



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
DEPARTAMENTO DE SOLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO



FÍSICA DO SOLO

SEMINÁRIO:

PONTO DE CARGA ZERO

Felipe Lorensini

Santa Maria, agosto de 2011.

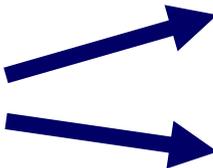
BALANÇO DE CARGAS NO SOLO E PCZ

Afeta:

- ✓ **Comportamento físico-químico dos colóides**
- ✓ **Adsorção de íons**
- ✓ **Floculação e dispersão de partículas**

Densidade de cargas

σ = densidade de carga = cargas por unidade de área ou massa

σ_T = densidade de carga total 

- Cargas junto a partícula.
- Cargas da camada difusa.

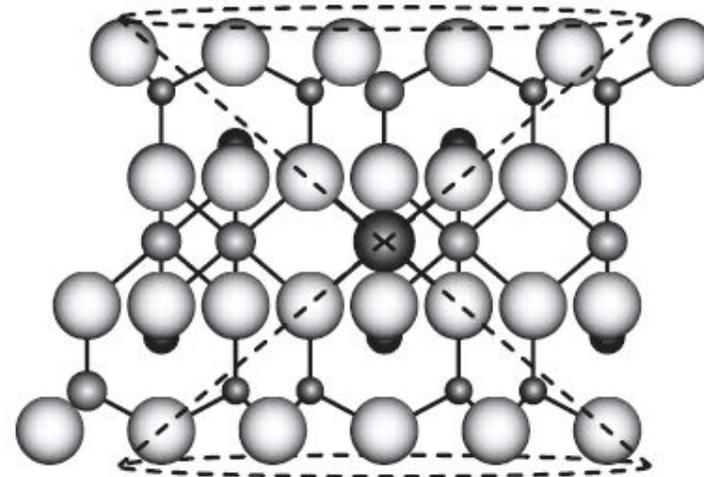
DENSIDADE DE CARGAS JUNTO A PARTÍCULA

DENSIDADE DE CARGAS INTRÍNSECAS DA PARTÍCULA

σ_o = densidade de cargas permanentes

*É gerada na formação do mineral,
pela substituição isomórfica*

** Número e tipo de
substituição no mineral*



**Octahedral
substitution**

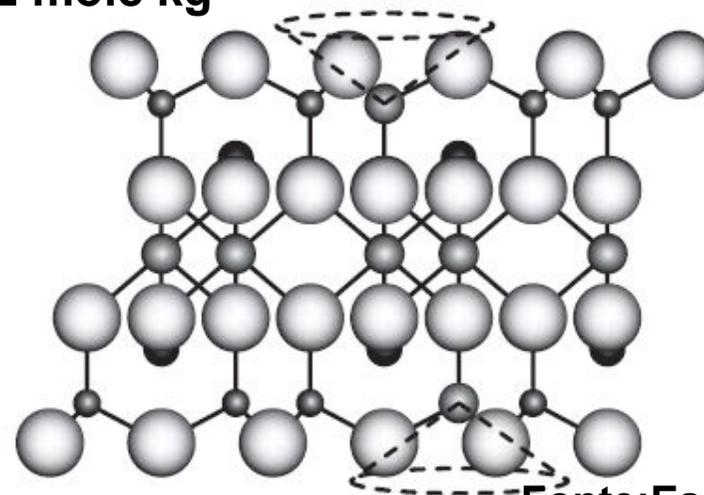
Argilominerais 1:1 e óxidos $\rightarrow < 0,02 \text{ molc kg}^{-1}$

Argilominerais 2:1

Esmectitas $\rightarrow -0,7 < \sigma_o < -1,7$

Ilita $\rightarrow -1,9 < \sigma_o < -2,8$

Vermiculita $\rightarrow -1,6 < \sigma_o < -2,5$



**Tetrahedral
substitution**

Fonte: Essington, M. (2005)

