

FLOCULAÇÃO E DISPERSÃO DAS ARGILAS

PROF. GILSON MOURA FILHO/SER/UFAL
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
DISCIPLINA: FÍSICA DO SOLO

1. FORÇAS E ENERGIA NO SISTEMA SOLO-ÁGUA

- Forças de coesão e adesão
- Forças de atração elétricas ocorrem tanto em nível molecular quanto em nível atômico.
 - As **pontes de hidrogênio** → força de atração eletrostática em nível molecular.
 - As **forças de Van der Waals-London** → tipo de atração elétrica em nível atômico.
 - 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).
 - As forças atrativas entre partículas coloidais laminar e esférica variam segundo o inverso da distância entre elas elevada da terceira à sétima potência). Importante para a floculação de partículas de argila no sistema solo-água.
- **CTC** → Capacidade de o solo reter cátions na fase sólida e trocá-los estequiometricamente com outros cátions da solução do solo.
- **Troca Iônica:** → Troca Catiônica
→ Adsorção Aniônica

• Força Trocadora de Cátions

- Valência
- Conjugação: Raio Íon (Ri) x Raio Hidratado (RH)

$$FT = \frac{q_1 q_2}{Dr^2}$$

em que,

q = Carga ou valência do íon

D = Constante dielétrica

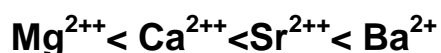
r = Raio do íon Hidratado

→ ↑ Valência ⇒ ↑ FAE ⇒ ↑ Força Trocadora



- Para mesma valência ⇒ Dependerá Ri x Rh:
 - Quanto < Ri > Capacidade polarizar H₂O ⇒ > Rh < atração pelas superfícies ⇒ < Força Trocadora (menor aproximação pelo maior raio).

• Série Liotrópica:



Efeito Conjugado Carga x Raio → Força Trocadora

2. A DUPLA CAMADA ELÉTRICA OU DIFUSA (DCD)

→ É uma superfície com carga na fase sólida e a distribuição de íons na fase adjacente (solução do solo).

- Forças (sentido contrário):

→ Atração eletrostática

→ Difusão (Gradiente de concentração)

→ À medida que se afasta da superfície vamos ter menos força de atração e mais força de difusão.

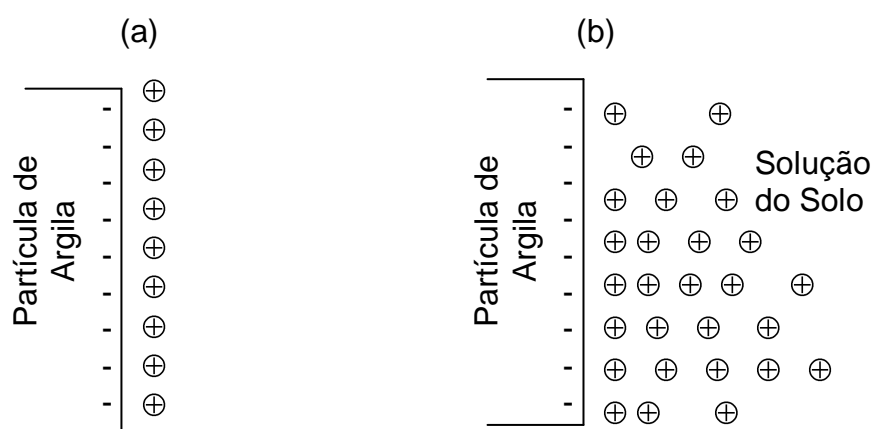
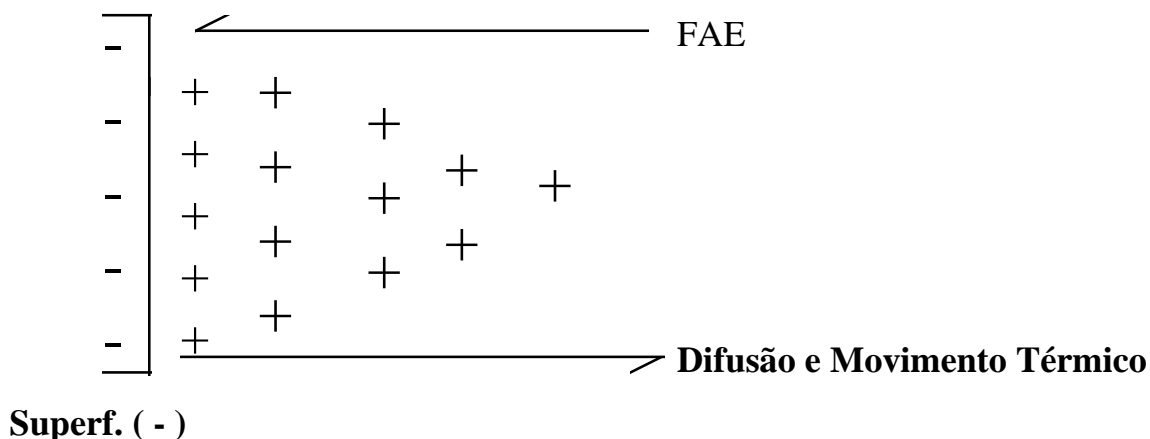


