

EPUSP – Engenharia Ambiental

CAMADA DUPLA



PEF3304

Poluição do Solo

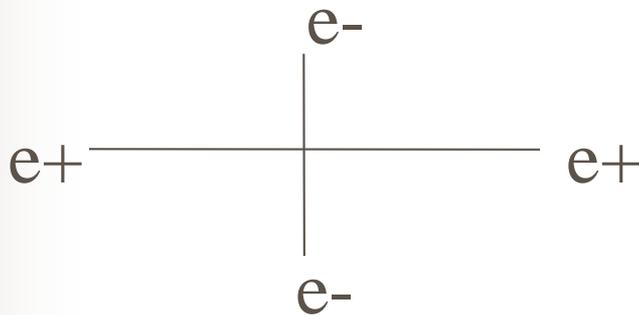


Ligações entre átomos

- Ligações entre átomos para formar moléculas: ligações intramoleculares ou de valência primária.
- Ligações entre átomos de diferentes moléculas: ligações intermoleculares ou de valência secundária
 - van der Waals e pontes de hidrogênio.
- Ligações intermoleculares são atribuídas à presença de momentos elétricos nas moléculas individuais.

Ligações entre átomos

Em um sistema elétrico, quando o centro de ação das cargas positivas não coincide com o centro de ação das cargas negativas, ocorre um momento dipolar.



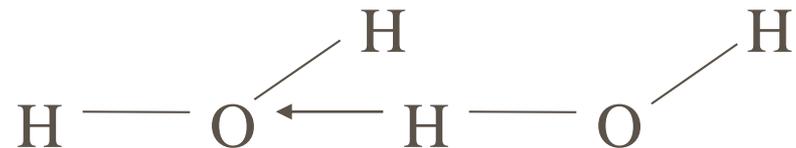
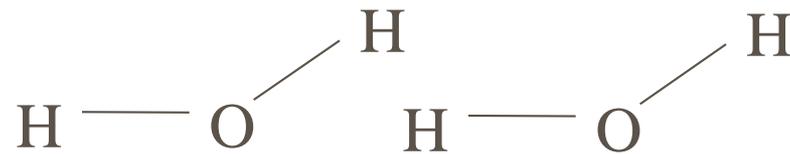
Sistema não polar



Dipolo

Ligações entre átomos

- Pontes de hidrogênio



O átomo de hidrogênio entre dois átomos de oxigênio liga as moléculas de água por ser atraído por ambas.



Ligações entre átomos

Tipo de ligação	Força (kcal/g.mol)	Distância (Å)
valência primária	20-200	1-2
ponte de hidrogênio	5-10	2-3
valência secundária	0,5-5	>5



Ligações entre átomos

Força de atração em função da distância

Ligação	Função
íon-íon	r^2
íon-dipolo	r^3
íon-molécula simétrica neutra	r^5
dipolo permanente-molécula simétrica	r^7
dipolos estatísticos	r^7



Coloide

- Partícula cujo comportamento é controlado por forças de superfície, ou seja, estas preponderam sobre as forças de massa.
- Uma partícula de argilo-mineral é uma coloide devido a seu tamanho e à sua forma.



Colóide

- 1nm a 1 μ m (Lambe & Whitman, 1979) ou entre 10nm e 10 μ m (Sposito, 1989); abaixo, átomos e moléculas; acima, influência predominante das forças de massa.
- Superfície específica maior ou igual a 25 m²/g
- Observação: caulinita
- Siltes têm superfície específica menor do que 1 m²/g.



Superfície específica (S)

- É a área superficial total existente por peso de argilo-mineral (por unidade de massa de solo).
- Indica a influência das forças de superfície sobre o comportamento da partícula em relação às forças de massa. A carga elétrica está relacionada à área da partícula, e as forças de massa, ao peso da partícula.
- Boa indicação da influência relativa das forças elétricas no comportamento das partículas.
- Quanto menor a partícula, maior a superfície específica.



Partícula	Superfície específica (m ² /g)	Teor de umidade para uma camada de 5A (%)
Areia de 0,1mm de diâmetro	0,03	1,5x10 ⁻⁴
Caulinita	10	0,5
Ilita	100	5
Montomorillonita	1000	50

(a)



(b)

Fig. 5.6 Typical clay particles. (a) Montmorillonite, 1000 Å by 10 Å thick. (b) Kaolinite, 10,000 Å by 1000 Å thick.

