

MODELOS DE DUPLA CAMADA DIFUSA DE GOUY-CHAPMAN E STERN APLICADOS A LATOSSOLOS ÁCRICOS PAULISTAS¹

L.R.F. ALLEONI

Seção de Algodão/IAC, C.P. 28 - CEP: 13020-902 - Campinas, SP

O.A. de CAMARGO²

Seção de Pedologia/IAC, C.P. 28 - CEP: 13020-902 - Campinas, SP.

RESUMO: Modelos teóricos da dupla camada difusa de Gouy-Chapman e de Stern foram aplicados a um latossolo variação Una ácrico, de Guaíra e a dois latossolos roxos ácricos, localizados em Ribeirão Preto e Guaíra, cidades ao norte do Estado de São Paulo, onde solos com caráter ácrico ocupam vasta área nas quais são cultivadas várias culturas de interesse econômico. Na concentração mais elevada do eletrólito suporte (KCl 0,1N), os dados obtidos em laboratório adaptaram-se melhor ao modelo de Stern. Entretanto, nas menores concentrações (KCl 0,01 e 0,001N), correspondentes a valores mais comuns encontrados em solos altamente intemperizados, o modelo de Gouy-Chapman representou melhor a variação da densidade superficial de carga com o potencial elétrico das amostras estudadas.

Descritores: solos ácricos, dupla camada difusa, modelos de Gouy-Chapman e Stern.

GOUY-CHAPMAN AND STERN DIFFUSE DOUBLE LAYER MODELS APPLIED TO ACRIC OXISOLS FROM THE STATE SÃO PAULO - BRAZIL

ABSTRACT: Theoretical models of Gouy-Chapman and Stern, referred to diffuse double layer, were applied to three acric Oxisols, two named dusky red latosol and one Una variant latosol, from the São Paulo State - Brazil. Samples were collected in Ribeirão Preto and Guaíra, regions of large occurrence of these soils, supporting many economic crops. In the highest concentration of the electrolyte (KCl 0.1N), the obtained values were better related to the Stern model. On the other hand, in more diluted solutions (KCl 0.01 and 0.001N), corresponding to more usual ionic strength of highly weathered soils, the variation of surface charge density of the samples with electric potential was in better agreement with the Gouy-Chapman theory.

Key words: acric oxisols, diffuse double layer, Gouy-Chapman and Stern models

INTRODUÇÃO

A superfície dos colóides do solo possui carga elétrica líquida predominantemente negativa. Íons de carga positiva, que estão normalmente dissociados na solução do solo, tendem a permanecer na vizinhança desta superfície, atraídos que são pelo campo elétrico formado (BOLT, 1978). As forças de difusão tendem a trazer estes cátions de volta à solução em equilíbrio, onde sua concentração é menor. Com a ação concomitante destas duas forças opostas, uma distribuição espacial de cátions numa "camada difusa" é estabe-

lecida, na qual a concentração deles aumenta em direção à superfície, partindo de um valor igual àquele na solução para um valor maior, determinado, principalmente, pela magnitude da carga superficial (UEHARA & GILLMAN, 1981).

A teoria de Gouy-Chapman

Esta teoria descreve a distribuição de íons próximos à superfície carregada dos colóides, relacionando a carga com o potencial elétrico na superfície. Assumindo um eletrólito simétrico, tem-se a seguinte equação (RAIJ, 1971):

¹ Parte da Dissertação de Mestrado apresentada pelo primeiro autor à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP, para obtenção do título de Mestre em Solos e Nutrição de Plantas.

² Bolsista do CNPq.

$$\sigma = (2\eta\epsilon kT/\pi)^{1/2} \sinh(z\psi_0 / 2kT) \dots\dots(1)$$

onde: σ = densidade de carga superficial (meq/cm²); η = concentração do eletrólito (mol/l); ϵ = constante dielétrica do meio; k = constante de Boltzmann; T = temperatura absoluta (°K); π = 3,1416; z = valência do contra-íon; e = carga do elétron (coulomb) e ψ_0 = potencial elétrico na superfície (mV).

Num sistema de cargas variáveis, o potencial da superfície é controlado pela adsorção de íons determinadores de potencial, a qual por sua vez depende da atividade destes íons na solução (UEHARA & GILLMAN, 1981). O valor de ψ_0 , em mV, é obtido usando-se a equação de Nernst, simplificada por RAIJ & PEECH (1972):

$$\psi_0 = 59,1 (\text{PESN} - \text{pH}) \dots\dots\dots (2)$$

onde: PESN = ponto de efeito salino nulo, termo preferido em relação a PCZ (ponto de carga zero), de acordo com proposição de ALLEONI & CAMARGO (1993), já que o método utilizado para sua obtenção foi a titulação potenciométrica das amostras em diferentes concentrações de eletrólito, conforme CAMARGO *et al.* (1986).

