depende do grau de fragmentação em que ele se encontra. Como o aumento na temperatura e a agitação aumentam a velocidade de dissolução, em temperaturas mais altas e a solução sendo agitada o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas do soluto, diminui. Além disso, aumentando-se a temperatura ocorrerá aumento da energia interna das moléculas e, conseqüentemente, a solubilidade aumentará.

A lei da ação das massas aplicada à equação acima, após estabelecido o equilíbrio, permite escrever:

$$K = \frac{(a_{A^+})(a_{B^-})}{a_{AB}} \quad (2.11)$$

Como $a_{AB} = 1 \Rightarrow K_{a_{AB}} = K_{sp}$, em que K_{sp} é a constante do produto de solubilidade, isto é,

$$K_{sp} = (a_{A^+})(a_{B^-}) = \beta^+[A^+]\beta^-[B^-] = \beta_{\pm}^2 [A][B] = \beta_{\pm}^2 S^2 \text{ ou}$$

$$S = \frac{K_{sp}^{1/2}}{\beta_{\pm}} \quad (2.12)$$

em que S representa a solubilidade.

Fatores que afetam a solubilidade

- **Efeito salino ou de força iônica:** a solubilidade de um sólido aumenta com o aumento da concentração de um eletrólito, cujos íons não são comuns aos do sólido precipitado.

Concentração iônica $\uparrow \Rightarrow \mu \uparrow \Rightarrow \beta_{\pm} \downarrow \Rightarrow S = \frac{K_{sp}^{1/2}}{\beta_{\pm}}$ aumenta, pois K_{sp} é constante.

- **Efeito do íon comum:** a solubilidade de um sólido diminui quando aumenta a concentração de um eletrólito, cujos íons são comuns aos do sólido precipitado. Tal fato é explicado, como:
 - 1^0 - aumentando a força iônica, o coeficiente de atividade diminui e a solubilidade aumenta, ou seja, $\mu \uparrow \Rightarrow \beta_{\pm} \downarrow \Rightarrow S \uparrow$.
 - 2^0 - aumentando a atividade do íon A^+ (equação 2.10), haverá decréscimo na atividade do íon B^- porque K_{sp} é constante. Portanto, para que a atividade de B^- diminua, AB terá que precipitar, ou seja, que a solubilidade de AB tenha diminuído. O segundo efeito prevalece sobre o primeiro ocorrendo, portanto, a precipitação de AB .
- **Efeito de associação iônica** - A solubilidade de um sólido aumenta quando é aumentada a concentração de um agente que se liga ou associa aos íons desse sólido.

Exemplo:

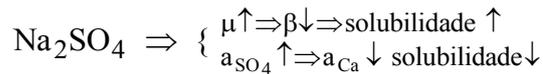
$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ adicionando $C^+ \rightarrow BC \Rightarrow a_{B^-} \downarrow \Rightarrow a_{A^+} \uparrow$. Como $a_A \times a_B = const$
 \Rightarrow solubilidade aumenta.

As posições de troca de cátions, na micela do solo, podem atuar de modo semelhante. Seja o caso do gesso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons Ca^{++} + SO_4^{--} + 2H_2O$, cuja

$$K_{sp} = a_{Ca} \times a_{SO_4} = \beta_{Ca} [Ca] \beta_{SO_4} [SO_4].$$

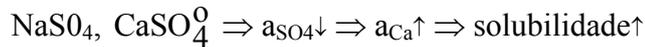
- adicionando sais como, por exemplo, $NaCl$ e $MgCl_2$, cujos íons não são comuns aos íons do gesso, a força iônica da solução aumenta e, conseqüentemente, ocorrerá redução do coeficiente de atividade aumentando a solubilidade. Simbolicamente, adicionando $NaCl \Rightarrow \mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \uparrow \Rightarrow \beta \downarrow \Rightarrow [Ca]$ e $[SO_4] \uparrow$ (aumenta a solubilidade), enquanto adicionando $MgCl_2 \Rightarrow \mu \uparrow \uparrow \Rightarrow \beta \downarrow \downarrow \Rightarrow [Ca]$ e $[SO_4] \uparrow \uparrow$ (aumenta muito a solubilidade, devido ao efeito bivalente do magnésio)
- adicionando um sal que possui íon comum como Na_2SO_4 , por exemplo, ocorrerão dois efeitos opostos, relativamente à solubilidade. O primeiro no sentido de aumentá-la em conseqüência do aumento na força iônica, e o segundo no sentido de diminuí-la

em conseqüência da diminuição na atividade do Ca. Simbolicamente, adicionando



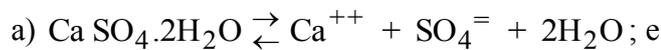
O efeito líquido manifesta-se no sentido da diminuição na solubilidade, porque $K_{sp} = \text{constante}$.

- associação iônica



2.1.4 Formação de pares iônicos

As interações de faixa estreita entre íons dissolvidos podem resultar na formação de par iônico entre eles, os quais modificam o estado de equilíbrio do sistema. Por exemplo, a solubilidade do gesso, expressa em forma mais rigorosa, seria



Cálcio e sulfato totais são freqüentemente encontrados nas seguintes proporções:

$$\text{Ca}_T = \text{Ca}^{++} + \text{CaSO}_4^0 = 20,88 + 9,8 = 30,68 \text{ meq } \ell^{-1}; e$$

$$\text{SO}_T = \text{SO}_4^{=} + \text{CaSO}_4^0 = 20,88 + 9,8 = 30,68 \text{ meq } \ell^{-1}.$$

A formação de pares iônicos depende do tipo de íon.

1. O íon Cl^- não forma pares iônicos;
2. A formação de pares iônicos com o íon NO_3^- é desprezível;
3. Geralmente, a formação de pares iônicos com o $\text{SO}_4^{=}$ é maior com cátions bivalentes do que com os monovalentes;
4. A formação de pares iônicos com o HCO_3^- só é significativa em pH básico;
5. A formação de pares iônicos aumenta com a carga e concentração dos íons.

Alguns exemplos de pares iônicos são:



Embora permaneça em solução, a formação de pares iônicos condiciona a carga elétrica dos íons tornar-se neutra ou quase neutra. A análise química fornece, por exemplo, o $\text{Ca}_T = \text{Ca}^{++} + \text{CaSO}_4^0$. Empregando técnica de eletrodo específico, determina-se a_{Ca} e, por diferença, obtém-se a concentração de par iônico na solução.

2.1.5 Formação de íons complexos

Enquanto os pares iônicos formam-se com a união eletrostática de dois íons hidratados fora da esfera de hidratação, os íons complexos formam-se da combinação de

um cátion central com um ou mais íons que penetram na esfera hidratada do cátion, ocupando o lugar de uma ou mais moléculas de água. A Figura 2.4 ilustra os dois casos.

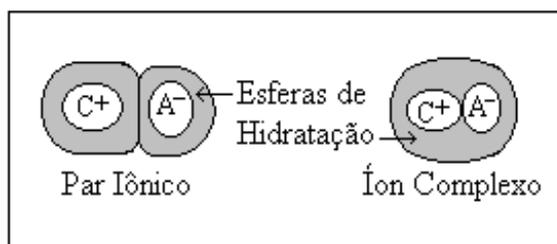


Figura 2.4 Ilustração de pares iônicos e íons complexos.