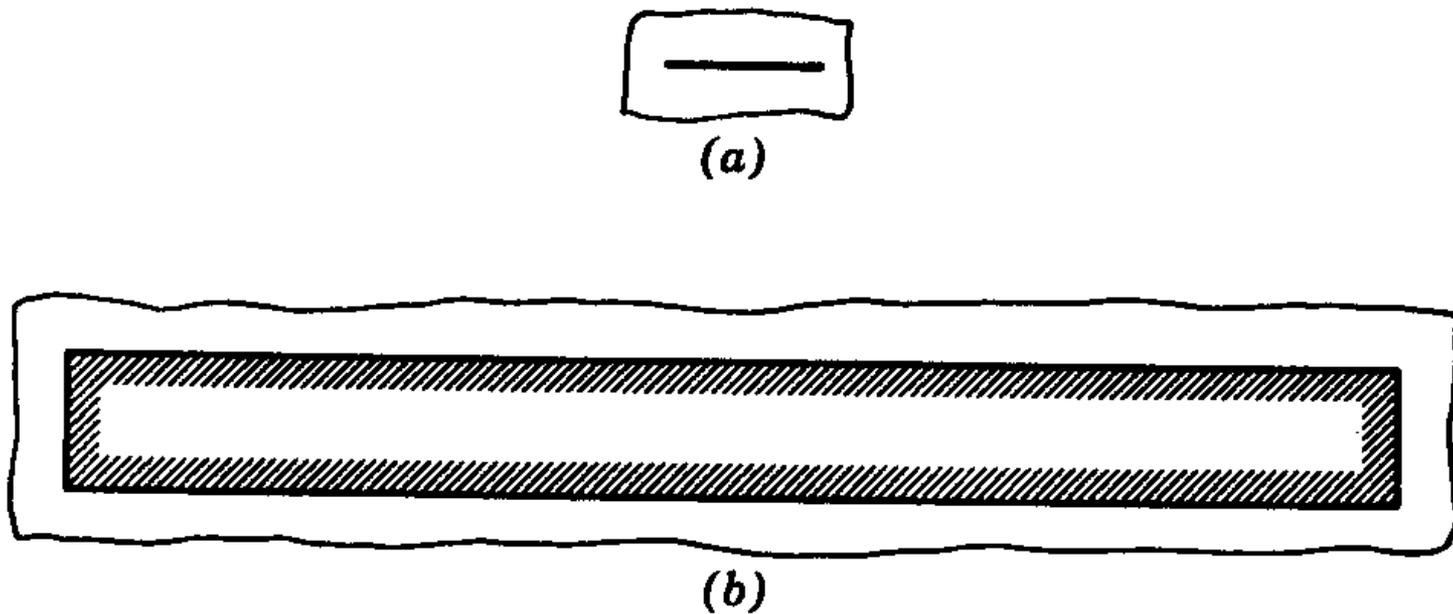


Fig. 5.9 Soil particles with water and ions. (a) Sodium montmorillonite. (b) Sodium kaolinite.



Bentonita

- argila constituída essencialmente por esmectitas
- 70 a 90% das partículas são menores do que 0,6 μ
- retém 5 vezes o seu peso em água
- ocupa um volume de 12 a 15 vezes o seu volume seco aparente na saturação máxima



Expansão de argilas

- Expansão de argilas muito plásticas pode resultar em danos estruturais em edifícios.
- Expansão também modifica as propriedades de resistência, compressibilidade e permeabilidade.
- Expansão está associada a perda de resistência e aumento de compressibilidade.



Expansão de argilas

Principais fatores que governam o fenômeno:

- Composição da argila: tipo e quantidade de argilo-minerais, natureza e quantidade de íons trocáveis, presença de matéria orgânica e/ou agentes cimentícios.
- Propriedades químicas do fluido intersticial.
- Pressão confinante.
- Tempo.



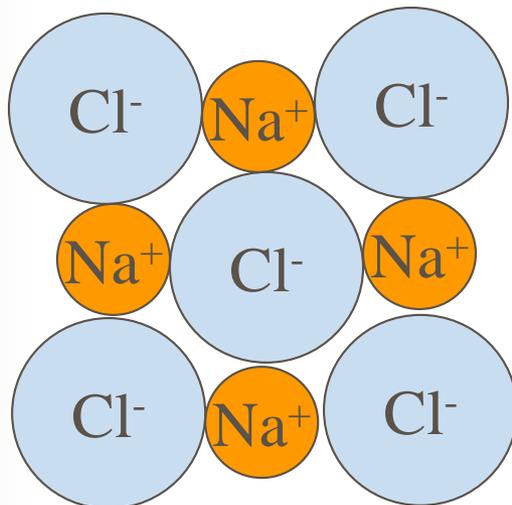
Expansão de argilas compactadas

Além dos citados anteriormente:

- Condições de compactação: teor de umidade, peso específico seco, grau de saturação, processo de compactação.

SAL

- Um sal é formado pela ligação iônica de um ânion (eletro negativo) com um cátion (eletro positivo), formando uma estrutura cristalina bem definida.





ELETRÓLITOS

- A solução aquosa na qual os íons de uma determinada substância se encontram dissolvidos e hidratados se denomina eletrólito.
- São obtidos na prática de laboratório pela dissolução de cristais de um sal em água pura.