DETERMINAÇÃO σ_0

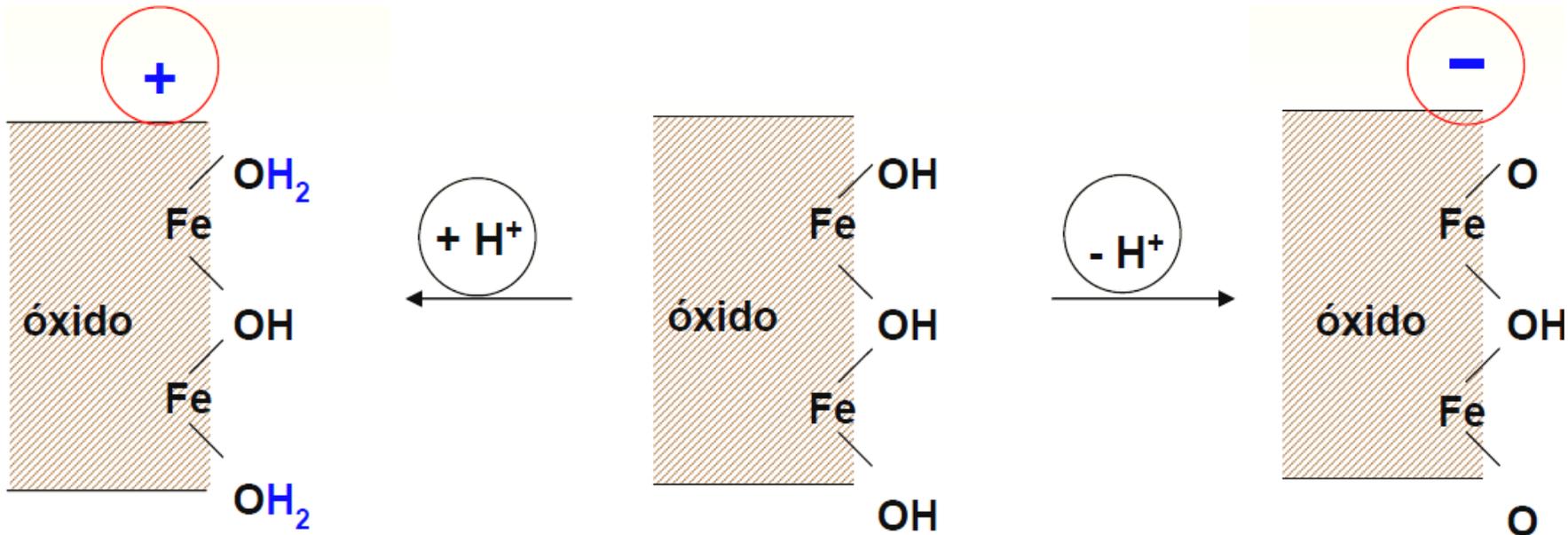
Cs⁺ = alta seletividade com argilas 2:1 e forma complexos de esfera interna com cavidades siloxanas – saturar com CsCl

Lava com LiCl para retirar Cs⁺ dos grupos funcionais hidroxila (cargas variáveis) por reações de troca do Cs⁺ pelo Li⁺

Retira o Cs⁺ das superfícies siloxanas com NH₄⁺ e determina o Cs⁺ no sobrenadante.

σ_H = densidade de cargas pH dependentes (variáveis)

A partir de reações químicas de superfície (protonação e deprotonação) H^+ e OH^- são íons determinantes de potencial



Grupos da matéria orgânica (humus) $\rightarrow -9 < \sigma_H < 1 \text{ molc kg}^{-1}$

Aluminol, silanol e OH de óxidos $\rightarrow -0,7 < \sigma_H < 0,4$

* *Tipo e quantidade de complexos de superfície
pH do meio e ASE*

DETERMINAÇÃO σ_H

Titulação potenciométrica



15 horas agitando

Medida da $[H^+]$

$\sigma_H = \text{Branco} - \text{mostra}$

CARGA DA PARTÍCULA GERADAS PELA ADSORÇÃO DE ÍONS

σ_{ei} = densidade de cargas de complexos de esfera-interna

Carga resultante da formação dos complexos de esfera interna dos grupos funcionais com íons (exceto H e OH), ou seja, da adsorção específica.

σ_{ee} = densidade de cargas de complexos de esfera-externa

Carga dos íons que formam complexos de esfera externa com os grupos funcionais mas que estão próximos da superfície sem a perda da esfera de hidratação ou interferência estrutural, ou seja, em adsorção não-específica.