2.1.6 Sais principais

Entre os sais freqüentemente encontrados em solos salinos (veja capítulo 1), os três principais são o MgSO_4 , Na_2SO_4 e o NaCl , seguidos do Na_2CO_3 e MgCl_2 (Rhoades & Loveday, 1990).

Sulfato de Magnésio: Presente em todos os solos salinos e, via de regra, em águas freáticas e lagos salinizados. Por sua alta solubilidade ($262 \text{ g } \ell^{-1}$), é um dos sais mais nocivos às plantas.

Sulfato de sódio: Sempre presente em solos salinos, águas freáticas e lagos. Sua toxidez é duas a três vezes menor do que aquela do sulfato de magnésio enquanto a solubilidade depende muito da temperatura (Figura 2.3).

Em condições de temperatura baixa (inverno), precipita-se em forma de “mirabilita” ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Ao chegar o verão, a “mirabilita” desidrata-se formando um pó esbranquiçado (Na_2SO_4). Com a queda de temperatura formam-se, novamente, grandes cristais de “mirabilita”, que se separam das partículas do solo dando aparência esponjosa à superfície (Solonchak).

Cloreto de sódio: A exemplo dos anteriores, é muito freqüente em solos salinos. Devido à sua solubilidade muito alta ($318 \text{ g } \ell^{-1}$), ele é muito tóxico às plantas. Sua solubilidade não depende da temperatura, conforme apresentado na Figura 2.3. A lixiviação do NaCl é fácil e, geralmente, feita por meio de aplicação de gesso no solo.

Carbonato de sódio: Encontra-se freqüentemente no solo e na água de irrigação. Possui solubilidade alta, em temperaturas mais elevadas (Figura 2.3). Como resultado da hidrólise, provoca forte alcalinidade no meio ($\text{pH} \approx 12$) sendo que na ausência de sais bivalentes (neutralizantes), pode ocorrer a dispersão das argilas. É muito tóxico às plantas.



O bicarbonato de sódio é menos alcalino porque o ácido carbônico neutraliza, parcialmente, o seu efeito.



O Na_2CO_3 e o NaHCO_3 estão sempre presentes em solos salino-sódicos.

Cloreto de magnésio: Possui alta solubilidade ($353 \text{ g } \ell^{-1}$) e é um dos sais mais prejudiciais às plantas devido à sua alta toxicidade.

Carbonato de cálcio e magnésio: O CaCO_3 é pouco solúvel ($0,0131 \text{ g } \ell^{-1}$), razão pela qual não é nocivo às plantas.

Quando águas freáticas aproximam-se da superfície do solo, a evapotranspiração provoca a concentração de CaCO_3 que precipita no perfil tornando o solo, às vezes, impermeável à água e às raízes. O MgCO_3 é mais solúvel do que o CaCO_3 e, por esta razão, raramente acumula no perfil do solo.

Gesso: O $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possui baixa solubilidade ($2,04 \text{ g } \ell^{-1}$) e é, portanto, um sal não-prejudicial às plantas. É muito utilizado como corretivo.

Cloreto de potássio: As propriedades químicas do KCl são muito parecidas com as do NaCl .

Nitratos: Os nitratos são sais de alta solubilidade ($686 \text{ g } \ell^{-1}$ o NaNO_3 e $279 \text{ g } \ell^{-1}$ o KNO_3).

2.1.7 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica de uma solução é proporcional à sua concentração iônica. Esta propriedade permite conhecer a salinidade de uma solução medindo-se sua condutividade elétrica.

Seja o condutor representado na Figura 2.5. A resistência elétrica \mathbf{R} (ohm) de um condutor é diretamente proporcional ao comprimento d (cm) e inversamente proporcional à seção transversal \mathbf{S} (cm^2), ou seja,

$$R \propto \frac{d}{S}$$

Entrando com o fator de proporcionalidade ρ , obtém-se a resistência do condutor

$$R = \rho \frac{d}{S} \quad \text{ou} \quad \frac{R}{d} = \frac{\rho}{S} \quad \text{e} \quad S=1 \Rightarrow \rho = \frac{R}{d}$$

em que ρ é a resistência específica ou resistividade elétrica (resistência por unidade de comprimento e área).

O fator de proporcionalidade ρ depende apenas da natureza do condutor. Quanto maior for o seu valor, pior é o condutor.

Ao inverso da resistividade denomina-se condutância específica ou condutividade elétrica (CE). Portanto,

$$CE = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS} = \frac{\text{cm}}{\text{ohm} \times \text{cm}^2} = \text{mho} \times \text{cm}^{-1}$$

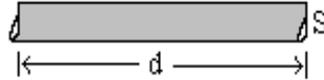


Figura 2.5 Condutor de comprimento d e seção S.

As unidades de condutividade elétrica normalmente usadas são:

- solo \Rightarrow milimho cm^{-1} (mmho cm^{-1}) = 10^{-3} mho cm^{-1} e dS m^{-1} .
- água de irrigação \Rightarrow micromho cm^{-1} ($\mu\text{mho cm}^{-1}$) = 10^{-6} mho cm^{-1} e $\mu\text{S m}^{-1}$.

Como a CE depende da temperatura, seu valor deve ser sempre convertido para a temperatura de 25°C (Richards, 1954).

A condutividade elétrica, além da temperatura, depende de outros fatores, como: número de espécies iônicas presentes na solução; cargas das espécies iônicas; mobilidade de cada íon; área efetiva dos eletrodos; e distância entre eletrodos.

A CE é uma medida unicamente dos solutos (íons) carregados, conforme discutido no item sobre pares iônicos e íons complexos. É uma característica da solução do solo amplamente usada para medir sua salinidade.

A condutividade elétrica do extrato de saturação do solo, CEes, geralmente, é tomada como índice de salinidade do solo. O valor de CE aumenta à medida em que o solo perde umidade, isto é, sua solução concentra-se. Quando o objetivo é determinar o efeito da salinidade sobre as plantas, é necessário obtê-la na faixa de umidade do solo na qual a planta se encontra.

Para determinar a CE da solução do solo a um teor de umidade em equilíbrio com um dado potencial matricial, é necessário conhecer a porosidade desse solo.

Sejam, por exemplo, os solos:

Solo 1 - argiloso	Solo 2 - arenoso
$\theta_s = \varepsilon = 43\%$	$\theta_s = \varepsilon = 29\%$
$\theta_{cc} = 36\%$	$\theta_{cc} = 16\%$
$\theta_{pm} = 20\%$	$\theta_{pm} = 12\%$

em que θ é a umidade à base de volume, sendo os subscritos s, cc e pm correspondentes a saturação, capacidade de campo e ponto de murchamento; e ε é a porosidade total. Supondo que ao medir a condutividade elétrica de ambos os solos, encontrou-se uma CEes = 2 dS m^{-1} . Estes solos possuem, portanto, a mesma salinidade relativamente ao extrato de saturação.

