

Pontos de carga zero, potenciais da dupla camada elétrica e eletroquímica do húmus de solos tropicais⁽¹⁾

Marius Altoé Baldotto⁽²⁾; Ary Carlos Xavier Velloso⁽³⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Faperj e da Fapemig.

⁽²⁾ Professor; Universidade Federal de Viçosa; Florestal, MG; E-mail: marius@ufv.br; ⁽³⁾ Professor; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

RESUMO: Quando as cargas resultam de substituições isomórficas na estrutura dos argilominerais, estas são do tipo permanente e independem do pH. Tais cargas diminuem em solos em estágio avançado de intemperismo, pois a fração argilossilicatada é composta, predominantemente, por caulinita, com pouca substituição isomórfica. Assim, os solos altamente intemperizados das regiões tropicais exibem propriedades eletroquímicas peculiares, apresentando, principalmente, cargas dependentes de pH, as quais originam-se em razão do caráter anfótero apresentado por alguns grupos funcionais nas superfícies desses argilominerais (*silanols e aluminols*), da matéria orgânica (ácidos carboxílicos e fenólicos) e superfícies hidroxiladas nos óxidos de Fe e de Al. Nesses casos, cada radical funciona como ácido fraco, gerando cargas de superfície negativas ou positivas, quando o pH está acima ou abaixo de seu potencial de dissociação (pKa), respectivamente. Para a avaliação global dos constituintes do solo, o valor do Ponto de Carga Zero indica o pH no qual o balanço de cargas nos colóides do solo é nulo. Uma série de determinações e terminologias são usadas para avaliar o valor de pH no qual componentes de carga elétrica das partículas do solo zeram. O objetivo do presente trabalho foi determinar os pontos de carga zero, os potenciais da dupla camada elétrica e a eletroquímica do húmus de solos brasileiros em uma sequência típica de intemperismo, visando informações para seu manejo e conservação. Os métodos apresentaram mesma tendência, mas com magnitude de resultados variada, evidenciando a necessidade de ajustes nas equações e procedimentos experimentais. Há predomínio de cargas negativas nos solos estudados.

Termos de indexação: química do solo, mineralogia do solo, cargas elétricas.

INTRODUÇÃO

As superfícies das partículas dos solos desenvolvem carga elétrica por meio da substituição isomórfica ou da reação entre os grupos funcionais das superfícies com íons da solução do solo. A carga elétrica desenvolvida por esses dois mecanismos é, convencionalmente, expressa em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Quatro tipos de carga na superfície contribuem para a carga

líquida total das partículas dos solos (σ_p), que pode ser positiva, zero ou negativa:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$$

Equação 01

Na qual, σ_0 é a carga permanente resultante de substituição isomórfica, sendo frequente somente nas argilas silicatadas 2:1. A contribuição para σ_0 das substituições isomórficas nos óxidos e argilas silicatadas 1:1 (*e.g.*, caulinita) é, tipicamente, menor que $2 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$. Por outro lado, as vermiculitas e esmectitas podem contribuir para σ_0 em até 100 vezes esse valor; σ_H é a carga variável que contém os grupos funcionais mais importantes na complexação de prótons e desenvolvem-se na fração húmus do solo, nos "óxidos" e nas argilas silicatadas. 1:1. Os métodos de titulação são largamente usados, com valores de σ_H variando de 100 a $900 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para as substâncias húmicas e até $70 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para grupos protonáveis nos minerais contendo grupos protonáveis; e σ_{is} e σ_{os} são as cargas de complexos "inner-sphere" referem-se à carga líquida total de íons (que não sejam H^+ e OH^-) formando complexos na superfície por adsorção específica e não específica, respectivamente. Diferentemente da carga intrínseca, σ_{is} e σ_{os} resultam somente de constituintes da solução do solo que se acham adsorvidos nas superfícies das partículas (Sposito, 2008).