A aplicação das equações 1 e 2 em colóides com carga permanente ou constante e com carga variável ou interface reversível (RAIJ & PEECH, 1972) permite algumas observações importantes. Nos componentes com carga superficial constante, tais como solos pouco desenvolvidos, um aumento na concentração do eletrólito, na valência do íon ou na constante dielétrica do meio terá que ser necessariamente seguido de um decréscimo no potencial elétrico da superfície, de modo a manter a densidade de carga superficial constante. Este fenômeno é acompanhado por uma redução na espessura ou, como afirmam UEHARA & GILLMAN (1981), por uma compressão da dupla camada elétrica. Para colóides com interface reversível, o potencial na superfície num dado pH, que é obtido a partir da equação 2, é independente da concentração do eletrólito. Por essa razão, ocorre aumento na densidade de carga quando, por exemplo, a concentração do eletrólito aumenta (BELL & GILLMAN, 1978).

A equação de Gouy-Chapman, embora muito utilizada, não é adequada para situações em que a concentração salina é alta (RAIJ, 1971) ou quando são utilizados valores moderadamente altos de potencial (UEHARA & GILLMAN, 1981). Isto

ocorre devido ao fato de os íons serem considerados cargas pontuais e poderem aproximar-se indefinidamente da superfície carregada.

A teoria de Stern

Stern introduziu correções no modelo de Gouy-Chapman, principalmente levando em conta o tamanho finito dos íons (RAIJ, 1986), ou seja, eles não poderiam se aproximar da superfície além de uma certa distância, alguns poucos nanômetros, segundo UEHARA & GILLMAN (1981). Nesta teoria, assume-se que existem duas camadas: uma mais próxima à superfície (σ_1), chamada de camada de Stern, representada pelos íons adsorvidos, e outra composta pelos outros íons, formando uma camada difusa (σ_2). A parte da dupla camada entre o plano no qual a superfície do colóide está localizada e o plano de Stern, que passa pelos contra-íons, é considerada um condensador molecular, no qual o potencial ψ_0 decresce linearmente com a distância da superfície da partícula para um valor ψ_0 no plano de Stern (SIQUEIRA, 1985). A densidade de cargas nas camadas de Stern é dada por:

$$\sigma_1 = N_1 \cdot z \cdot e / 1 + (N_A \rho / M n) \exp[-(z \cdot e \cdot \psi_0 + \phi) / kT] \dots(3)$$

onde: N_1 = número disponível de sítios, por cm², para adsorção de íons; N_A = número de Avogadro; M = massa molecular do solvente = 18g/mol para água; n = concentração de íons (n = moles/litro x n° de Avogadro); ρ = densidade do solvente; ψ_0 = potencial elétrico no plano de Stern e ϕ = potencial de adsorção específica do contra-íon pelo colóide.

A densidade total de carga é dada por:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \dots\dots\dots (4)$$

A densidade de carga superficial é também obtida pela equação para o condensador molecular (RAIJ, 1971):

$$\sigma = (\epsilon' / 4\pi\delta) \times (\psi_0 - \psi_\delta) \dots\dots\dots (5)$$

onde: ϵ' = "constante" dielétrica média na camada de Stern e δ = espessura da camada de Stern em nm.

O objetivo deste trabalho é verificar a adequação dos modelos de Gouy-Chapman e de Stern a três latossolos ácidos do norte paulista.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras superficiais e subsuperficiais de dois latossolos roxos ácidos (LRác-1 e LRác-2, localizados em Ribeirão Preto e Guaíra, respectivamente) e um latossolo variação Una ácido (LUác), de Guaíra. Ambas as cidades localizam-se ao norte do estado de São Paulo e sustentam uma agricultura altamente tecnificada. Para que fossem aplicados os modelos de Gouy-Chapman e de Stern, as equações 1, 2, 3, 4 e 5 foram simplificadas de acordo com RAIJ (1971), dando origem a novas equações:

$$\sigma_2 = 1,218 \cdot 10^{-7} c^{1/2} \sinh(0,0195 \cdot z \cdot \psi_\delta) \dots (7)$$

$$\sigma_1 = 16,6 \cdot 10^{-7} \cdot z / 1 + (55,6/c) \exp(-0,039 \cdot z \cdot \psi_\delta) \dots (8)$$

$$\psi_o - \psi_\delta = 181,7 \cdot 10^6 \cdot \delta \cdot \sigma \dots (9)$$

Os potenciais elétricos, ψ_o e ψ_δ , são dados em mV; σ_1 , σ_2 e σ em meq/cm²; c é a concentração molar do eletrólito simétrico na solução em equilíbrio e δ aparece em nanômetros. Considerou-se a ausência de adsorção específica, assim $\phi = 0$.