As condutividades elétricas à umidade de capacidade de campo e ponto de murcha serão obtidas a partir das seguintes relações:

$$\text{CEes} \times \varepsilon = \text{CE}_{cc} \times \theta_{cc}$$

$$\text{CEes} \times \varepsilon = \text{CE}_{pm} \times \theta_{pm}$$

Solo 1

$$CE_{cc} = CE_{es} \times \varepsilon/\theta_{cc} = 2 \times 43/36 = 2,4 \text{ dS m}^{-1}$$

$$CE_{pm} = CE_{es} \times \varepsilon/\theta_{pm} = 2 \times 43/20 = 4,3 \text{ dS m}^{-1}$$

Solo 2

$$CE_{cc} = CE_{es} \times \varepsilon/\theta_{cc} = 2 \times 29/16 = 3,6 \text{ dS m}^{-1}$$

$$CE_{pm} = CE_{es} \times \varepsilon/\theta_{pm} = 2 \times 29/12 = 4,8 \text{ dS m}^{-1}$$

Nota-se que a salinidade da solução dos solos, sujeitos à evapotranspiração, é menor no solo argiloso do que no arenoso. Este exemplo mostra que a CE_{es} em si mesma não é suficiente para expressar o estado de salinidade do solo e que a textura e a estrutura são muito importantes porque afetam a capacidade de retenção de água no solo, a um dado potencial matricial.

Se nenhum sal da solução do solo for retirado e se a água desse solo for evapotranspirada de um estado de saturação ao ponto de murcha, entre as condutividades elétricas e os respectivos teores de umidade existirão as seguintes relações :

$$CE_{es} \times \varepsilon = CE_{cc} \times \theta_{cc} = CE_{pm} \times \theta_{pm} = CE_{(\theta)} \times \theta = \alpha = \text{constante}$$

Entre a condutividade elétrica e outras medidas de salinidade existem, por exemplo, as relações aproximadas:

- $\text{dS m}^{-1} = (10^{-1} \text{ a } 12^{-1}) \text{ meq } \ell^{-1}$;
- Pressão osmótica (bar) = $0,36 \text{ dS m}^{-1}$;
- ppm ($\text{mg } \ell^{-1}$) = (640 a 700) dS m^{-1} ;
- $\text{dS m}^{-1} = (0,064 \text{ a } 0,070) \%$ de sais solúveis na solução;
- $\%$ sais solúveis no solo = $CE_{es} \times 640 \times 10^{-3} \times \theta_s \times 10^{-3}$.

Os intervalos, nos quais os coeficientes de conversão de unidades variam de 10^{-1} a 12^{-1} , 640 a 700 e 0,064 a 0,070, decorrem da diferença existente entre as atividades dos íons presentes na solução, que varia de espécie para espécie, e da concentração do íon específico. Na Figura 2.6, que ilustra este fato, observa-se que para uma concentração de $100 \text{ meq } \ell^{-1}$, se na solução prevalecer o sulfato de magnésio, a CE é aproximadamente 6 dS m^{-1} , ao passo que se na solução predominarem íons de cloretos, a CE aproxima-se de 10 dS m^{-1} .

A CE medida foi $5,90 \text{ dS m}^{-1}$. Esse valor é aproximadamente igual a $68,50/12 = 5,71 \text{ dS m}^{-1}$.

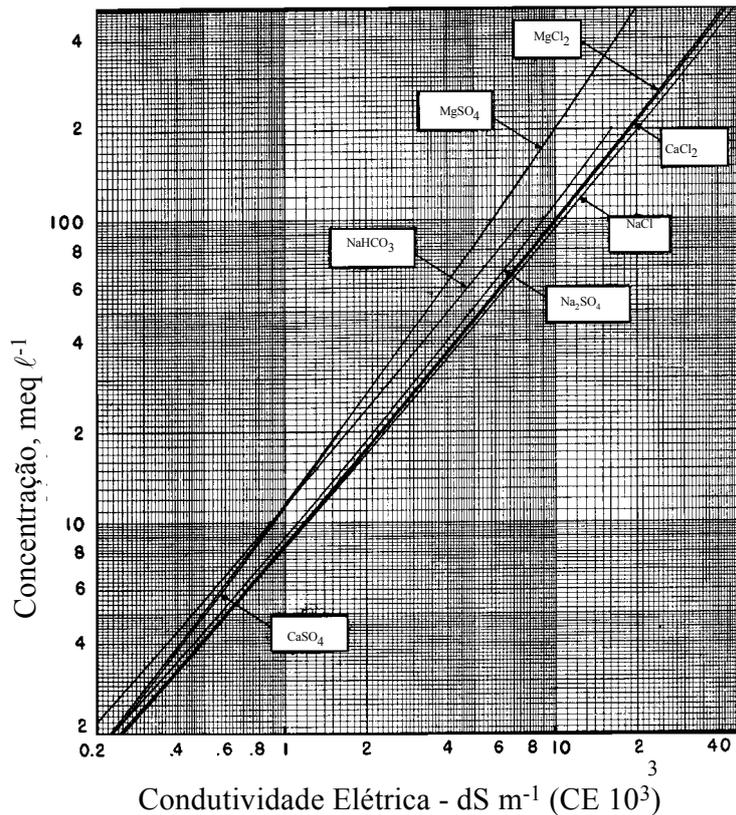
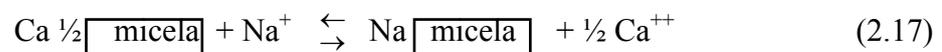
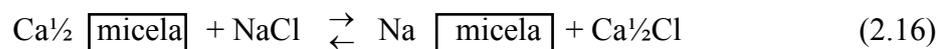


Figura 2.6 Relação entre condutividade elétrica (dS m^{-1}) e concentração ($\text{meq } \ell^{-1}$).

2.2 EQUILÍBRIO ENTRE CÁTIOS EM SOLUÇÃO E ADSORVIDOS

A troca de cátions no solo pode ser representada por equações semelhantes àquelas empregadas para reações químicas em solução. Por exemplo, a reação entre argila saturada com cálcio e o cloreto de sódio na solução, pode ser escrita:



Ocorre uma reação de equilíbrio ou incompleta porque a quantidade de íons de cálcio que entra na solução do solo está em equilíbrio com a fração que permanece adsorvida na micela. O mesmo ocorre em relação ao sódio. A quantidade adsorvida está em equilíbrio com a fração que permanece na solução.

A constante de equilíbrio da Equação 2.17 é

$$K_e = \frac{(\text{Na ads}) [\text{Ca}^{++}]^{1/2}}{(\text{Ca ads}) [\text{Na}^+]} \quad \text{ou} \quad K_e = \frac{(\text{Na ads})}{(\text{Ca ads})} \times \frac{[\text{Ca}^{++}]}{[\text{Na}^+]^2} \quad (2.18)$$

Na Equação 2.18, as relações $\frac{(Na\ ads)}{(Ca\ ads)}$ e $\frac{[Ca^{++}]}{[Na]^2}$, correspondem às fases sólida e líquida, respectivamente.