** tipo e quantidade de complexos de superfície*

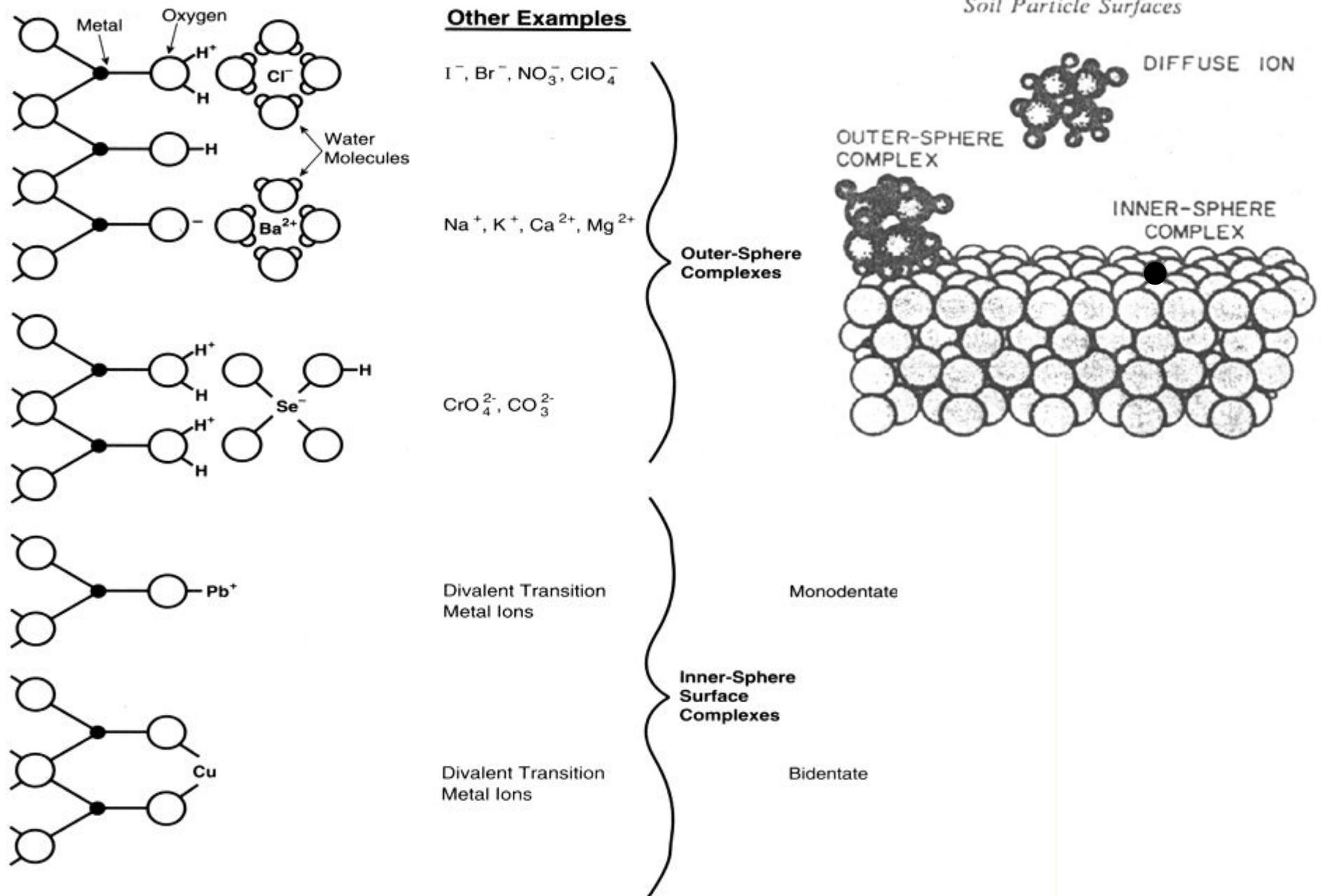


FIGURE 5.4. Schematic representation of surface complexes formed between inorganic ions and hydroxyl groups of an oxide surface. From Hayes (1987), with permission.

DENSIDADE DE CARGAS DA CAMADA DIFUSA

σ_d = densidade de cargas da camada difusa

Carga dos íons distribuídos na camada difusa, balanceando as cargas da partícula, dissociados da superfície.

$$\sigma_d = \sum (z_i/m_s \int [c_i - c_o] dv)$$

z_i = valência do íon

m_s = massa do adsorbato

c_i = concentração sob a influência da carga

c_o = concentração na solução do solo

DENSIDADE DE CARGA TOTAL

$$\sigma_T = \underbrace{\sigma_0 + \sigma_H}_{\text{carga junto a partícula}} + \underbrace{\sigma_{ei} + \sigma_{ee}}_{\text{carga camada difusa}} + \sigma_d = 0$$

carga camada difusa

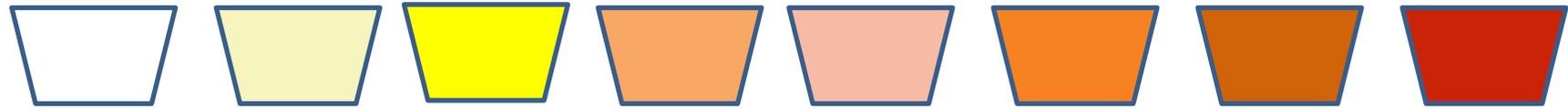
$$\sigma_T = \sigma_{\text{partícula}} + \Delta q = 0$$

$$\sigma_T = \sigma_{\text{partícula}} + \sigma_d = 0 \quad \text{então} \quad \sigma_{\text{partícula}} = -\sigma_d$$

$$\sigma_{\text{líquida dos íons}} = (q^+ - q^-) = \Delta q = \sigma_{ei} + \sigma_{ee} + \sigma_d$$

- ✓ Predomínio de argilominerais 2:1 (+jovens) $> \sigma_0$
- ✓ Predomínio de caulinita e óxidos (+ intemperizados) $> \sigma_H$
- ✓ Aumento da matéria orgânica do solo $> \sigma_H$
- ✓ Se solo possui $\sigma_0 < \sigma_H$ diz-se que o solo é de carga variável
- ✓ Se solo possui $\sigma_H < \sigma_0$ diz-se que o solo é de carga permanente

DETERMINAÇÃO Δq



LiCl / HCl

LiCl / LiOH

15 horas agitando

NH_4NO_3 – Agitar 30'
Medir Li e Cl no extrato

$$\Delta q = q^{\text{Li}} - q^{\text{Cl}}$$

PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

PCZ = pH onde a carga líquida é igual a zero (cargas + = cargas -)