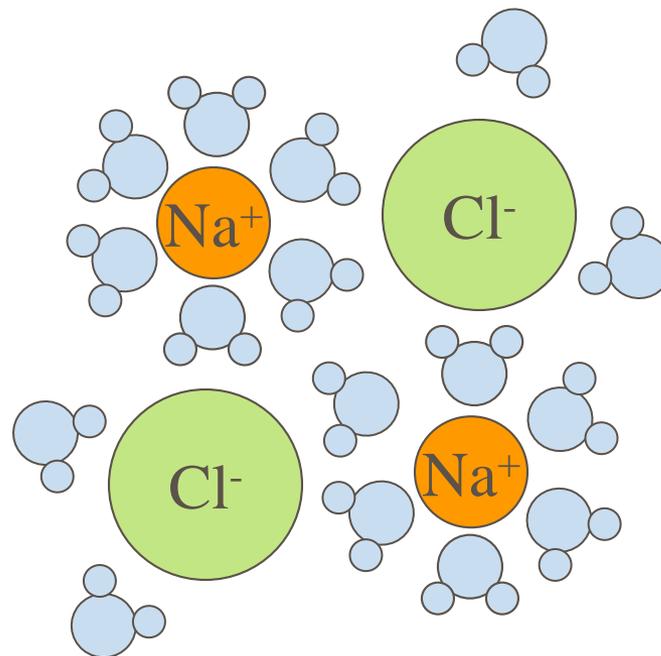


ELETRÓLITOS

- Quando se mistura o sal em água, a energia de agitação e as moléculas polares de água agem no sentido de quebrar a estrutura do sal, liberando íons.
- Ao se soltarem da estrutura dos cristais, os íons são imediatamente cercados por moléculas de água, o que consiste na hidratação dos íons.
- A polaridade da molécula de água a torna capaz de se aproximar tanto de um cátion como de um ânion.

ELETRÓLITOS

- Dissociação e hidratação do NaCl



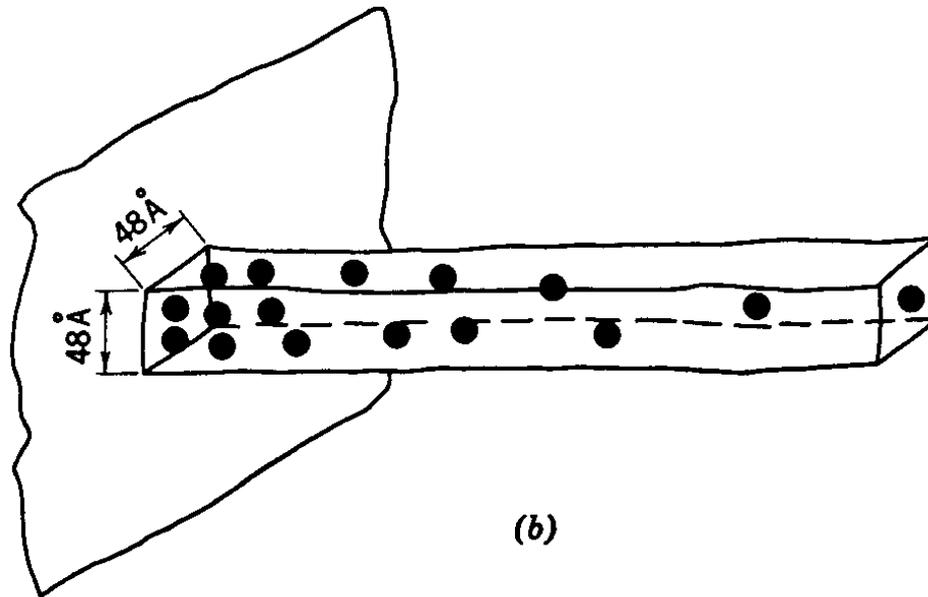
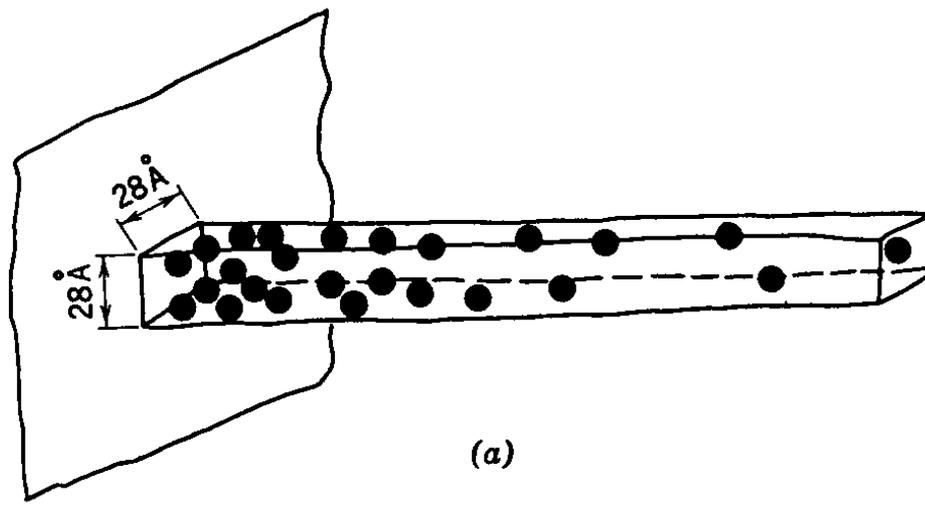


Fig. 5.10 Particle surfaces with water and ions. (a) Sodium kaolinite. (b) Sodium montmorillonite.