A carga superficial líquida pela teoria de Gouy-Chapman foi determinada pela equação 7, após substituir ψ_δ por ψ_o . Cálculos para utilização do modelo de Stern foram feitos com as equações 4, 7, 8 e 9.

Para obtenção de σ_2 , σ_1 , σ e ψ_δ foi utilizada a solução numérica de RAIJ (1971), assumindo-se valores diferentes para ψ_δ , obtendo-se σ_2 , σ_1 , σ e ψ_o nesta ordem. Na TABELA 1 aparecem os valores assumidos de ψ_δ e os demais parâmetros obtidos posteriormente. Tomando-se, como exemplo, $\psi_\delta = 5\text{mV}$; $c = 0,01\text{M}$; $z = 1$ (eletrólito 1:1); $\delta = 0,1\text{nm}$, os demais atributos foram assim calculados: inicialmente foi determinada a carga na dupla camada difusa (σ_2), através da equação (7). A seguir, obteve-se a carga na camada de Stern (σ_1), utilizando-se a equação (8). Somando-se σ_2 e σ_1 , obteve-se a carga superficial total (σ). Finalmente, com a densidade de carga conhecida, obteve-se o potencial elétrico na dupla camada difusa (ψ_o), com auxílio da equação (9). Estes valores de σ_2 , σ_1 , σ e ψ_o (0,12; 0,04; 0,16 e 8) estão destacados na TABELA 1.

Nas Figuras 1, 2 e 3 plotaram-se os valores de carga elétrica superficial em função do potencial elétrico, sendo apresentados também os pHs nos quais estes pontos foram obtidos. As

curvas indicadas por Gouy-Chapman representam nestas figuras a relação entre σ_2 e ψ_δ , e as curvas indicadas por Stern representam a relação entre σ e ψ_o . A carga elétrica líquida superficial, em meq.10⁻⁸/cm², foi obtida após a divisão da carga elétrica líquida (em meq/100g) pela superfície específica (em m²/g). Segundo LAVERDIÈRE & WEAVER (1977), a expressão dos valores de carga em relação à superfície específica fornece melhores comparações entre os solos, daí ter-se optado por esta unidade. Para a construção das figuras, foram considerados apenas os pontos entre pH 4,0 e 7,5, faixa que engloba a grande maioria dos solos tropicais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que, nas três concentrações de KCl, valores positivos de potencial e de carga elétrica líquida somente apareceram nas amostras do horizonte B, onde o efeito da matéria orgânica, no sentido de abaixar o ponto de efeito salino nulo e gerar cargas negativas, foi menor. Isto pode ser comprovado analisando-se a Figura 2 (KCl 0,01N) onde, para um mesmo valor de potencial elétrico, por exemplo -65mV, a carga líquida no horizonte A foi maior, próxima de -3,2meq.10⁻⁸/cm², contra -1,4meq.10⁻⁸/cm² do horizonte B, mesmo tendo um pH menor: 4,5 contra 6,8.

Para todas as curvas, se forem tomados isoladamente os pontos da camada superficial ou da subsuperficial, nota-se que os modelos descreveram bem a variação da densidade de carga líquida com o potencial elétrico do meio. Valores cada vez maiores, no lado negativo, foram observados à medida que o pH foi aumentando. Isto significa que quanto mais alto o pH, mais distantes seus valores ficaram em relação a PESN, acarretando assim um potencial maior (equação 2). Como consequência, o valor da carga elétrica negativa aumentou (equações 1 e 3).