é pH onde $\sigma_{\text{partícula}} = 0$ ou $\sigma_d = 0$



Se a carga é variável em função da protonação e deprotonação, o PCZ é determinado pela $[H^+]$ ou seja pH

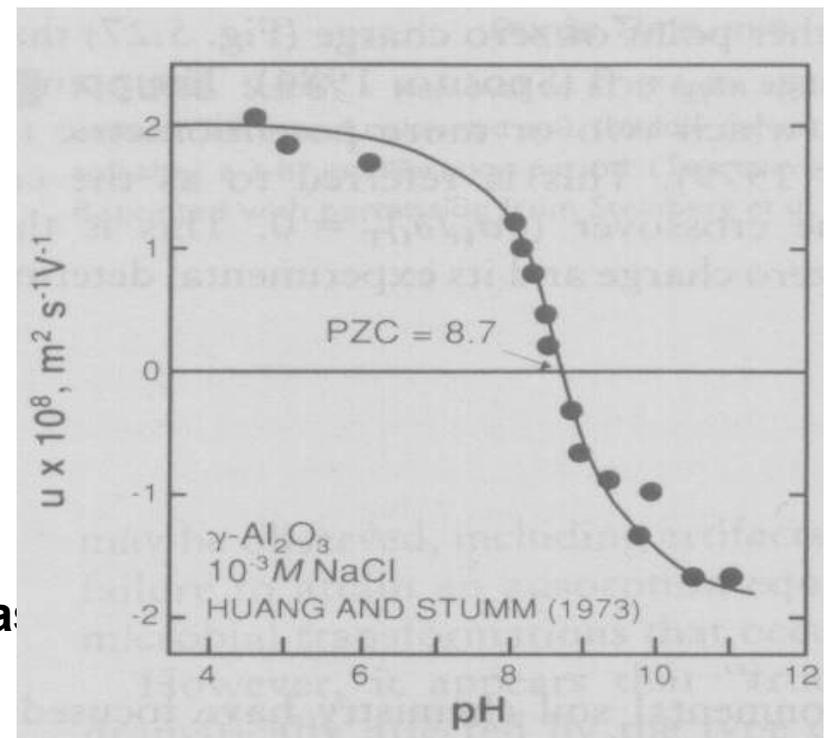
pH-H₂O = pH-solução salina

*Constante de dissociação

pH no qual as partículas não se movem quando submetidas a um campo elétrico = ponto isoelétrico (adequado para minerais)

As partículas não sofrem repulsão e podem se aproximar

↪ pH onde ocorre floculação das partículas

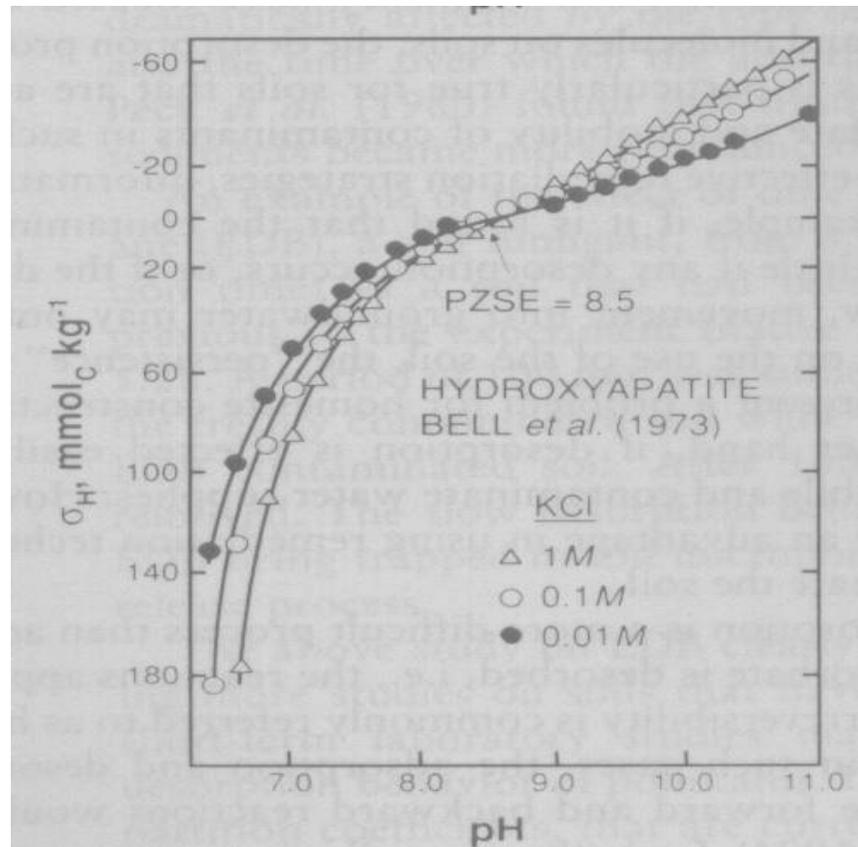


PONTO DE EFEITO SALINO ZERO OU NULO (PESZ ou N)

$$\text{pH onde } (\partial\sigma_H / \partial I) = 0$$

Ponto de invariância de σ_H em função da força iônica (não é PCZ)