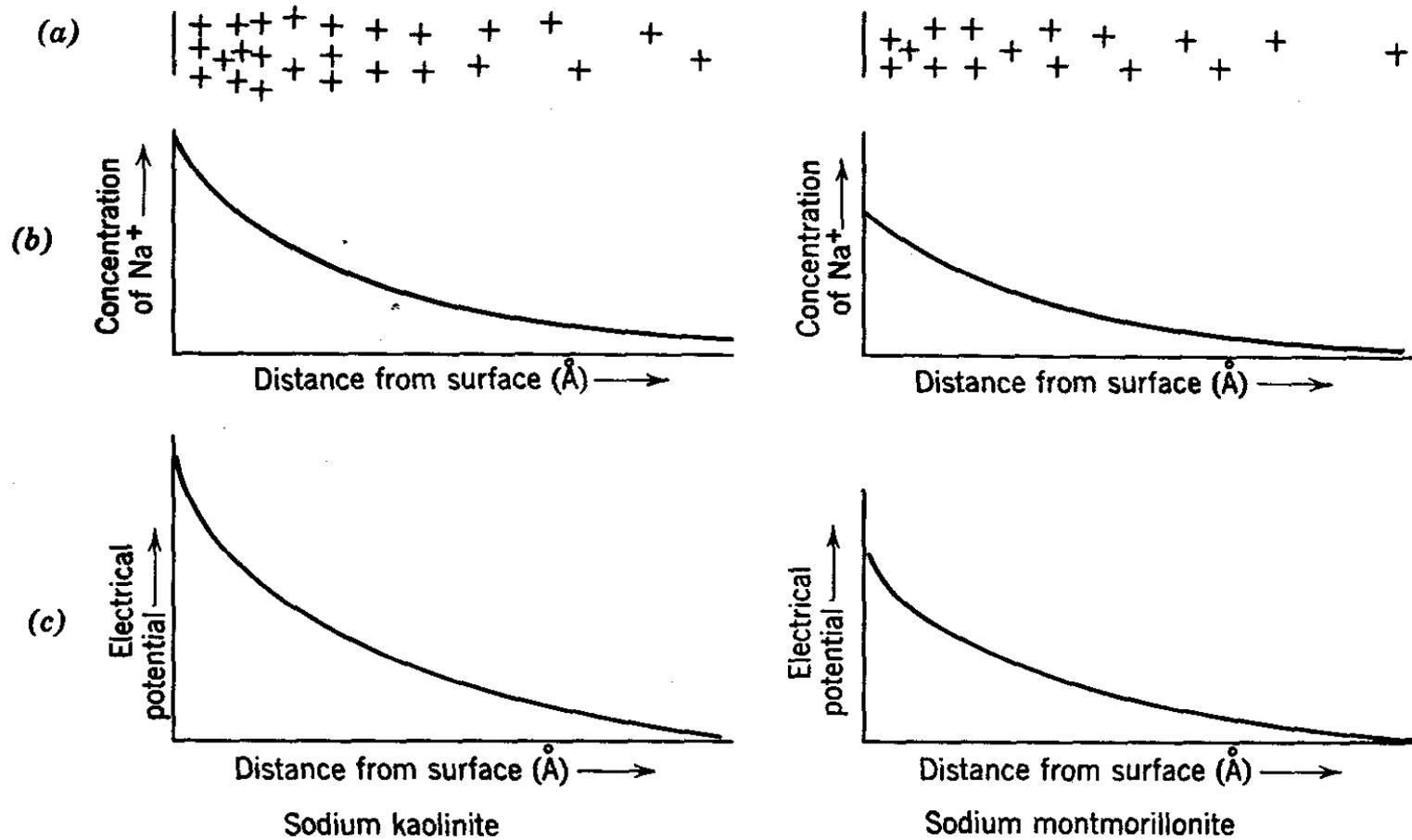


Fig. 5.11 Particles with double layers.