Na equação 1, σ_p precisa ser balanceada, no caso de diferir de zero, por outro tipo de carga que resulta de íons na solução do solo que não estejam ligados a complexos de superfície, mas são adsorvidos pelas partículas do solo, isto é, íons na camada difusa. Tais íons na camada difusa movem-se livremente na solução do solo, ao mesmo tempo permanecendo nas proximidades das superfícies das partículas para criarem uma carga de superfície efetiva, σ_D , contrabalançando σ_p :

$$\sigma_p + \sigma_D = 0$$

Equação 02

A soma algébrica de σ_0 e σ_H representa a carga superficial intrínseca do solo. Tais cargas resultam, principalmente, dos componentes estruturais dos adsorventes, *e.g.*, dos constituintes iônicos dos minerais e dos grupamentos protonáveis nos sólidos orgânicos e inorgânicos. A contribuição relativa de cada uma dessas cargas dependerá do estágio de intemperismo dos minerais (Baldotto et al., 2010) e do teor de matéria orgânica. Com relação à mineralogia do solo, desde que a fonte principal de carga permanente é a cavidade "siloxane", σ_0

predomina nos solos nos estádios inicial e intermediário de intemperismo. Devido a tal fato, esses solos são, frequentemente, chamados de solos de carga permanente. De outro lado, os solos em estágio de intemperismo avançado e enriquecidos com minerais contendo grupamentos anfóteros, são conhecidos como solos de carga variável. Nos solos de carga variável σ_H domina σ_o e as variações no pH dos mesmos influencia fortemente o desenvolvimento de carga. Pontos de carga zero são valores de pH nos quais um ou mais dos componentes de superfície zeram.

O ponto de carga zero (PCZ), mais comum, corresponde ao valor de pH onde a carga líquida total da partícula zera, isto é, $\sigma_p = 0$. Nesse valor de pH não existe carga líquida relativa aos íons adsorvidos na camada difusa, ou seja:

$$\sigma_p + \sigma_D = 0$$

Equação 03

Tal condição pode ser experimentalmente estabelecida verificando-se, num determinado campo elétrico, o valor de pH na qual as partículas deixam de se mover (medida da mobilidade eletroforética) ou, então, o valor de pH no qual as partículas sedimentam ("medida da floculação"). Este ponto de carga zero assinala a ausência de íons adsorvidos movendo-se livremente na camada difusa e, também, representa a intensificação das forças, entre as partículas, responsáveis pelos feitos de coagulação. O PCZ desempenha, portanto, papel importante na formação de agregados e na retenção de íons adsorvidos contra os efeitos da lixiviação, especialmente nos solos de carga variável.

O ponto de carga líquida zero (*Point of Zero Net Charge* - PZNC) pode ser definido como o pH onde a carga líquida dos íons adsorvidos (outros que H^+ e OH^-) zera. Se q_+ e q_- representam cargas de cátion e ânion adsorvidos, respectivamente, então $q_+ = q_-$ no PZNC. O valor do PZNC dependerá, evidentemente, da escolha do "index ion", sendo comumente utilizados os produtos da solubilização de KCl e NaCl. A experiência tem mostrado que o valor de PZNC é pouco afetado quando se utiliza um "eletrólito indiferente". Então, no PZNC, embora σ_{is} não contribua se o sistema estiver saturado com o eletrólito indiferente:

$$q_+ - q_- = \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_D = 0$$

Equação 04

Portanto, íons móveis (na camada difusa) existem no PZNC, fato que não acontece no PZC.

A formação de complexos com cátions na superfície aumenta o PCZ, enquanto a formação de complexos com ânions decresce o PCZ. Tais deslocamentos do PCZ não requerem adsorção específica, mas somente complexação na superfície. O deslocamento do PCZ após adsorção adicional de um íon não pode, portanto, ser interpretada como evidência de adsorção específica. Esse deslocamento apenas evidencia que

complexos foram formados na superfície em obediência à lei do balanço de carga.

O Ponto de carga protônica líquida zero (PZNPC - *Point of Zero Net Proton Charge*) é o pH no qual:

$$\sigma_H = 0$$

Equação 06

Como propriedade geral, σ_H decresce (fica negativo) com o aumento do pH (i.e., $\Delta\sigma_H/\Delta pH$ é sempre negativo). Tal propriedade independe da composição ou da força iônica da solução e, também, da natureza das partículas do solo (se inorgânicas ou orgânicas). O PZNPC e as cargas superficiais do solo de carga variável (σ_H) são, frequentemente, determinados pelo método de titulação potenciométrica, que se baseia numa série de titulações de suspensões de terra com íons determinantes de potencial (H^+ ou OH^-), numa determinada concentração de "eletrólito indiferente", i.e., íon adsorvido não especificamente (íons como Na^+ , Li^+ , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-). O PZNPC corresponde ao ponto de interseção da curvas σ_H vs. pH naquela concentração de eletrólitos. Quando várias concentrações de eletrólito indiferentes são usadas, o ponto de interseção das várias curvas σ_H vs. pH representa o ponto de efeito salino nulo (PZSE), isto é, o ponto não é afetado pela variação da concentração do eletrólito (ΔI variação força iônica):