Ou seja, pH onde a concentração de íons da solução não afeta as cargas variáveis da partícula



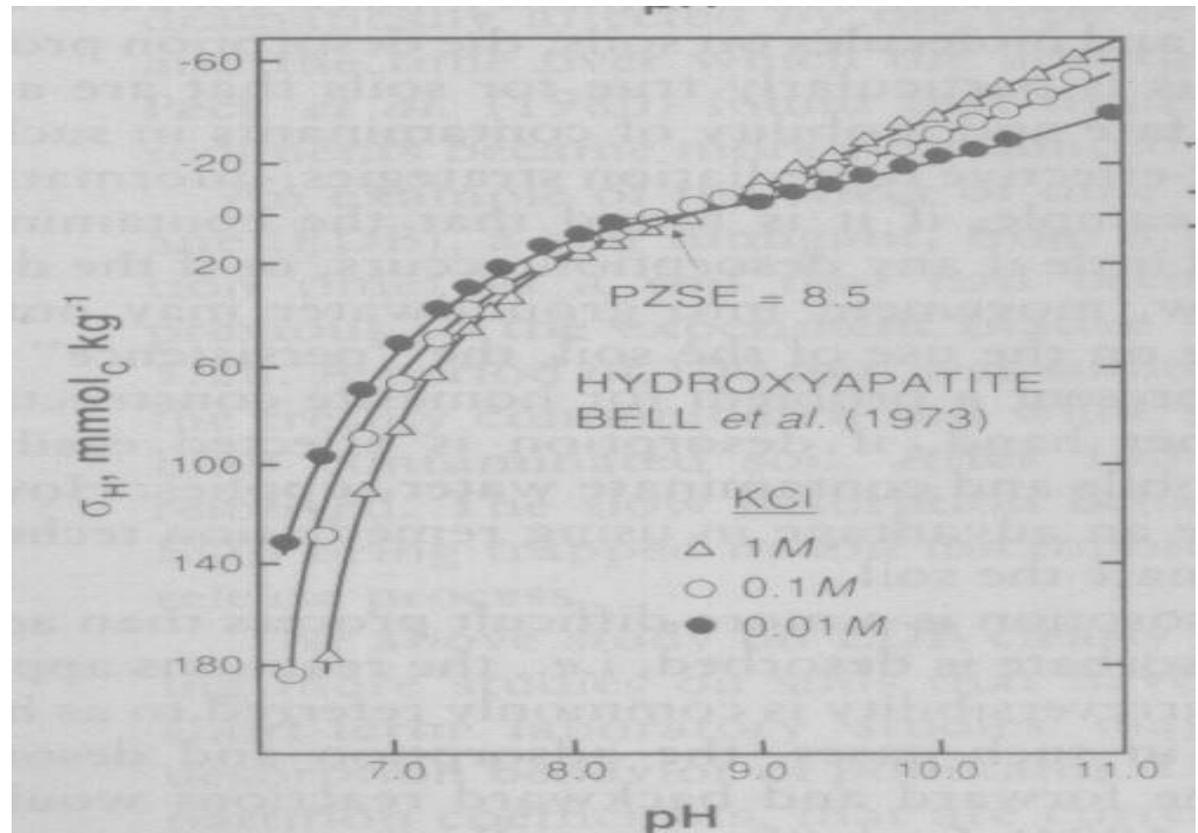
Princípios para determinação:

Eletrólito 1:1 em que não há adsorção específica e mesma afinidade cátion e ânion

✓ Suspensão solo:solução na relação 1:5 em diferentes concentrações de eletrólitos (0,2; 0,02; 0,002 mol L⁻¹ de NaCl) e adições ácido (HCl) e base (NaOH).

✓ Repouso por 24 e determinação do pH

✓ Gráfico de H e OH versus pH (programa computador)



PONTO DE CARGA LÍQUIDA ZERO (PCLZ)