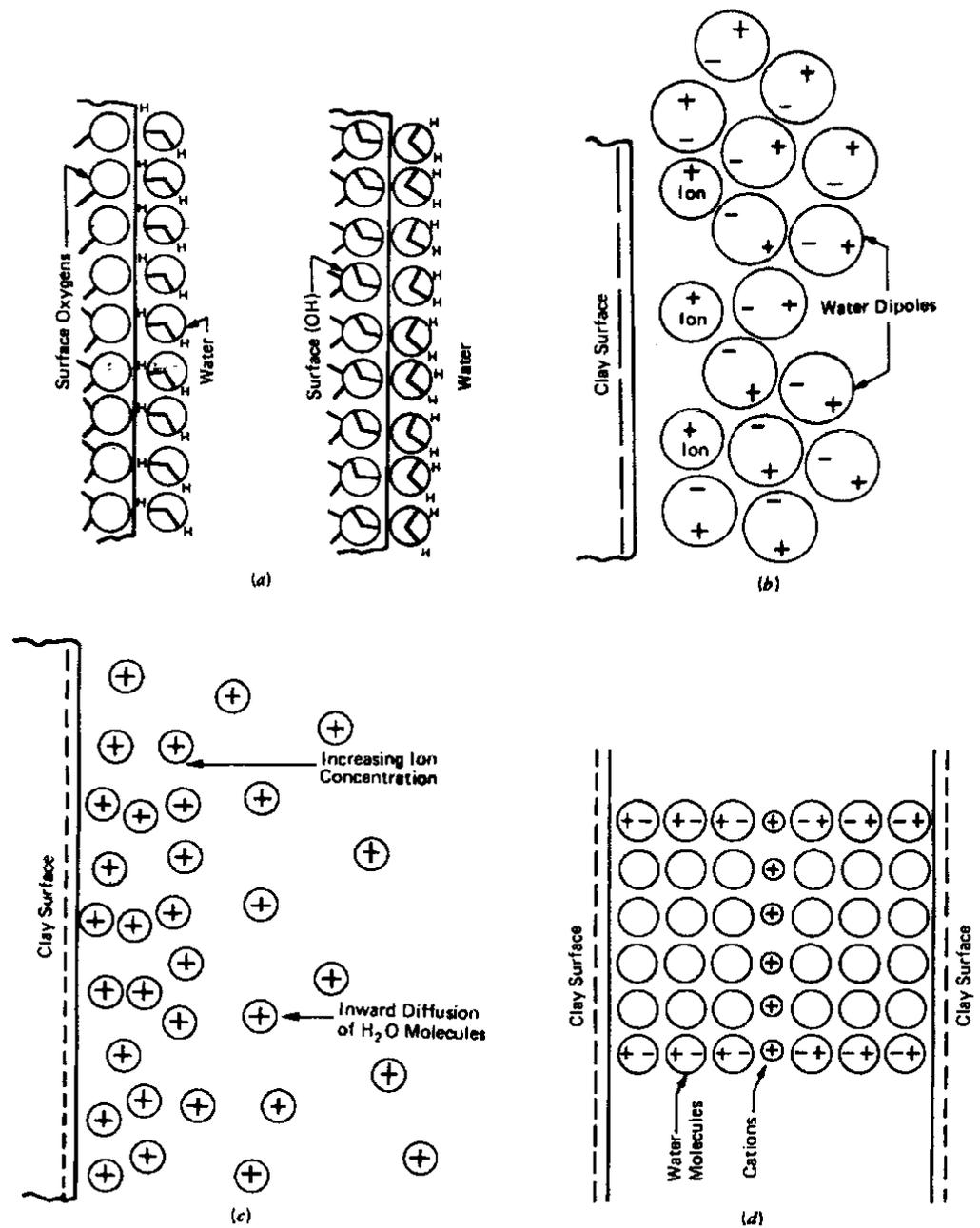
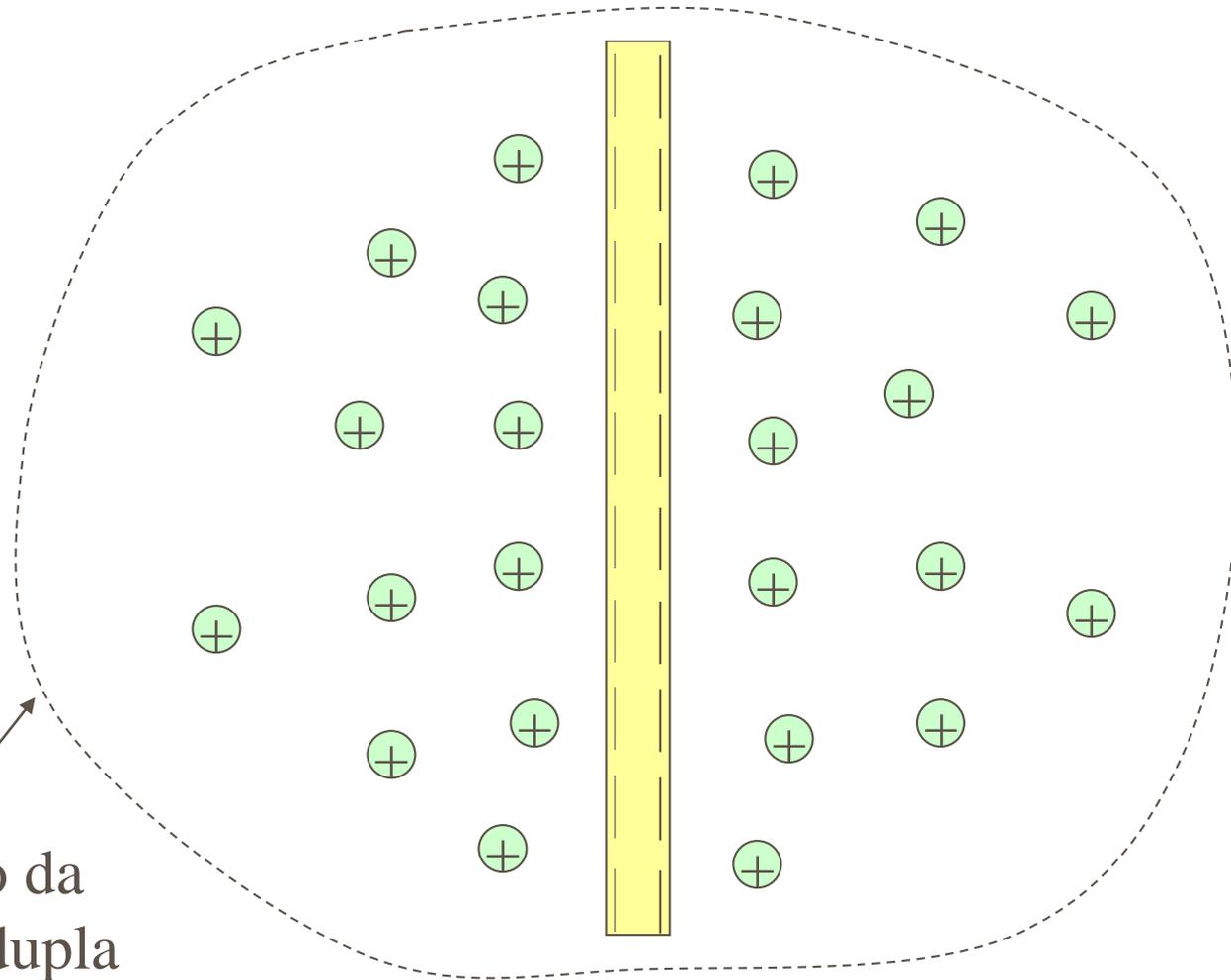