$$\sigma_{H/\Delta I} = 0$$

Equação 07

O PCZ é um ponto de referência para avaliar o sinal da carga líquida da superfície ao pH atual do solo, ou seja, se ela está carregada positivamente ($pH < PCZ$) ou negativamente ($pH > PCZ$). No PCZ, não há predominância de cargas. Como PCZ, é possível determinar o potencial da dupla camada elétrica (Ψ_o , mV) pela equação simplificada de Nernst (Uehara & Gillman, 1980):

$$\Psi_o = 0,059 (PCZ - pH)$$

Equação 08

Na qual, PCZ pode ser estimado pelo PESN e pH é medido em água. Os valores de PCZ e de Ψ_o têm diversas aplicações, entre elas, são importantes para previsões sobre a tendência a floculação e dispersão dos colóides do solo, o grau de intemperismo dos solos, a formação de complexos de superfície (adsorção e troca iônica), etc. Um método relativamente simples para estimar se a carga líquida dos colóides do solo é negativa, zero ou positiva consiste em analisar os valores de pH determinados em KCl 1 mol/L e em água. Essa diferença, dada por:

$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$$

Equação 09

A equação 9 tem sido utilizada na caracterização de solos tropicais. Valor negativo ou positivo de ΔpH é indicativo de presença de cargas líquidas negativas ou positivas nas argilas, respectivamente. De acordo com Uehara & Gilman (1980) uma estimativa do PCZ pode ser feita indiretamente pela fórmula:

$$PCZ = 2 pH_{KCl} - pH_{H_2O}$$

Equação 10

Na qual, os valores de pH_{KCl} e de pH_{H_2O} provém da determinação do pH em $KCl\ 1\ mol\ L^{-1}$ e em água, ambos na relação solo: extrator igual a 1 : 2,5.

Como visto, nos solos tropicais em adiantado estágio de intemperismo, as cargas negativas principais advém da matéria orgânica do solo. Baldotto et al. (2010) estudaram a eletroquímica das substâncias húmicas, medindo a sua capacidade de transferir elétrons, indicando relação entre estas cargas negativas e o PCZ.

O objetivo do presente trabalho foi determinar os pontos de carga zero, os potenciais da dupla camada elétrica e a eletroquímica do húmus de solos brasileiros em uma sequência típica de intemperismo, visando informações para seu manejo e conservação.

MATERIAL E MÉTODOS

Subamostras de solo de $10\ cm^3$ foram agitadas por 5 minutos em agitador horizontal com 25 mL de água deionizada ou das soluções contendo 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e $1,00\ mol\ L^{-1}$ de KCl. Depois de um tempo de equilíbrio de 30 minutos as amostras foram suspensas com um bastão de vidro e o pH foi medido usando-se um eletrodo previamente calibrado. O valor de ΔpH foi obtido pela diferença entre o pH em KCl e o pH em H_2O . Sendo conhecidos os valores de ΔpH para a construção do espaço experimental, assumiu-se que $\Delta pH < 0$, $\Delta pH = 0$, $\Delta pH > 0$ indicaram solos eletronegativos, no ponto de carga e eletropositivos, respectivamente. Para cada solo, 18 amostras de 5 g de solo foram divididas em 3 grupos de 6 amostras que recebem, em frascos *erlenmeyers*, 25 mL de NaCl $0,1\ mol\ L^{-1}$, NaCl $0,01\ mol\ L^{-1}$ e NaCl $0,001\ mol\ L^{-1}$, respectivamente. As amostras de cada um destes grupo de concentração salina receberam 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mL de HCl $0,4\ mol\ L^{-1}$ para os solos eletronegativos; 0,3; 0,4 e 0,5 mL de HCl $0,4\ mol\ L^{-1}$ e 0,1; 0,2 e 0,3 mL de NaOH $0,4\ mol\ L^{-1}$ para os solos próximos ao ponto de carga e 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mL de NaOH $0,4\ mol\ L^{-1}$ para os solos eletropositivos. Em seguida, os frascos foram agitados por 5 minutos, em agitador horizontal e deixados em repouso por 24 horas. Ao final deste período, sem agitar os frascos, determinou-se o pH do sobrenadante. As curvas de titulação foram obtidas, relacionando-se, num gráfico, os valores de pH determinados nos seis pontos de cada concentração do eletrólito (NaCl), em função das quantidades de ácido/base (HCl/NaOH) adicionados, expressos em $cmol_c/kg$ de H^+ ou OH^- . O ponto de cruzamento três curvas foi definido como o valor de pH equivalente ao PESN do solo em questão.