pH onde $\sigma_o + \sigma_H = 0$, ou $\Delta q = 0$

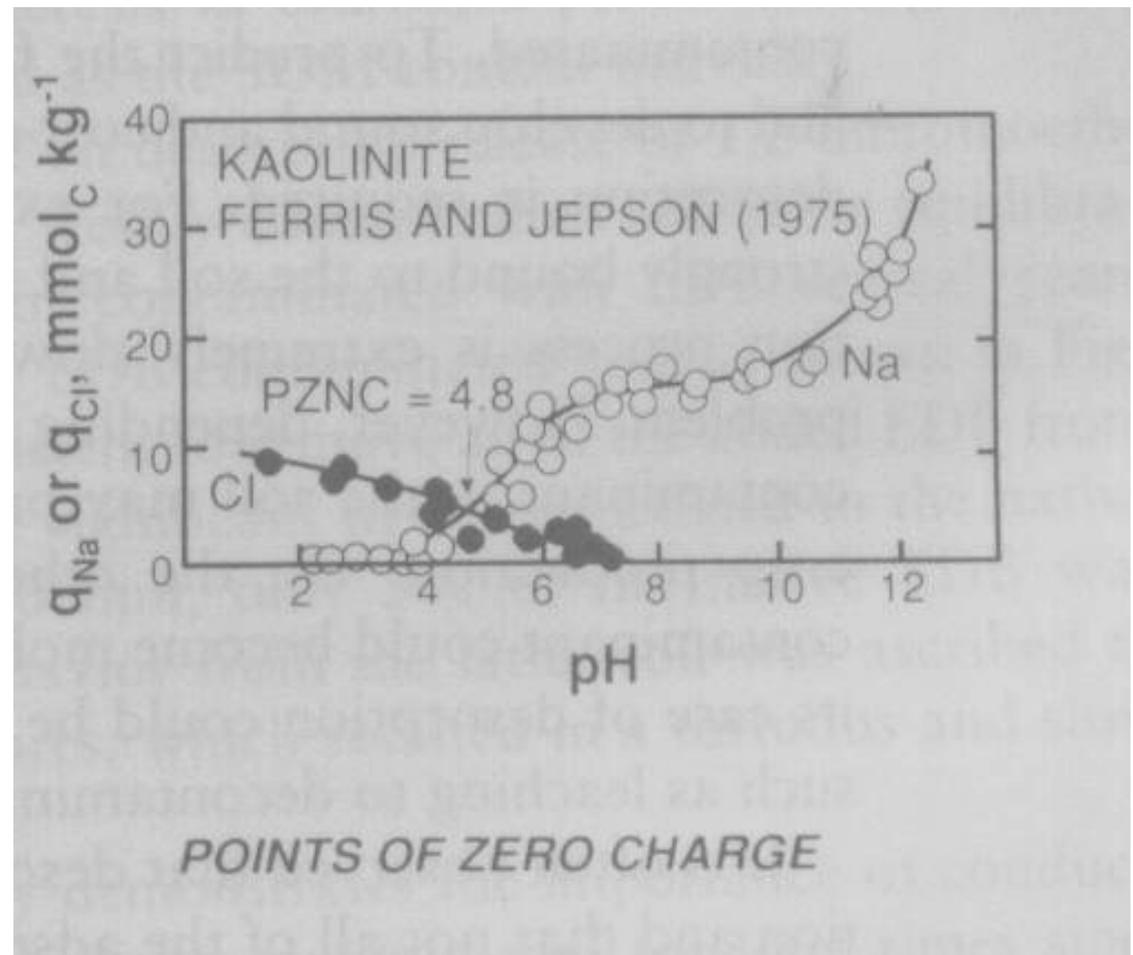
$$\sigma_T = \sigma_o + \sigma_H + \overbrace{\sigma_{ei} + \sigma_{ee} + \sigma_d}^{\Delta q} = 0$$

$$\sigma_T = \sigma_o + \sigma_H + \Delta q = 0$$

$$\Delta q = (q^+ - q^-) = 0$$

Quantidade de cátions e ânions adsorvidos em função do pH se iguala

$$CTC = CTA$$



PONTO DE CARGA PROTÔNICA LÍQUIDA ZERO (PCPLZ)

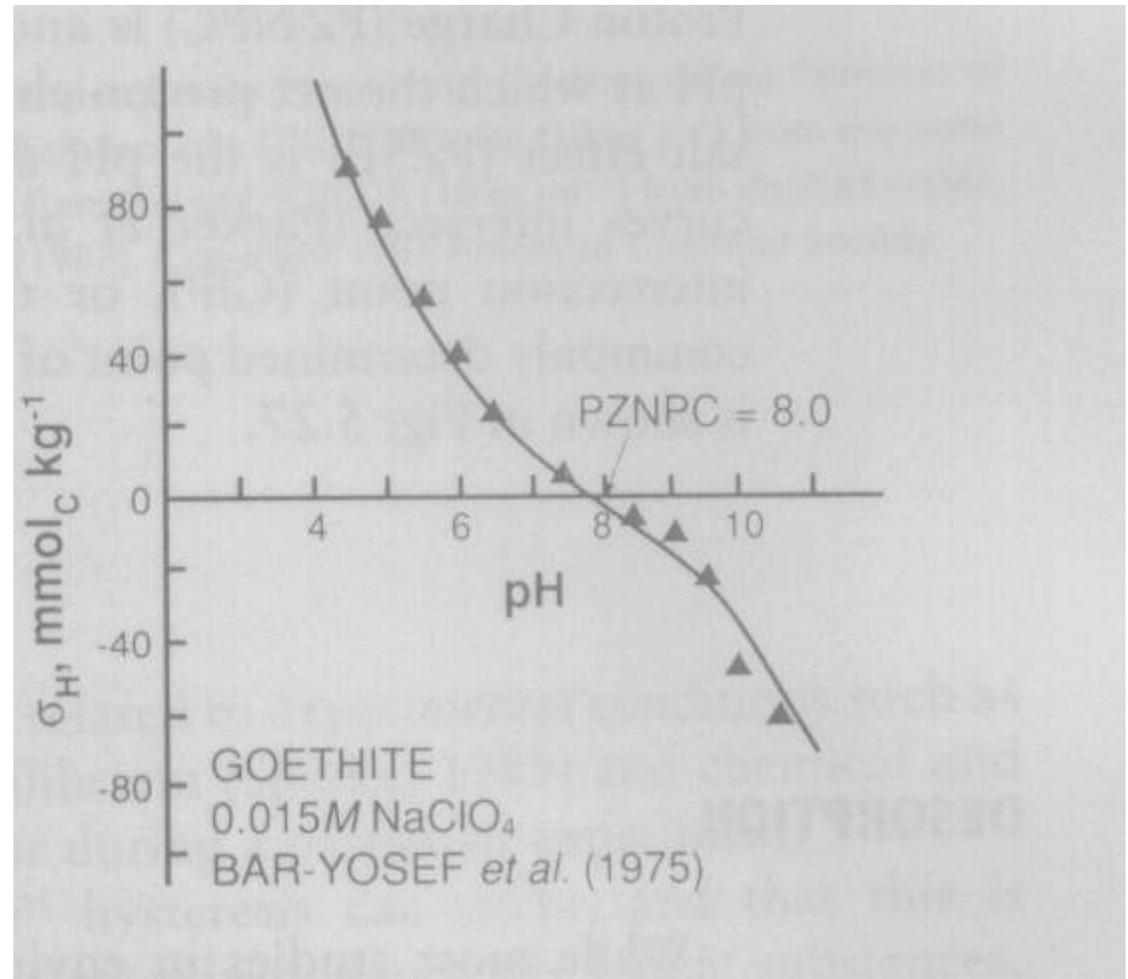
pH onde $\sigma_H = 0$, ou $\Delta q = -\sigma_o$