Algumas equações têm sido propostas por vários pesquisadores para quantificar, no equilíbrio, a distribuição de pares de cátions entre aqueles encontrados na forma trocável (adsorvidos) e aqueles em solução. Para pares de cátions de mesma valência, muitas dessas equações têm a mesma forma e conduzem a constantes de equilíbrio satisfatórias. Todavia, resultados desencontrados têm sido obtidos com o emprego de diferentes equações, quando cátions de diferentes valências estão presentes.

Em solos de regiões áridas, o uso de equações de troca de cátions para exprimir a relação entre cátions em solução e cátions adsorvidos, envolve dificuldades próprias. Estas dificuldades decorrem da presença de uma mistura de tipos diferentes de argila no solo, além, geralmente, da presença de quatro espécies de cátions.

Apesar dessas dificuldades, Gapon, Mattson e Wiklander, Davis e Schofield, nas décadas de trinta e quarenta, mostraram que **existe uma relação linear entre**: a razão obtida com os **cátions adsorvidos** monovalente e bivalente com a razão obtida da **concentração molar** do cátion monovalente pela raiz quadrada da **concentração molar** do cátion bivalente, conforme Equação 2.19 e Figura 2.7 (adaptada de Richards,1954), isto é,

$$\frac{(Na\ ads)}{(Ca\ ads)} = K_e \frac{[Na^+]}{\sqrt{[Ca^{++}]}} \quad (2.19)$$

\uparrow
 Fase sólida (RST)

\uparrow
 Fase líquida (RAS)

em que,

RST - Razão de sódio trocável; e

RAS - Razão de adsorção de sódio.

A equação 2.19 é igual à equação 2.18 explicitada para a relação (Na ads)/(Ca ads).

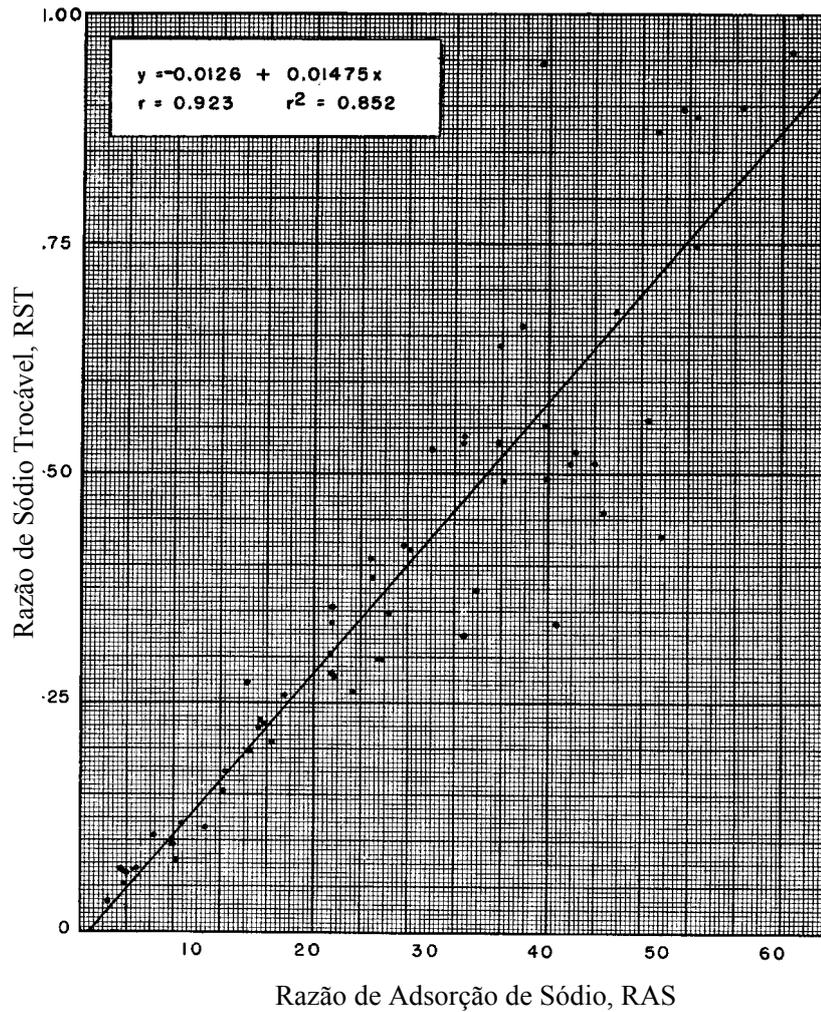


Figura 2.7 Relação entre razão de sódio trocável (RST) e razão de adsorção de sódio (RAS) para solos do Oeste dos EUA (Richards, 1954).

Duas razões, semelhantes àquelas apresentada no segundo membro da Equação 2.19, designadas Razão de Adsorção de Sódio (RAS) e Razão de Adsorção de Potássio (RAP) são empregadas para discutir, em condições de equilíbrio, a relação existente entre cátions adsorvidos e cátions em solução. São elas:

$$RAS = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}} \quad (2.20)$$

$$RAS = \frac{K^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}} \quad (2.21)$$

em que as concentrações de Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} são em $meq \ell^{-1}$.

Comparando a equação de regressão da Figura 2.7, isto é,

$$y = -0,0126 + 0,01475 x \quad (2.22)$$

com a equação 2.19, observa-se que:

- $y = (\text{Na ads})/(\text{Ca ads}) = \text{RST}$ ou $y = (\text{Na ads})/(\text{CTC} - \text{Na ads})$;
- $0,01475 = K_e = K_g \rightarrow$ Coeficiente de Gapon ou coeficiente angular da reta;
- $x = \text{RAS} = [\text{Na}^+] / \sqrt{[\text{Ca}^{++}]}$ ou $x = \text{Na}^+ / \sqrt{\frac{\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}}{2}}$; e
- $0,0126 =$ Coeficiente linear (intercepto).

Os valores da Porcentagem de Sódio Trocável (PST), em função da RST, podem ser obtidos empregando-se a Equação 2.22, ou seja,

$$\text{PST} = \frac{100(-0,0126 + 0,01475 \text{ RAS})}{1 + (-0,0126 + 0,01475 \text{ RAS})} \quad \text{ou} \quad \text{PST} = \frac{100 \text{ RST}}{1 + \text{RST}} \quad (2.23)$$

A demonstração da Equação 2.23 é feita a partir da definição da PST e da equação $(\text{Ca ads} + \text{Mg ads}) \approx (\text{CTC} - \text{Na ads})$, isto é,

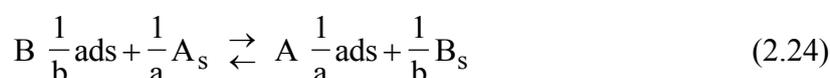
$$\text{PST} = \frac{100(\text{Na ads})}{\text{CTC}} = 100 \frac{(\text{Na ads})}{(\text{CTC} - \text{Na ads}) + (\text{Na ads})}$$

Dividindo tudo por $(\text{CTC} - \text{Na ads})$, obtém-se

$$\text{PST} = 100 \frac{\frac{(\text{Na ads})}{(\text{CTC} - \text{Na ads})}}{\frac{(\text{CTC} - \text{Na ads})}{(\text{CTC} - \text{Na ads})} + \frac{(\text{Na ads})}{(\text{CTC} - \text{Na ads})}} = 100 \frac{\text{RST}}{1 + \text{RST}}$$

Vale salientar que para a estimativa da RAS na Equação 2.23, a concentração dos cátions Ca, Mg e Na refere-se ao extrato de saturação, em condição de equilíbrio, e não a água de irrigação.