Observou-se, também, que para ser atingido um mesmo valor de carga líquida (por exemplo -3,0 meq.10⁻⁸/cm²), foi necessário um valor menor de ψ_o na maior concentração de KCl 0,1N (-37mV no modelo de Gouy-Chapman e -85mV no modelo de Stern), um valor intermediário em KCl 0,01N (-85mV para Gouy-Chapman e -135mV para Stern) e um valor mais alto (em módulo) em KCl 0,001N (-140mV para Gouy-Chapman e -180mV para Stern). Devido ao fato de o potencial ser dependente do pH do meio (equação 2), pode-se concluir que uma

TABELA 1. Valores calculados de carga na camada de Stern (σ_1), na camada difusa (σ_2), a carga elétrica líquida (σ) e o potencial elétrico na dupla camada (ψ_o), para valores selecionados de potencial de Stern (ψ_s). Considerou-se um eletrólito simétrico 1:1 e $\delta = 0,1\text{nm}$. A carga é dada em 10^8 meq/cm², e o potencial em mV⁽¹⁾.

Concentração		Potencial de Stern, ψ_s					
		5	10	20	50	80	150
0,1N	σ_1	0,36	0,44	0,65	2,07		
	σ_2	0,38	0,76	1,54	4,38		
	σ	0,74	1,20	2,19	6,45		
	ψ_o	18	32	60	167		
0,01N	σ_1	0,04	0,04	0,07	0,21	0,67	
	σ_2	0,12	0,24	0,49	1,38	2,77	
	σ	0,16	0,28	0,56	1,59	3,44	
	ψ_o	8	15	30	78	143	
0,001N	σ_1	0,00	0,00	0,01	0,02	0,07	1,04
	σ_2	0,04	0,08	0,15	0,44	0,88	3,58
	σ	0,04	0,08	0,16	0,46	0,95	4,62
	ψ_o	6	11	23	58	97	234

⁽¹⁾ adaptado de RAIJ (1971).

variação neste pH tem efeito mais marcante na carga líquida de um solo quanto maior for sua força iônica, o que pode ocorrer, por exemplo, quando um adubo é aplicado no solo. No caso dos latossolos ácidos, esta afirmativa é bastante importante, devido à baixíssima capacidade de retenção de cátions que estes solos possuem.

Como a força iônica da solução do solo, segundo BELL & GILLMAN (1978) e BLACK & CAMPBELL (1982), dificilmente supera 0,005 - sendo comuns valores em torno de 0,002 - parece mais adequado comparar os dados obtidos de latossolos ácidos com as concentrações 0,01 e 0,001N de KCl (Figuras 2 e 3).

Na maior concentração de KCl (0,1N) houve uma tendência de os pontos ajustarem-se melhor à curva de Stern, principalmente os relativos às camadas subsuperficiais, sendo que à medida que a concentração do sal foi diminuindo, os pontos foram se aproximando mais do modelo de Gouy-Chapman. Entretanto, é importante lembrar que para valores de potencial acima de

100mV, o modelo de Gouy-Chapman prevê densidades de carga que são fisicamente impossíveis de ocorrer (OLPHEN, 1963).

LAVERDIÈRE & WEAVER (1977) obtiveram resultados semelhantes com amostras de seis espodossolos dos Estados Unidos e do Canadá, sendo que apenas uma amostra seguiu o modelo de Stern, tendo as demais amostras apresentado densidades superficiais de carga, num dado potencial, superiores às que o modelo previa. Nesse trabalho, os autores afirmam que em solos com alto teor de hidróxidos metálicos, como é o caso dos latossolos ácidos, a variação na composição e no grau de cristalinidade dificultam, em parte, a adequação exata destes modelos teóricos. Além disso, RAIJ & PEECH (1972) complementam que o pior ajuste dos pontos ao modelo de Stern na concentração de KCl 0,001N é esperado, já que na determinação das cargas por titulação potenciométrica assume-se a ausência de H⁺ como contra-íon na dupla camada, condição difícil de ser encontrada em baixas concentrações de eletrólito.

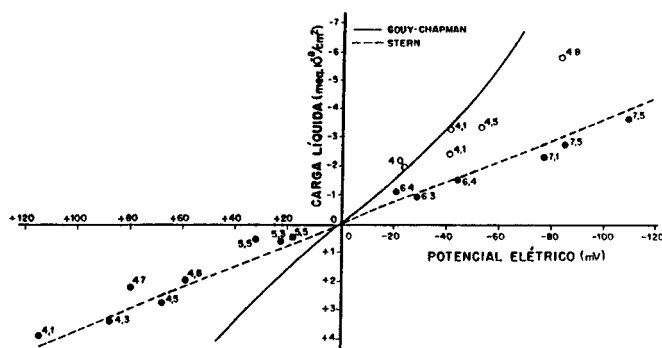


Figura 1. Potencial elétrico e carga líquida das amostras, numa solução de KCl 0,1N, e modelos teóricos de Gouy-Chapman e Stern. Os números que aparecem junto aos pontos mostram o pH da solução (o = horizonte superficial e ● = horizonte subsuperficial).