Figura 1. Formação da dupla camada difusa numa micela mostrando: (a) a partícula seca e (b) hidratada (Adaptado de Hillel, 1980).

• TEORIAS DA DUPLA CAMADA DIFUSA



- DCD → Ocorre em todas as direções

- Pressuposições:

- Íons são pontos de carga
- Forma Laminar dos colóides
- Distribuição uniforme dos íons

- Constante dielétrica (D) = Capacidade de um líquido solvatar, hidratar. Mede a facilidade com que as moléculas podem ser polarizadas e orientadas no campo elétrico.

→ $H_2O > \text{Álcool} > \text{Acetona} > CCl_4 \rightarrow \uparrow D \Rightarrow +$ fácil hidratar o íon
 80 33,1 20,7 2 → > Rh → < FAE → \uparrow DCD
 (Polar) (Apolar)

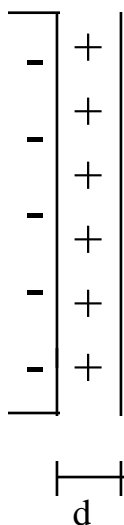
→ Acetona \Rightarrow Constante dielétrica baixa \Rightarrow Reduz a DCD e flocula a argila.

- Principais Teorias:

- 1. HELMOLTZ

- Superfície carregada ← íons c/ cargas opostas
- Espessura da DCD = Tamanho dos íons
- Camada de monoíon com distribuição uniforme
- Não considera a difusão dos íons
- Potencial elétrico tem uma queda linear
- Modelo estático → não considera a difusão e o movimento térmico