A equação geral de equilíbrio entre cátions adsorvidos e cátions em solução, equação de Gapon, pode ser escrita a partir da reação



Portanto, o coeficiente K_g será

$$K_g = \frac{(A \text{ ads})[B_s]^{1/b}}{(B \text{ ads})[A_s]^{1/a}} \quad (2.25)$$

em que,

a, b - valência dos cátions A e B;

ads - adsorvido; e

s = em solução.

A Equação 2.25 transforma-se na Equação 2.18 para $A = \text{Na}^+$ e $B = \text{Ca}^{++}$. Portanto, torna-se evidente que os cátions adsorvidos podem ser substituídos ou trocados por outros cátions introduzidos na solução do solo. Sob condições quimicamente neutras, o número total de cargas catiônicas trocáveis, expressas em termos de equivalentes químicos por unidade de massas de partículas do solo, é aproximadamente constante e independe da espécie de cátions presente. Esta é uma propriedade intrínseca do material de solo, denominada Capacidade de Troca de Cátions (CTC) que, normalmente, é expressa em termos de miliequivalentes de cátions por 100 g de solo. A CTC varia, aproximadamente, de 0 (zero) nas areias lavadas a 100 meq/100 g de solo ou mais, nas argilas (Hillel, 1980).

A CTC depende não apenas do conteúdo de argila no solo, mas, também, do tipo da argila. O húmus pode responder por 25 a 33% da CTC. O fenômeno de troca de cátions afeta o movimento e a retenção de íons no solo, bem como os processos de floculação e dispersão dos colóides do solo.

Devido às suas diferenças em valências, raio e propriedades hidratantes, cátions diferentes são adsorvidos nas micelas com diferentes graus de preferência. Quanto menor for o raio iônico hidratado e maior for a valência, mais fortemente o íon será adsorvido. A uma dada concentração, a ordem de preferência em reações de troca de cátions é a seguinte:



Nas Equações 2.19 e 2.25, observa-se que o mecanismo de adsorção favorece o cátion de mais alta valência e que essa preferência aumenta com a diluição da solução.

Exemplos:

1) Para manter uma $RST = (\text{Na ads})/(\text{Ca ads}) = 0,05$, calcule a quantidade de sódio em solução a diferentes concentrações de cálcio.

Solução:

a) $[\text{Ca}^{++}] = 5 \text{ mmol } \ell^{-1}$.

Pela equação 2.19, obtém-se

$$[\text{Na}^+] = \frac{(\text{Na ads}) [\text{Ca}^{++}]^{1/2}}{(\text{Ca ads}) \times K_g} = \frac{0,05 [5]^{1/2}}{0,01475} = 7,58 \text{ mmol } \ell^{-1}$$

b) $[\text{Ca}^{++}] = 10 \text{ mmol } \ell^{-1}$.

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,05 [10]^{1/2}}{0,01475} = 10,72 \text{ mmol } \ell^{-1}$$

c) $[\text{Ca}^{++}] = 20 \text{ mmol } \ell^{-1}$.

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,05 [20]^{1/2}}{0,01475} = 15,16 \text{ mmol } \ell^{-1}$$

As razões entre sódio e cálcio em solução, para as concentrações acima, são:

1. $[\text{Na}^+] / [\text{Ca}^{++}] = 7,58 / 5 = 1,52$
2. $[\text{Na}^+] / [\text{Ca}^{++}] = 10,72 / 10 = 1,07$
3. $[\text{Na}^+] / [\text{Ca}^{++}] = 15,16 / 20 = 0,76$

Nota-se que, para manter a RST = 0,05 à medida que a solução torna-se mais concentrada, necessita-se de uma menor relação $[\text{Na}^+] / [\text{Ca}^{++}]$, comprovando, assim, que a diluição favorece o íon de valência mais alta. É necessário muito mais Na^+ em relação ao Ca^{++} (1,5) quando a solução é diluída ($5 \text{ mmol } \ell^{-1}$) do que quando ela é concentrada (0,75), $20 \text{ mmol } \ell^{-1}$.

2) Calcular a RST e as porcentagens de cálcio e sódio adsorvidos no complexo de troca de um solo que se encontra em equilíbrio com uma solução $0,01 \text{ M } (\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+)$.

$$n_o = 0,01 \text{ mol} = 10 \text{ mmol } (\text{Ca}^{++} + \text{Na}^+) \text{ ou } [\text{Ca}^{++}] = 5 \text{ mmol}; \text{ e } [\text{Na}^+] = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{RST} = \frac{(\text{Na ads})}{(\text{Ca ads})} = K_g \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Ca}^{++}]} = 0,01475 \frac{5}{5^{1/2}} = 0,033. \text{ Portanto,}$$

$$(\text{Na ads}) = 0,033 (\text{Ca ads}). \text{ Mas,}$$

$$(\text{Na ads}) + (\text{Ca ads}) = 100\% \text{ ou}$$

$$0,033 (\text{Ca ads}) + (\text{Ca ads}) = 100\%$$

$$\therefore 1,033 (\text{Ca ads}) = 100\% , \text{ ou seja,}$$

$$(\text{Ca ads}) = 100\% / 1,033 = 96,8\% \text{ e}$$

$$(\text{Na ads}) = 100\% - 96,8\% = 3,2\%$$

Este exemplo evidencia a intensidade com que o mecanismo de adsorção

favorece o íon de valência mais alta.

3) Verificar o efeito da diluição sobre a RST e as porcentagens de Na e Ca adsorvidos para

a) $n_o = 8$ mmol; b) $n_o = 4$ mmol; c) $n_o = 2$ mmol

Respostas:

a) RST = 0,029; (Ca ads) = 97,1%; (Na ads) = 2,9%

b) RST = 0,021; (Ca ads) = 97,09%; (Na ads) = 2,1%

c) RST = 0,01475; (Ca ads) = 98,5%; (Na ads) = 1,15%

Com a diluição a porcentagem de (Ca ads) em relação ao (Na ads) aumenta. Este exemplo ressalta os efeitos simultâneos da valência e diluição.

4) Se a CTC de um solo é 40 meq/100 g e se o sódio ocupa 25% do complexo de troca desse solo, qual é a quantidade mínima de gesso necessária, por hectare, para substituir o sódio pelo cálcio na camada de 20 cm de profundidade do solo?

Dados:

Densidade aparente do solo = $1,2 \text{ g cm}^{-3}$;

Fórmula química do gesso = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e

Peso molecular = 172 ; peso equivalente = 86.