A eletroquímica do húmus determinada por Baldotto et al. (2010) foi usada para compor o banco

de dados das amostras, visando sua interpretação conjunta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 aparece um exemplo das titulações para determinação do PESN. O gráfico mostra que nas amostras que não recebem ácido (HCl) o pH aumenta na medida em que a concentração da solução salina (NaCl) diminui. Tal fato pode ser explicado pelo efeito salino segundo o qual os íons H^+ se expressam menos num ambiente com elevada concentração de sais (menor atividade). Soma-se a isto uma atividade biológica mais baixa e, portanto, menor interferência na atividade de H^+ .

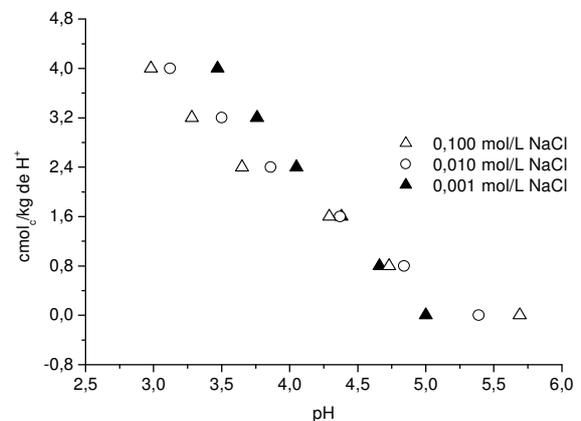


Figura 1. Adsorção de H^+ e de OH^- de acordo com os valores de pH para as três curvas de titulação de 5 g de TFSA de um Chernossolo suspensos em 25 mL das diferentes concentrações de NaCl. O valor de pH no ponto de cruzamento das curvas é definido como o de efeito salino nulo (PESN = 4,35).

Segundo Raij & Peech (1972), de forma geral, a presença de óxidos de ferro e alumínio tendem a aumentar o PCZ (deslocando-o para altos valores de pH), enquanto a presença de minerais de argila silicatada, com cargas negativas estruturais ou permanentes, tende a diminuir o PCZ (para valores mais baixos de pH). A presença de matéria orgânica, especialmente em solos tropicais muito intemperizados, tende a reduzir o PCZ, pois seus grupos carboxílicos se dissociam em valores de pH mais baixos que o dos óxidos de ferro e de alumínio. Assim, o PCZ reflete a composição mineralógica e o conteúdo de matéria orgânica de um solo.

Os valores de PCZ obtidos pelos diferentes métodos não foram concordantes em solos tropicais intemperizados (Quadro 1). Para os métodos aqui abordados, indireto e direto, se somente o KCl está presente no sistema, sendo o mesmo considerado um eletrólito indiferente, pode haver aproximação. Entretanto, outros íons estão presentes nos solos,

sujeitos, por exemplo, à adsorção específica. Se forem ânions, tal fato leva à diminuição do valor do PCZ e, conseqüentemente, gera incrementos de carga negativa na superfície do colóide. Tais discrepâncias ocorrem, ainda, possivelmente, em função da concentração de KCl 1 mol L⁻¹ ser muito elevada. Por exemplo, 25 mL de KCl 1 mol L⁻¹ adicionados à 10 g de solo levam à concentração de 250 cmol_c kg⁻¹ de K⁺. Essa concentração dobra se relacionada a um teor de argila de, por exemplo, 500 g kg⁻¹, passando à 500 cmol_c kg⁻¹. As argilas predominantemente encontradas em solos em estágio avançado de intemperismo apresentam, geralmente, CTC entre 10 a 25 cmol_c kg⁻¹, dezenas de vezes menor que aquela magnitude de concentração adicionada partir do KCl 1 mol/L. Assim, o estudo de concentrações mais baixas de KCl e/ou a alteração do fator 2 da fórmula devem ser buscados no sentido de melhorar a capacidade preditiva do método, visando uma avaliação rápida e precisa do PCZ do solo.