Figure 6.4 Possible mechanisms of water adsorption by clay surfaces. (a) Hydrogen bonding. (b) Ion hydration. (c) Attraction by osmosis. (d) Dipole attraction.

“Micela”



Contorno da
camada dupla



Camada dupla

- A distribuição de íons adjacentes à superfície da partícula de argila em um eletrólito pode ser descrita pela teoria da camada dupla difusa (Gouy, 1910, Verwey & Overbeek, 1948).
- A camada dupla difusa consiste da superfície de uma partícula de argila e dos íons a seu redor.
- A camada dupla inclui a porção de água em torno da partícula na qual há um campo elétrico negativo demandando um excesso de cargas positivas para neutralizar as cargas negativas.

Espessura da camada dupla

■
$$\text{espessura} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi n e^2 \nu^2}}$$

κ = constante de Boltzmann

ϵ = constante dielétrica

T = temperatura

e = carga eletrônica

n = concentração eletrolítica

ν = valência do cátion



Espessura da camada dupla

- A espessura da camada dupla varia diretamente com a raiz quadrada da constante dielétrica e da temperatura, e inversamente com a valência e a raiz quadrada da concentração eletrolítica.



Espessura da camada dupla

- Segundo Mitchell (1976), a influência da temperatura é muito pequena, porque uma mudança na temperatura causa uma mudança na constante dielétrica de tal ordem que o produto ϵT permanece praticamente constante.



Espessura da camada dupla

- Se a concentração de íons na água intersticial do solo aumenta, as camadas duplas contraem
- Se os cátions são mudados de monovalentes para divalentes ou trivalentes, as camadas duplas contraem
- Se a constante dielétrica é reduzida, as camadas duplas contraem
- Os fatores acima farão a condutividade hidráulica aumentar se o volume de vazios se mantiver constante.



Camada dupla

- A sobreposição das camadas duplas de partículas individuais de argilo-minerais é a fonte da repulsão entre partículas, que controla o comportamento floculação-defloculação das suspensões de argila e o comportamento de expansão-contração de solos.

- 
- A estrutura do solo é fortemente influenciada pelas forças repulsivas entre partículas de argila.
 - Forças repulsivas elevadas acarretam uma estrutura dispersa; baixas resultam em estrutura floculada.
 - As forças repulsivas entre partículas de argila são devidas à carga negativa resultante de substituição isomórfica.



Espessura da camada dupla

- Outros fatores: tamanho dos cátions, pH do fluido, adsorção de ânions.
- Quanto menor o cátion hidratado, mais ele pode se aproximar da superfície da partícula, resultando em uma diminuição da camada dupla.
- O pH influencia na dissociação de grupos hidroxilas (OH) na superfície da partícula; quanto maior o pH, maior a carga negativa da partícula (este tópico será estudado posteriormente).
- A adsorção de ânions nas arestas positivas faz com que a partícula fique negativamente carregada em toda sua área externa.



Capacidade de troca catiônica

- Processo reversível, pelo qual cátions retidos na superfície da fase sólida são trocados, equivalente por equivalente, por íons de carga semelhante presentes em uma fase líquida, ou até mesmo, sólida (Grim, 1968).
- Número de moles de carga elétrica de íons adsorvidos que pode ser desadsorvido por massa unitária de solo, sob determinadas condições de temperatura, pressão, composição da solução do solo e razão de massa solo:solução (Sposito, 1989).



Capacidade de troca catiônica

- CTC é calculada pela quantidade de cátions que podem ser trocados por unidade de peso.
- Expressa em mili-equivalentes por 100g de amostra seca ou por mol_c por kg de amostra seca.