Solução:

a) Massa do solo / ha $\Rightarrow M = V d_a$ (volume \times densidade)

$$V = 10.000 \text{ m}^2 \times 0,2 \text{ m} = 10^4 \times 2 \times 10^{-1} \text{ m}^3 = 2 \times 10^3 \text{ m}^3 = 2 \times 10^9 \text{ cm}^3.$$

$$M = V \times d_a = 2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \times 1,2 \text{ g cm}^{-3} = 2,4 \times 10^9 \text{ g de solo}.$$

b) Número de equivalente de Na a ser removido (substituído) da camada de 20 cm de profundidade:

$$\text{meq de Na por g de solo} = 0,25 \times 0,4 \text{ meq/g} = 0,1 \text{ meq Na/g de solo}$$

$$2,4 \times 10^9 \text{ g} \times (0,1 \text{ meq Na} / \text{g} \times 10^{-3} \text{ eq Na/meq Na}) = 2,4 \times 10^5 \text{ eq Na}$$

c) Massa de gesso necessária para substituir $2,4 \times 10^5$ eq de Na:

$86 \text{ g de gesso} / \text{eq} \times 2,4 \times 10^5 \text{ eq} = 206,4 \times 10^5 = 2 \times 10^7 \text{ g de gesso} = 20 \text{ ton/ ha de gesso}.$

2.3 FLOCULAÇÃO E DISPERSÃO DAS ARGILAS

2.3.1 Forças e energia no sistema solo-água

Em um sistema solo-água as forças moleculares presentes podem ser divididas entre forças de coesão e adesão. Coesão é uma força de atração entre moléculas iguais enquanto a adesão é uma força de atração entre moléculas diferentes. As forças de atração elétricas ocorrem tanto em nível molecular quanto em nível atômico. As pontes de hidrogênio constituem exemplo de força de atração eletrostática em nível molecular, enquanto as forças de Van der Waals-London constituem um tipo de atração elétrica em nível atômico.

2.3.2 Força de Van der Waals-London (V-L)

Força de Van der Waals é aquela existente entre moléculas neutras ou apolares e, portanto, não depende de um excesso de carga elétrica. Antes do advento da mecânica quantum, a atração entre moléculas era explicada pela física clássica como uma atração eletrostática entre pólos opostos de moléculas bipolares ou com dipolo induzido.

Segundo Kirkham & Powers (1972), London usou a mecânica quântica, em 1930, para obter uma expressão quantitativa para a Força de Van der Waals que passou a ser denominada **Força de Van der Waals-London (V-L)**. Esta força atrativa ocorre porque os elétrons de um átomo oscilam de tal modo (10^{15} a 10^{16} Hz) que o fazem rapidamente flutuar como átomo bipolar o qual, por sua vez, polariza um átomo adjacente resultando na atração entre eles.

A força de atração, gerada entre os átomos, varia inversamente com a distância entre eles à sétima potência ($F \propto 1/d^7$), isto é, atua em um campo menor que 100 Angströms (Å). Isto significa que, a uma distância acima de 100 Å um átomo não consegue polarizar outro átomo.

Verweg & Overbeek (1948) afirmam que as forças de (V-L) são aditivas significando que, no caso das partículas coloidais do solo que possuem muitos átomos, as forças atrativas entre elas podem ser grandes. Segundo Adamson (1960), as forças atrativas entre partículas coloidais laminar e esférica variam segundo o inverso da distância entre elas elevada da terceira à sétima potência. Assim, as forças atrativas entre partículas coloidais atuam a uma maior distância do que entre átomos individuais.

Sabe-se que as forças de (V-L) exercem papel desprezível relativamente à atração água-argila e água-água, porém essa força é muito importante para a floculação de partículas de argila no sistema solo-água.

2.3.3 A camada dupla eletrostática

Quando uma partícula coloidal de argila está relativamente seca, os cátions neutralizantes estão fortemente presos à sua superfície. Umedecendo-a, alguns íons dissociam-se e entram em solução. Uma partícula coloidal hidratada de argila ou húmus forma, então, uma *micela*, na qual os íons adsorvidos estão espacialmente separados, a uma maior ou menor distância, em relação à *micela* carregada negativamente. Juntos, a superfície da *micela* agindo como um ânion múltiplo e o aglomerado de cátions

flutuando ao seu redor, formam uma **camada dupla eletrostática** (Figura 8).

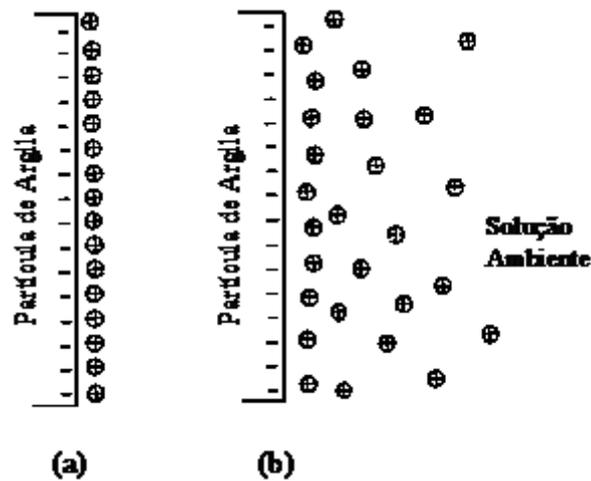


Figura 2.8 Formação da camada dupla difusa numa micela mostrando: (a) a partícula seca e (b) hidratada (Adaptado de Hillel, 1980).

Os cátions fortemente adsorvidos formam uma camada relativamente fixa junto à superfície da partícula, conhecida como *Camada de Stern*, e os cátions que se difundem a maiores distâncias, relativamente à superfície da partícula, formam a camada difusa, cuja concentração é decrescente à medida em que a distância à partícula aumenta. Juntas, formam a **camada dupla difusa** (Figura 2.9), a qual decorre do equilíbrio entre duas tendências opostas:

- atração eletrostática das cargas negativas da micela para com os cátions, a qual tende a puxá-los para junto da partícula (Coulombiano); e
- movimento cinético (Browniano) das moléculas, induzindo no sentido da difusão dos cátions adsorvidos, isto é, no sentido de igualar a concentração através da fase líquida.

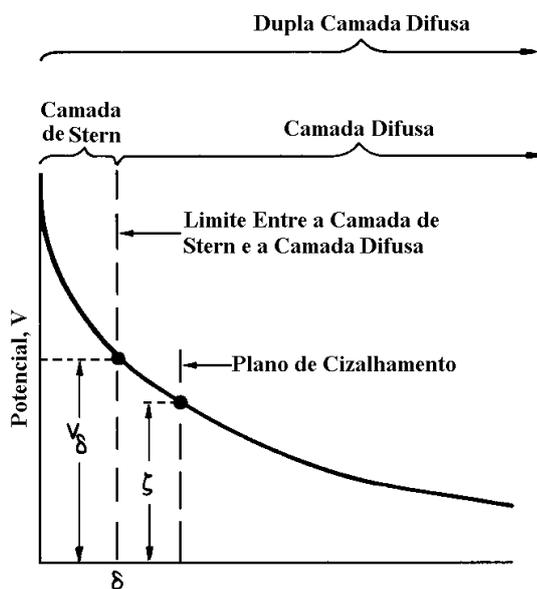


Figura 2.9 Distribuição de potencial na camada dupla de argila. O potencial, ξ , no plano de cisalhamento é o potencial zeta (adaptado de Kirkham & Powers, 1972).

A concentração de cátions dentro da camada dupla difusa é aproximadamente 100 a 1000 vezes maior do que na solução ambiente.