Modelo de Helmholtz



d = camada difusa

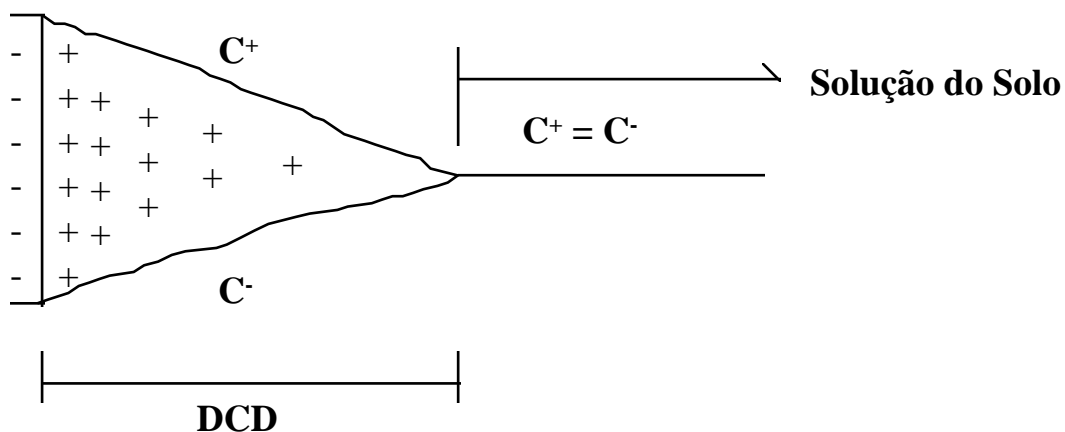
• 2. GOUY-CHAPMAN

- Superfície carregada ← íons c/ cargas opostas
- Distribuição não uniforme de íons a partir da superfície carregada
- Espessura da DCD → FAE + Difusão (distribuição desuniforme dos íons na DCD).

• => Se $T = 0^\circ \text{K}$ → Cessa o movimento térmico e a DCD dependerá apenas da concentração e valência do íon → Teoria **2 = 1**.

• => Aumento da concentração → ↓ DCD → Teoria **2 = 1**.

Modelo de Gouy-Chapman

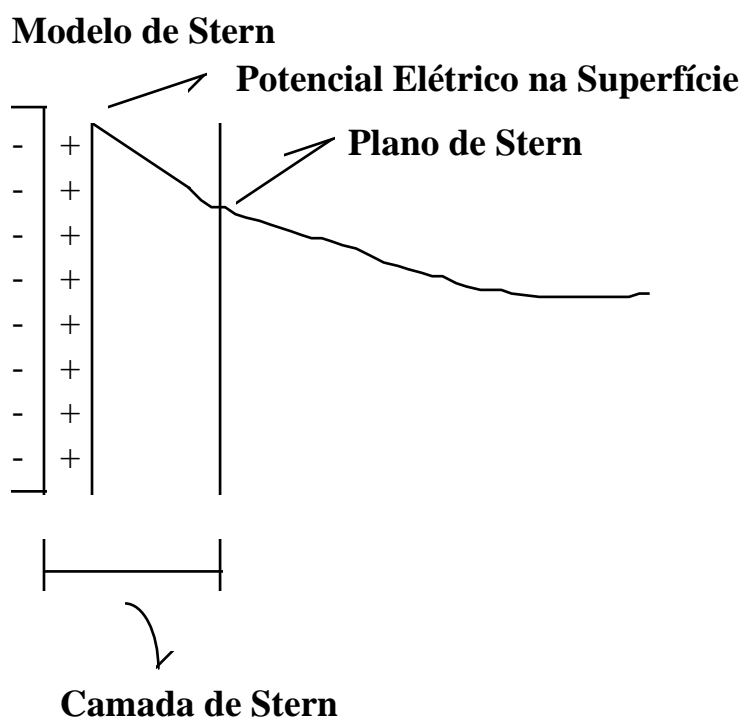


• 3. STERN

→ O potencial elétrico (ψ_0) tem uma queda linear até a camada de Stern e depois tem uma queda exponencial.

→ Obedece a série liotrópica dando ao íon energia de interação específica → assim: $K^+ \neq Na^+$.

- Difusão de íons



• A ESPESSURA DA DCD

$$z = \frac{1}{ev} \sqrt{\frac{DKT}{8\pi n_o}}$$

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;

D = constante dielétrica ($\text{esu}^2 \text{dina}^{-1} \text{cm}^{-2}$)

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

T - temperatura ($^{\circ} \text{K}$);

N_o = concentração de íons na solução (íons cm^{-3}).

• FATORES QUE AFETAM A DUPLA CAMADA DIFUSA

• Temperatura

• $\uparrow T \rightarrow$ Gera mais energia termal e os íons tendem a difundir mais com isso $\Rightarrow \uparrow \text{DCD}$. Aumenta também o choque entre os íons vindo a reduzir a DCD. Exemplo: Leite azedo quando aquecido floclula.