Capacidade de troca catiônica

- $$CTC = \frac{\text{deficiência de carga em 1 mol} * N * e}{\text{massa de 1 mol}}$$

N = número de Avogadro

e = carga eletrônica

- $$CTC = \sigma \cdot S$$

σ = densidade de carga superficial

S = superfície específica



Argilo-mineral

CTC
(meq/100g)

Caulinita	3 - 15
Haloisita-2H ₂ O	5 - 10
Haloisita-4H ₂ O	10 - 40
Montmorilonita	80 - 150
Esmectita	80 - 150
Ilita	10 - 40
Vermiculita	100 - 150
Clorita	10 - 40
Atapulgita	3 - 15



Capacidade de troca catiônica

- Ligações químicas nas reações de troca catiônica envolvem forças eletrostáticas e geralmente não ocasionam modificações na estrutura cristalina do argilo-mineral.



Capacidade de troca catiônica

- Para um íon trocável de valência unitária, o número de equivalentes de carga elétrica se iguala ao número de moles do íon.
- O número de equivalentes de carga elétrica de um íon é calculado como o número de moles multiplicado pela valência do íon.



Fatores que influem na CTC

- A eficiência do processo de troca não é igual para todos os cátions.
- Dependendo da energia que os liga à estrutura de cada argilo-mineral, alguns podem ser trocados mais facilmente que outros.



Fatores que influem na CTC

- Tamanho dos íons
- Densidade de carga superficial do argilo-mineral
- Temperatura da reação química
- Concentração dos íons trocáveis
- Estado de hidratação dos íons trocáveis



Fatores que influem na CTC

- CTC de um argilo-mineral varia com muitos fatores; os valores de CTC somente podem ser rigorosamente comparados se forem obtidos seguindo um mesmo procedimento padronizado.



Cátions adsorvidos

- Ca^{2+} e Mg^{2+} são predominantes na maioria dos solos.
- Na^+ e K^+ são comuns em solos marinhos e em depósitos de cinzas vulcânicas.
- H^+ e H_3O^+ são comuns em solos ácidos.



Seqüência de seletividade



Para metais de transição:





Ensaio para determinação da CTC

- Sua determinação pode ser feita saturando-se o solo com um cátion índice, o qual é posteriormente deslocado, ou somando-se as bases trocáveis extraídas por uma solução ácida.



Ensaio para determinação da CTC

- Camargo et al. (1986), Instituto Agronômico de Campinas

Princípio: O solo é equilibrado com um solução de bário de força iônica semelhante àquela da água do solo. O bário é então deslocado pelo magnésio adicionado como sulfato.

Material: 2 g de solo, solução de BaCl_2 0,1M, solução de BaCl_2 0,0002M, solução de MgSO_4 0,005M.



Ensaio para determinação da CTC

- Pejon (1992), EESC-USP

Princípio: A molécula do corante azul de metileno ou cloridrato de metilamina ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) dissocia-se em água em ânions cloreto e cátions azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S^+$). Esses cátions podem substituir os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ adsorvidos nos argilo-minerais em um processo de troca irreversível. Quando os cátions de azul de metileno na solução foram totalmente trocados, a solução fica límpida e incolor e argila toma a cor azul.

Cálculos

$$CTC = \frac{V C 100}{M} \quad \text{meq/100g}$$

$$SE = \frac{3,67 V}{M} \quad \text{m}^2/\text{g}$$

V = volume da solução de azul de metileno aplicado ao solo

C = concentração normal da solução de azul de metileno

M = massa de solo seco (g)



Efeito do chorume no solo

- A concentração de Na^+ , K^+ e NH_4^+ no chorume de aterros sanitários é suficientemente elevada para provocar a troca parcial de Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes nas argilas naturais.
- A troca por cátions de maior valência acarreta um aumento das camadas duplas e uma diminuição da permeabilidade. Por outro lado, os cátions Na^+ e NH_4^+ podem reagir de outras maneiras com certos argilo-minerais (vermiculitas e esmectitas), causando aumento de permeabilidade e desenvolvimento de trincas.



Forças entre partículas de argilo-minerais

- Partículas planares paralelas com uma distância de equilíbrio $2d$

- $\sigma' = R - A$

σ' = Tensão efetiva

A = tensão de atração, causada por forças de valência secundárias (decrecem significativamente com o aumento da distância entre partículas)

R = tensão de repulsão, causada pela interação entre camadas duplas de duas partículas.



Forças entre partículas de argilo-minerais

- Os solos expandem quando a tensão efetiva diminui
- Pressão osmótica.