Enquanto os cátions são adsorvidos positivamente pela partícula coloidal, os ânions são repelidos (cargas de mesmo sinal) ou adsorvidos negativamente (Figura 2.10)

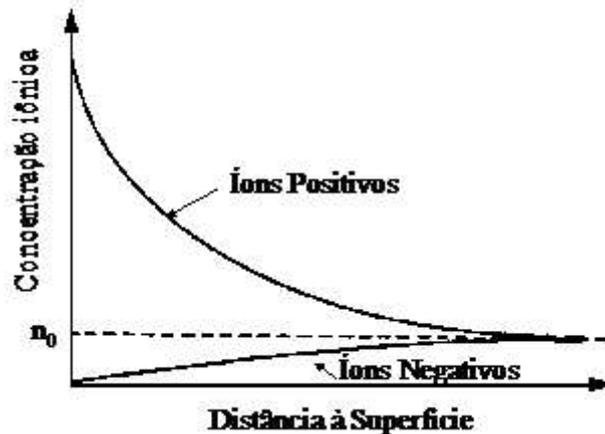


Figura 2.10 Distribuição de íons positivos e negativos em solução em função da distância à superfície da micela. Aqui, n_0 é a concentração iônica da solução ambiente fora da camada dupla eletrostática, (Adaptado de Hillel, 1980).

Tratamento teórico da **camada dupla eletrostática** tem sido fundamentado na *Teoria de Gouy-Chapman*, segundo a qual as cargas negativas são consideradas constantes e uniformemente distribuídas sobre a superfície da micela. A força conseqüente das cargas superficiais da partícula é proporcional à densidade de carga.

A espessura da **camada dupla difusa** é estimada pela equação:

$$z = \frac{1}{e v} \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi n_0}} \quad (2.26)$$

em que,

z - espessura da camada (Å);

e - carga elementar de um elétron ($4,77 \times 10^{-10}$ esu);

v - valência do íon em solução;

ϵ - constante dielétrica;

k - constante de Boltzmann ($k = R/N$, onde R é a constante dos gases e N é o número de Avogadro);

T - temperatura (°K); e

n_0 - concentração de íons na solução ambiente (íons cm^{-3}).

Conforme a Equação 2.26 e as Figuras 2.11 e 2.12, o valor de z varia inversamente com a valência do íon e com o inverso da raiz quadrada da concentração. Por exemplo, se uma solução de cátions monovalentes for substituída por outra de cátions bivalentes, a camada dupla difusa reduzirá à metade do seu valor inicial (Figura 2.11). Por outro lado, aumentando-se em quatro vezes a concentração da solução ambiente ($N_1 = 4N_2$), a espessura da camada difusa ficará reduzida à metade (Figura 2.12).

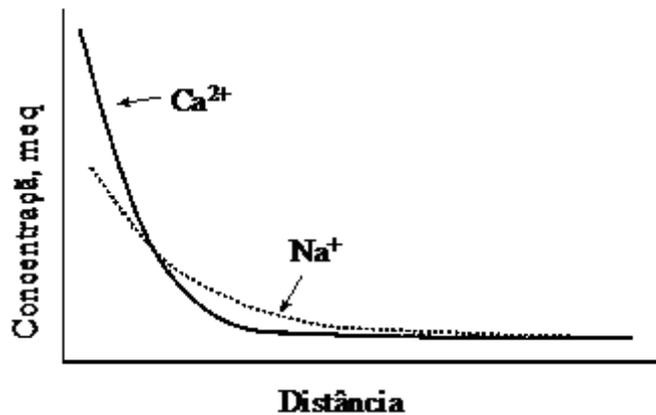


Figura 2.11 Comparação da distribuição de um cátion monovalente, Na, e um bivalente, Ca, na camada dupla difusa. (Adaptado de Hillel, 1980).

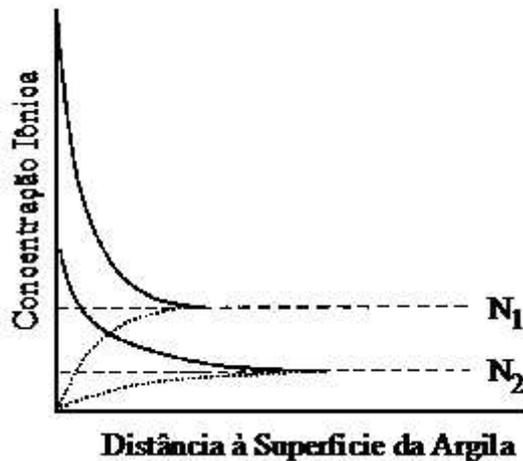


Figura 12 - Influência da concentração da solução ambiente sobre a espessura da camada dupla difusa (Adaptado de Hillel, 1980).

As considerações acima não levam em conta a interação entre partículas, isto é, o caso em que a camada dupla difusa de uma partícula sobrepõe-se à de outra (Figura 2.13). Quando isto ocorre, a concentração no plano intermediário é maior do que na solução ambiente, a qual é estimada pela equação de Longmuir expressa como:

$$n_c = \pi^2/[v^2B(d+x)^2 10^{-16}] \quad (2.27)$$

em que,

n_c - concentração de cátion no plano intermediário (mole ℓ^{-1});

v - valência do cátion trocável;

B - constante relacionada com a temperatura e com a constante dielétrica (10^{15} cm mmole $^{-1}$);

d - distância de cada partícula (micela) ao plano intermediário (Å); e

x - fator de correção (1 – 4 Å).

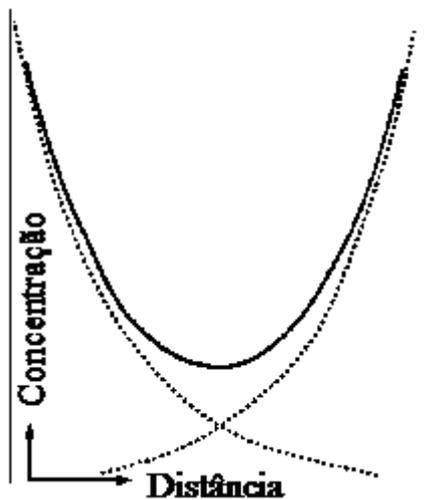


Figura 2.12 Ilustração esquemática do aumento de concentração de cátions na camada dupla conseqüente à interação de partículas (Adaptado de Hillel, 1980).

Força repulsiva ou potencial eletrostático

Se um ânion como o Cl^- for liberado perto da superfície de uma partícula de argila, será repelido no sentido da solução ambiente pela força de repulsão eletrostática entre a argila e o Cl^- . Isto significa que o sistema argila-solução é capaz de realizar trabalho sobre o ânion, isto é, o sistema tem energia potencial e esta varia de ponto para ponto na solução do solo.

Em qualquer ponto próximo à superfície da micela, o potencial é definido como o trabalho a ser realizado para transferir uma carga negativa unitária de um ponto qualquer na solução ambiente onde o potencial é zero, para um ponto próximo à superfície da micela onde o potencial é V (Figura 2.9). Para explicar a distribuição de potencial dentro da camada dupla difusa, o conceito de campo de força eletrostático é freqüentemente usado.