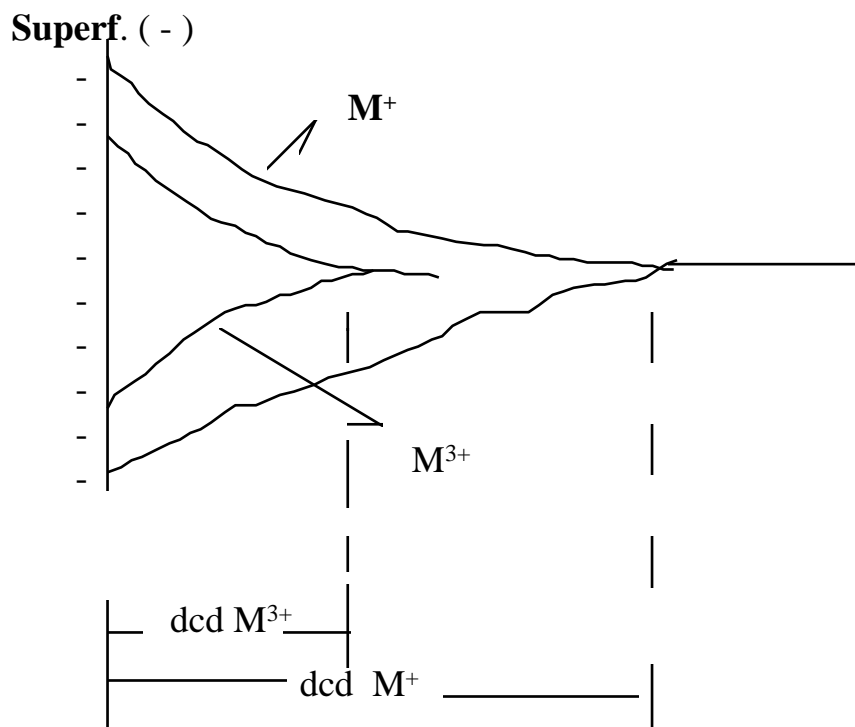
• Carga do Íon

• \uparrow Carga do Íon $\rightarrow \downarrow \text{DCD}$

$\rightarrow \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ \Rightarrow$ Maior Força Eletrostática \Rightarrow

Menor espessura da DCD \Rightarrow Maior tendência de Floclulação.

Influência da Carga do Íon na DCD



- **Concentração do íon**

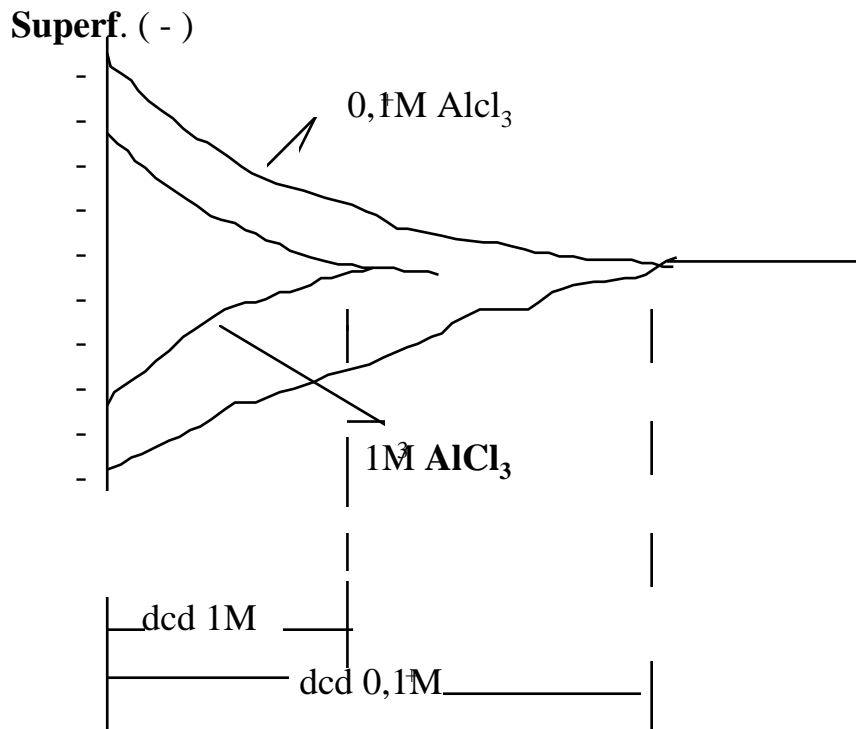
→ Para **mesma** concentração $\Rightarrow M^+$ gera **maior DCD** que $M^2 \Rightarrow M^{3+}$ **reprime** mais a DCD.