$$\sigma_T = \sigma_o + \sigma_H + \overbrace{\sigma_{ei} + \sigma_{ee} + \sigma_d}^{\Delta q} = 0$$

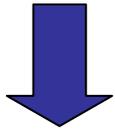
$$\sigma_T = \sigma_o + \sigma_H + \Delta q = 0$$

Se $\sigma_H = 0$

Então PCPLZ = $\Delta q = -\sigma_o$

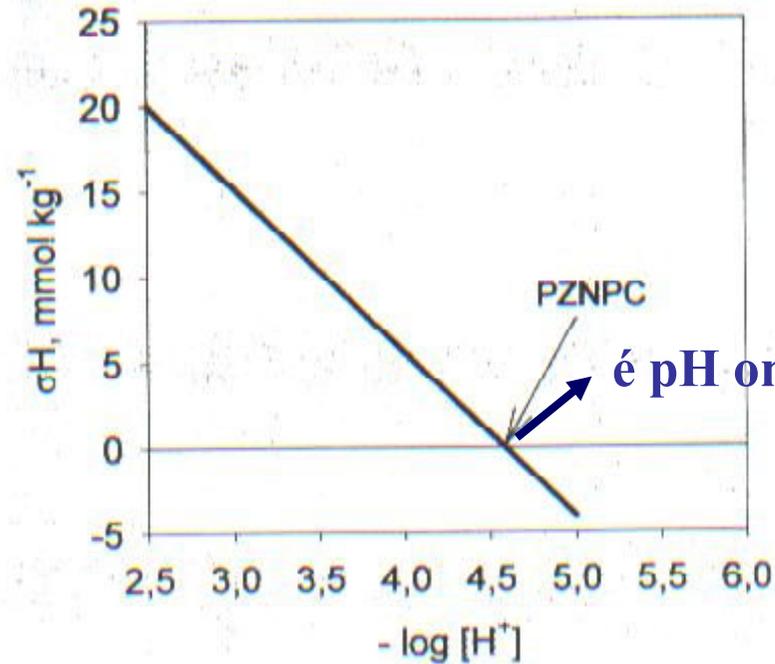


se não tiver σ_0 ,
PCPLZ = PCLZ

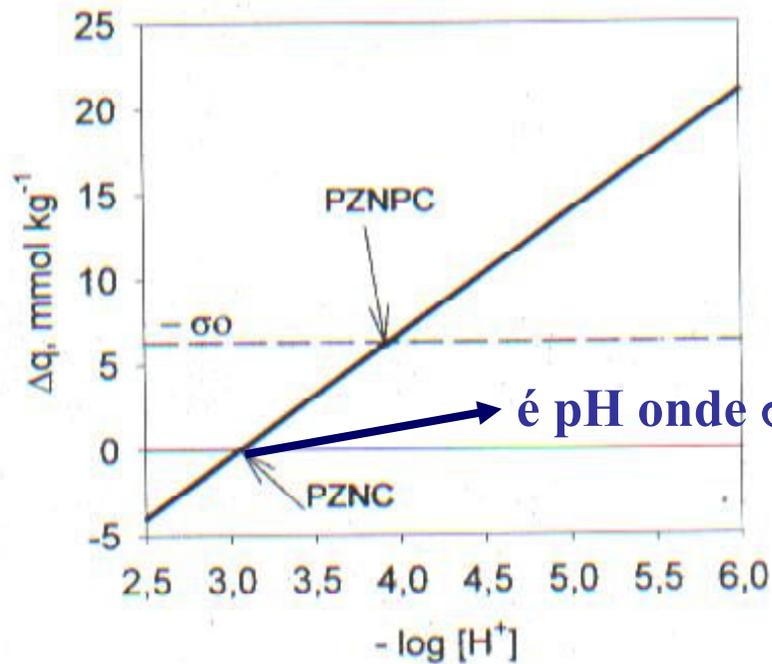


PCPLZ = $\Delta q = -\sigma_0$