Todos os solos estudados apresentaram potencial da dupla camada elétrica superior na camada 0 a 20 cm. Aumento da atividade eletroquímica da matéria orgânica dos solos (que foi muito diferente) foi acompanhado por diminuição de PESN e PCPLZ ($r = 0,62^{P<0,01}$) e por mais negativos Ψ_0 ($r = 0,89^{P<0,01}$). Esse efeito indica que a preservação e o aumento dos estoques de carbono são primeiro passo para a recuperação das propriedades dos Latossolos (aumento de CTC e da disponibilidade de nutrientes, diminuição da adsorção específica de P e diminuição da atividade tóxica do Al³⁺).

CONCLUSÕES

Os resultados possibilitaram concluir que os métodos de estimativa do PCZ não apresentam mesma tendência, tendo magnitude de resultados variada, evidenciando a necessidade de ajustes nas equações e procedimentos experimentais.

Todos os solos estudados mostram carga líquida negativa em ambas as camadas amostradas.

Os solos mais intemperizados tenderam a apresentar mais elevados valores de PESN e de PCPLZ e, também, menores Ψ_0 .

A eletroquímica da matéria orgânica dos solos relacionou-se significativamente com as estimativas de PCZ e de Ψ_0 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Faperj e à Fapemig pelo financiamento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- BALDOTTO, M. A.; CANELA, M. C.; CANELLAS, L.P.; DOBBS, L. B. & VELLOSO, A. C. X. Redox index of soil carbon stability. *Re. Bras. Ci. do Solo*, 34: 1543-1551, 2010.
- RAIJ, B. VAN & PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36: 587 - 593. 1972.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford. 2008. 330p.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44: 250 - 255. 1980.

Quadro 1. Valores de carbono orgânico (Corg), índice redox de estabilidade do carbono (RICS), pH em água e solução de KCl 1 mol/L, Δ pH, Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN), calculado e experimental, Ponto de Carga Protônica Líquida Zero (PCPLZ) e Potencial da Dupla Camada Elétrica (Ψ_0)

Amostra	Camada cm	Corg g kg ⁻¹	RICS ⁽¹⁾ mol _c ha ⁻¹	pH		Δ pH ⁽²⁾	PCZ (PESN)		PCPLZ	Ψ_0 ⁽⁴⁾ mV
				KCl	H ₂ O		Equação ⁽³⁾	Experimental		
Chernossolo Rêndzico	0-20	22,6	46,87	6,8	7,0	-0,20	6,60	4,26	4,31	-162
	20-40	19,1	42,16	6,9	7,2	-0,30	6,60	3,66	4,00	-209
Chernossolo Argilúvico	0-20	17,2	44,00	5,8	6,6	-0,80	5,00	3,25	5,15	-198
	20-40	7,9	41,23	5,9	6,5	-0,60	5,30	3,18	5,38	-196
Luvissole Crômico	0-20	16,2	38,35	5,0	6,6	-1,60	3,40	3,58	5,17	-178
	20-40	5,1	33,12	5,1	6,5	-1,40	3,70	3,44	5,29	-181
Argissolo Vermelho Amarelo	0-20	13,6	14,35	5,4	6,4	-1,00	4,40	4,35	5,30	-121
	20-40	3,0	16,32	5,2	6,2	-1,00	4,20	3,81	5,75	-141
Latossole Amarelo	0-20	13,1	0,50	4,3	5,5	-1,20	3,10	3,84	5,35	-98
	20-40	3,0	0,06	4,8	5,6	-0,80	4,00	5,05	5,63	-21

⁽¹⁾ RICS = Redox Index of Carbon Stability (Baldotto et al., 2010); ⁽²⁾ Δ pH = pH_{KCl} - pH_{H₂O}; ⁽³⁾ PCZ = 2 . pH_{KCl} - pH_{H₂O}; ⁽⁴⁾ Ψ_0 = 0,059 (PCZ - pH), sendo o PCZ estimado pelo PESN.