→ \uparrow **Concentração de Sais** $\Rightarrow \downarrow$ DCD $\Rightarrow \uparrow$ **Tendência de Floculação**.

- **Constante dielétrica (D)**

→ \uparrow D $\Rightarrow \uparrow$ DCD $\Rightarrow \uparrow$ **Tendência de Dispersão**

Influência da Concentração na DCD



Conc. iônica (mmol/dm ³)	Espessura - Å	
	Monovalentes	Bivalentes
0,01	1000	500
1,0	100	50
100	10	5

Fonte: Van Olphen (1977)

EM RESUMO

DISPERSÃO X FLOCULAÇÃO

DISPERSÃO $\Rightarrow z$ maior	FLOCULAÇÃO $\Rightarrow z$ menor
Rh maior	Rh menor
Cátions monovalentes > bivalentes	Cátions polivalentes
Baixa Concentração	Concentração elevada de eletrólitos
Temperaturas mais elevadas (limite)	Temperaturas mais baixas

• Conseqüências:

→ Dispersão das Argilas \Rightarrow Iluviação e entupimento dos microporos \Rightarrow Camadas Adensadas.

→ Floculação das Argilas \Rightarrow Melhor agregação e estruturação do solo.

→ NaOH \Rightarrow Propriedades dispersantes \Rightarrow Aumento de pH \rightarrow aumento de cargas negativas \rightarrow maior repulsão \rightarrow maior diferença pH-PCZ. Íon Na⁺ \rightarrow Pequeno Raio iônico \rightarrow Raio hidratado elevado \rightarrow menor FAE \rightarrow maior espessura da DCD \Rightarrow Maior Dispersão.

→ Calagem x Dispersão $\Rightarrow \uparrow$ pH $\Rightarrow \uparrow$ CTC dependente $\Rightarrow \uparrow$ Cargas Negativas $\Rightarrow \uparrow$ Dispersão pois: \uparrow Contato Argila com Solução de Equilíbrio \Rightarrow Ca²⁺ desloca Al³⁺ que precipita $\Rightarrow \uparrow$ DCD (Ca²⁺ comprime menos a DCD)

→ Relação pH x PCZ x Dispersão x Floculação:

- **PCZ** → É o valor de pH em que a quantidade de prótons adsorvidos gerando cargas positivas é igual ao número de hidroxilas que geram cargas negativas sendo a carga superficial do colóide igual a zero. É específico para cada mineral.

- **pH** → É o logaritmo negativo da concentração (atividade) de hidrogeniônica).

$$\text{pH} = \log 1 / [\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+]$$

- **Dispersão** → Está relacionada com o aumento da espessura da Dupla Camada Difusa.

- **Floculação** → Está associada a redução da espessura da Dupla Camada Difusa.

→ Regulando a **espessura da DCD** é possível promover tanto a **formação de flocos ou agregação** das partículas quanto sua **dispersão**. Este princípio pode ser demonstrado aplicando-se gesso em material de um solo disperso por sódio para aumentar a condutividade hidráulica. Na => Ca reduz a DCD e a fração coloidal do solo, antes dispersa, agrega-se, enquanto a porosidade é restabelecida, resultando na conseqüente melhoria da permeabilidade.