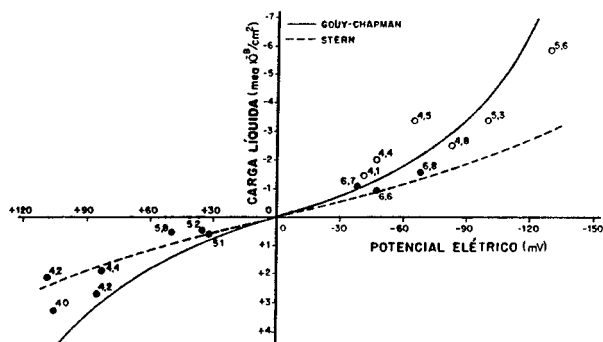


Figura 2. Potencial elétrico e carga líquida das amostras, numa solução de KCl 0,01N, e modelos teóricos de Gouy-Chapman e Stern. Os números que aparecem junto aos pontos mostram o pH da solução (o = horizonte superficial e ● = horizonte subsuperficial).

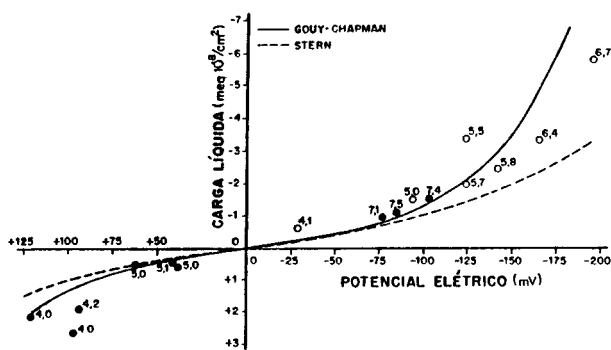


Figura 3. Potencial elétrico e carga líquida das amostras, numa solução de KCl 0,001N, e modelos teóricos de Gouy-Chapman e Stern. Os números que aparecem junto aos pontos mostram o pH da solução (o = horizonte superficial e ● = horizonte subsuperficial).

CONCLUSÕES

1. Houve boa correlação entre os modelos teóricos e os valores obtidos em laboratório.
2. Nas concentrações de eletrólito mais próximas dos valores usuais de força iônica de solos altamente intemperizados, o modelo de Gouy-Chapman representou melhor a distribuição da densidade superficial de carga em função do potencial elétrico das amostras estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo: proposição de nomenclatura. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.18, p.5-11, jan./abr. 1993.
- BELL, L.C.; GILLMAN, G.P. Surface charge characteristics and soil solution composition of highly weathered soils. In: ANDREW, C.S.; KAMPRATH, E.J., (ed). *Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils*. Melbourne: CSIRO, 1978. cap.2, p.37-57.
- BLACK, A.S.; CAMPBELL, A.S. Ionic strength of soil solution and its effect on charge properties of some New Zealand soils. *Journal of Soil Science*, London, v.33, p.249-262, 1982.
- BOLT, G.H. Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution. In: BOLT, G.H.; BRUGGENWERT, M.G.M., (ed). *Soil chemistry Part A. Basic elements*. 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 1978. cap.3, p.43-53.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- LAVERDIÈRE, M.R.; WEAVER, R.M. Charge characteristics of spodic horizons. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.41, p.505-510, 1977.
- OLPHEN, H. van. *An introduction to clay colloid chemistry*. New York: Interscience, 1963. 340p.
- RAIJ, B. van. *Electrochemical properties of some Brazilian soils*. Ithaca, 1971. 144p. Tese (Doutoramento) - Cornell University.
- RAIJ, B. van. Propriedades eletroquímicas de solos. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO, 1., 1986, Piracicaba. Anais... Campinas: Fundação Cargill, 1986. p.9-41.
- RAIJ, B. van ; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.36, p.587-593, 1972.
- SIQUEIRA, C. *Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: efeitos da matéria orgânica*. Itaguaí, 1985. 113p. Tese (Doutoramento) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- UEHARA, G. ; GILLMAN, G. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder: Westview, 1981. 170p.

Enviado para publicação em 02.03.94

Aceito para publicação em 20.04.94