Para um simples íon, movendo-se a uma distância ds ao longo de uma linha de força eletrostática, a mudança no potencial dV é expresso por $dV = F ds$, que integrando resulta:

$$V = -F \int_{d_0}^{d_1} ds \quad (2.28)$$

em que,

V - potencial;

F - força do campo elétrico (força elétrica por unidade de carga); e

s - $d_1 - d_0$, sendo: d_1 a distancia entre a superfície da micela a um ponto próximo a ela, onde o potencial é V; d_0 é a menor distância entre a superfície da micela a um ponto na solução ambiente, onde o potencial é zero ($V = 0$).

Na solução ambiente, o campo elétrico tem magnitude igual a zero porque os cátions, junto à superfície das partículas de argila e matéria orgânica, anulam as cargas negativas sobre essas superfícies.

2.3.4 Potencial zeta (ξ)

Quando uma partícula de argila com aglomerado de íons ao seu redor é colocada em um campo elétrico, a partícula, carregada negativamente, tenderá a migrar em direção ao campo positivo, enquanto os cátions irão, predominantemente, migrar para o campo negativo.

Os cátions muito próximos à superfície da partícula de argila irão migrar juntamente com ela, por estarem fortemente adsorvidos. Os que se encontram mais distantes, isto é, não tão presos a ela, irão migrar na direção do campo negativo.

O plano que divide os íons, dentre aqueles que migrarão juntamente com a partícula de argila e os que movimentarão na direção do campo negativo, é denominado *plano de cisalhamento* ou *plano de deslizamento*.

A diferença de potencial entre o *plano de cisalhamento* e a solução ambiente denomina-se *potencial zeta* (Figura 2.9).

De acordo com a definição de potencial, o potencial zeta é o trabalho por unidade de carga para mover um ânion, como o Cl^- , por exemplo, de um ponto na solução ambiente até o plano de cisalhamento.

Considerando a camada dupla como sendo as duas camadas de carga de um simples condensador de placas paralelas, pode-se utilizar a fórmula do condensador $E = 4\pi d\epsilon / k$ para obter o potencial zeta:

$$\xi = 4\pi d\epsilon / k \quad (2.29)$$

em que,

d - distância entre as placas;

ε - densidade de carga por unidade de área sobre uma das placas;

k - constante dielétrica da água;

ε/d - intensidade de campo elétrico, E , entre as placas; e

ξ - diferença de potencial através das placas, isto é, potencial zeta.

2.3.5 Floculação e dispersão

Quando as partículas de argila interagem, podem atuar tanto forças de atração quanto de repulsão. Dependendo das condições físicas e químicas, uma ou outra pode predominar. Se a camada dupla possui espessura maior do que a distância sobre a qual a força de V-L atua, então a força repulsiva dos cátions das duas camadas duplas irão prevalecer e as partículas de argila serão mantidas distantes entre si ou dispersas. Por outro lado, se a camada dupla difusa das partículas forem delgadas, as partículas de argila aproximam-se de tal modo entre si que a distância entre elas torna-se menor do que a distância sobre a qual as forças de V-L atuam. Neste caso, as forças de V-L prevalecerão sobre as forças de repulsão dos cátions, as camadas duplas sobrepõem-se e as partículas de argila agregam-se formando flocos. Portanto, regulando a espessura da camada dupla, é possível promover tanto a formação de flocos ou agregação das partículas quanto sua dispersão. Este princípio pode ser demonstrado aplicando-se gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em material de um solo disperso por sódio para aumentar a condutividade hidráulica. A concentração moderada de sódio resulta numa camada dupla espessa. Substituindo-se o sódio pelo cálcio na micela, a espessura da camada dupla reduz-se e a fração coloidal do solo, antes dispersa, agrega-se, enquanto a porosidade é restabelecida, resultando na conseqüente melhoria da permeabilidade.

Uma outra força atrativa entre micelas pode atuar, quando elas tornam-se muito próximas (15 Å ou menos), de tal forma que os íons contrários (de uma e outra camada dupla) misturam-se para formar uma camada unificada de cargas positivas que, então, atraem as partículas negativamente carregadas de ambos os lados. Este processo, também conhecido como *condensação de placa*, resulta na formação de “tactoids” ou sucessão de partículas laminares (Figura 2.13).

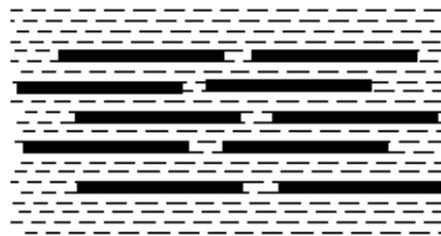


Figura 2.13 Estrutura laminar de argila.

Um outro tipo de atração eletrostática pode ocorrer quando as arestas de partículas laminares de argila desenvolvem cargas positivas, a pH baixo. Se a repulsão não for muito forte de modo a permitir uma estreita aproximação entre partículas, a carga positiva na aresta da partícula pode formar ligação com a carga negativa da face da outra

partícula. Isto ocorrendo entre várias partículas, formará um tipo de estrutura denominada *casa de cartão* (*card house*) (Figura 2.14).

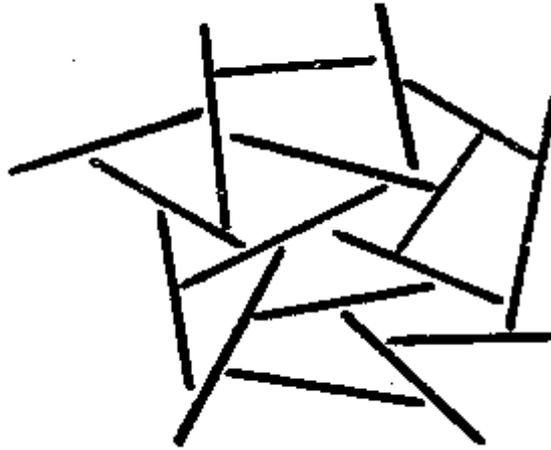


Figura 2.14 Representação esquemática de uma estrutura de argila do tipo *casa de cartão* resultante da ligação eletrostática aresta-face (Adaptado de Hillel, 1980).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W. **The physics and chemistry of surfaces**. New York, 2nd ed John Wiley and Sons, 1960. 352p.
- HILLEL, D. **Fundamentals of soil physics**. Academic Press, Inc. 1980. 413p.
- KIRKHAM, D., POWERS, W.L. **Advanced soil physics**. New York, John Wiley-Interscience, 1972. 534p.
- RICHARDS, L.A. **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington DC, US Department of Agriculture, 1954, 160p. (USDA Agricultural Handbook, 60).
- RHOADES, J.D., LOVEDAY, J. Salinity in irrigated agriculture. In: STEWART, B.A. & NIELSEN, D.R. eds. **Irrigation of agriculture crops**, Madison, American Society of Agronomy, 1990. p. 1091 - 1936 (Series Agronomy, 30).
- VERWEY, E.J.W., OVERBEEK, J.T.G. **Theory of stability of lyophobic colloids, the interaction of soil particles having an electric double layer**. New York, Elsevier Pub. Co. , 1948. 165p.