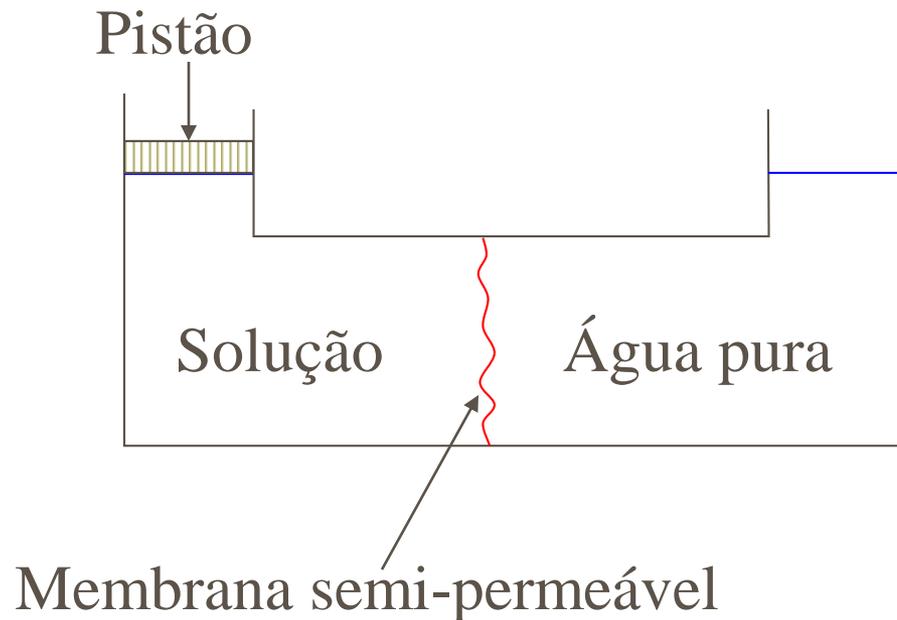


Pressão osmótica de repulsão em argilas

- Uma tensão efetiva (além da tensão de atração A) é necessária para evitar que haja um aumento da distância entre partículas $2d$, isto é, expansão.
- Se a tensão efetiva for reduzida, a água de fora entrará dentro da micela, diminuindo a concentração de íons e atingindo uma nova distância de equilíbrio.

Osmose

- Água passa através de uma membrana semi-permeável para igualar concentrações.





Pressão osmótica

- Pressão que deve ser aplicada à solução para evitar o fluxo de água para dentro da solução através da membrana semi-permeável.
- $p_0 = RT(c_a - c_b)$
- Exemplo: 130g/L de solução aquosa de açúcar exercem pressão osmótica de 10tf/sqft



Pressão osmótica de repulsão em argilas

- Diferenças em concentrações de solutos (íons).
- O campo elétrico ao redor das partículas carregadas negativamente age como uma membrana semi-permeável.
- Cátions trocáveis são atraídos pela superfície das partículas, aumentando sua concentração.
- O campo elétrico permite que a água entre na camada dupla, mas não que os cátions saiam.



Expansão de argilas compactadas

- As interações entre argilo-minerais e compostos químicos são mais pronunciadas para teores de umidade elevados, pois nesse caso há menos restrição ao movimento das partículas em resposta a mudanças nas forças interpartículas induzidas quimicamente do que no caso dos solos compactados.



Expansão de argilas compactadas

Efeito do teor de umidade de moldagem na espessura da camada dupla

- espessura da camada dupla menor do que se as partículas tivessem livre acesso à água.
- “Deficiência de camada dupla”
- Quanto menor w , maior a absorção de água para satisfazer a deficiência de camada dupla
- Para um dado w , um aumento em peso específico seco leva a um aumento de expansão.



Efeitos de compostos químicos inorgânicos na permeabilidade

- Aumento de concentração e valência de cátions causa floculação das partículas e limita a expansão.
- Ácidos tendem a causar floculação e atacar o retículo cristalino dos argilo-minerais, principalmente as camadas de octaedros.
- Bases tendem a dispersar e atacar as camadas de tetraedros de sílica dos argilo-minerais.



Referências bibliográficas

- Soil Mechanics. T.W. Lambe & R.V. Whitman. 1979. John Wiley & Sons.
- The Chemistry of Soils. Garrison Sposito. 1989. Oxford University Press.
- Fundamentals of Soil Behavior. J.K. Mitchell. 1976. John Wiley & Sons.
- “Mechanisms of swelling by compacted clay”. C.C. Ladd. Highway Research Board, Boletim n° 245, pp. 10-26. 1960.



Referências bibliográficas

- Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. O.A. Camargo, A.C. Moniz, J.A. Jorge e J.M.A.S. Valadares. IAC, Boletim Técnico nº 106. 1986.
- Um estudo da adsorção de poluentes em um latossolo paulista considerando a carga variável e o ponto de carga nula. Paulo Scarano Hemsí. Dissertação de mestrado. EPUSP. 2001.
- Mapeamento geotécnico da Folha de Piracicaba-SP (Escala 1:100.000): estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação de atributos. Tese de doutoramento. Escola de Engenharia de São Carlos, USP. 1992.



Referências bibliográficas

- Soil Mechanics. T.W. Lambe & R.V. Whitman. 1979. John Wiley & Sons.
- The Chemistry of Soils. Garrison Sposito. 1989. Oxford University Press.
- Fundamentals of Soil Behavior. J.K. Mitchell. 1976. John Wiley & Sons.
- “Mechanisms of swelling by compacted clay”. C.C. Ladd. Highway Research Board, Boletim n° 245, pp. 10-26. 1960.