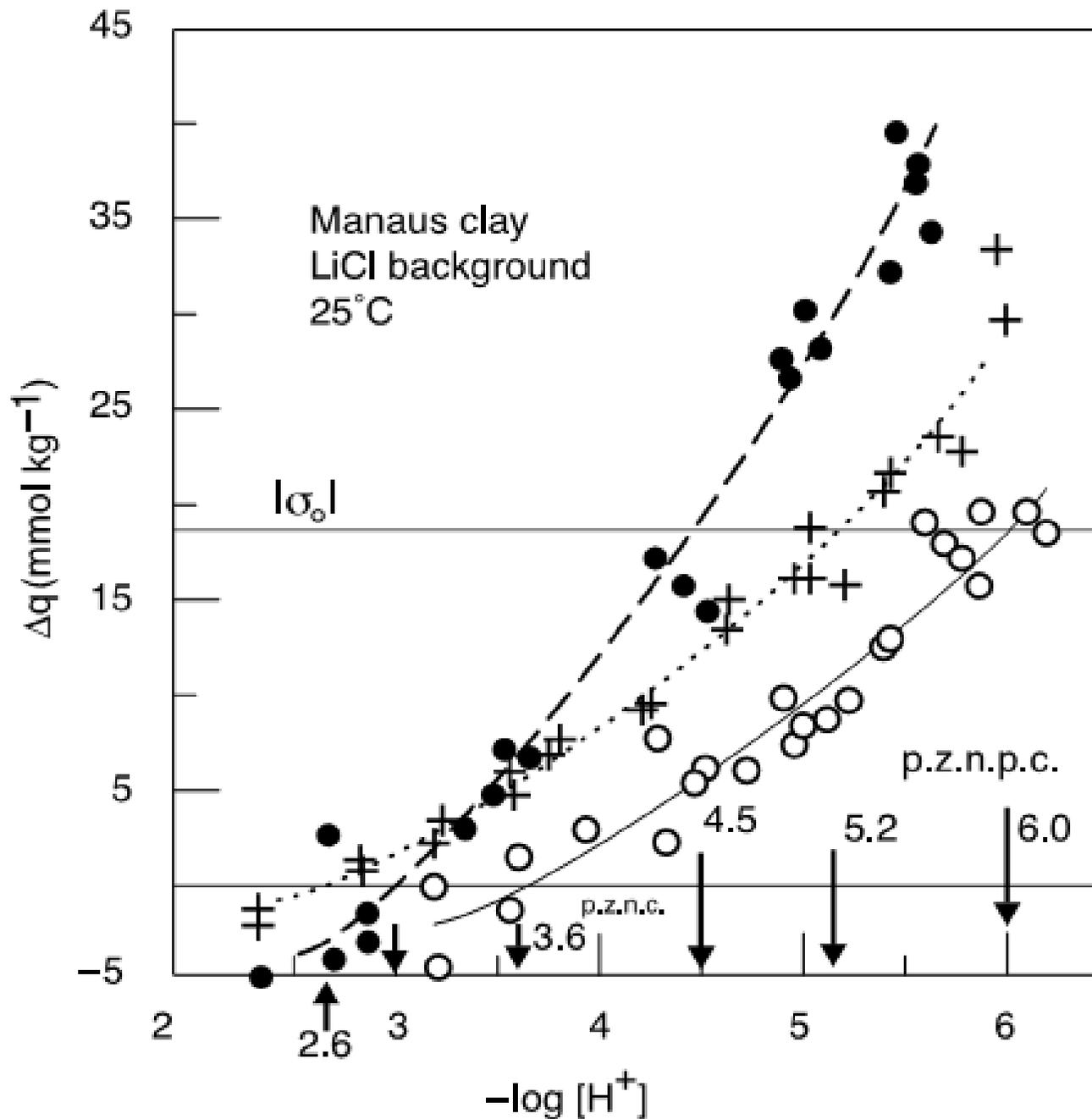
PCLZ = $\Delta q = 0$



é pH onde $\sigma_H = 0$, ou $\Delta q = -\sigma_0$



é pH onde $\sigma_0 + \sigma_H = 0$, ou $\Delta q = 0$



PZNPC { $\sigma_H = 0$
ou
 $\Delta q = -\sigma_0$

PZNC { $\sigma_0 + \sigma_H = 0$
ou
 $\Delta q = 0$

Adsorção líquida de íons versus pH de um Oxisol.
Estimativa do PZNPC (Chorover & Sposito, 1995)