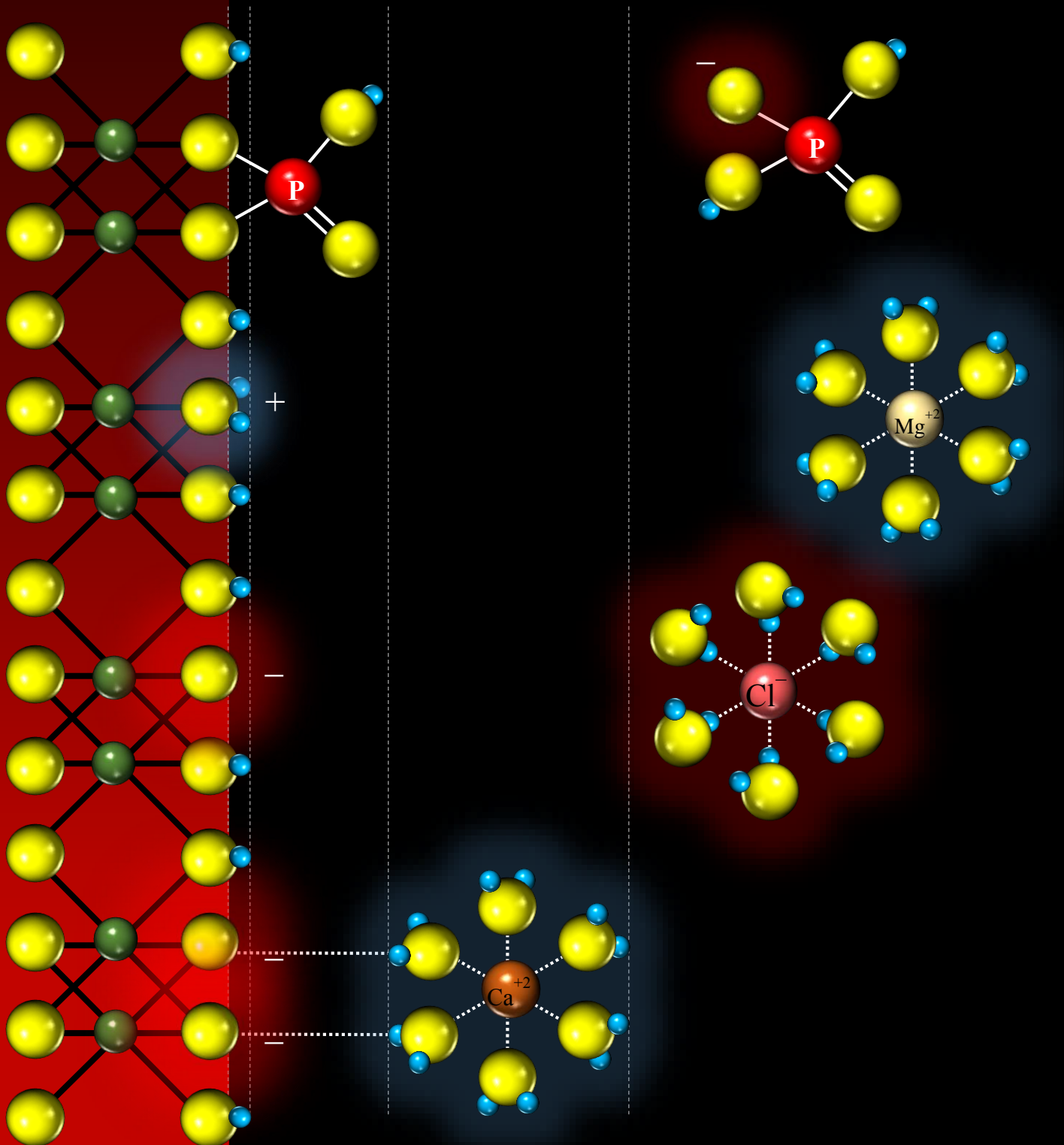


# A QUÍMICA ANTES DA QUÍMICA DO SOLO



**A QUÍMICA ANTES DA QUÍMICA DO  
SOLO**



**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA  
DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES**

Reitor

**Luiz Mario Silveira Spinelli**

Pró-Reitora de Ensino

**Rosane Vontobel Rodrigues**

Pró-Reitor de Pesquisa, Extensão e Pós-Graduação

**Giovani Palma Bastos**

Pró-Reitor de Administração

**Nestor Henrique de Cesaro**

Câmpus de Frederico Westphalen

Diretora Geral

**Silvia Regina Canan**

Diretora Acadêmica

**Elisabete Cerutti**

Diretor Administrativo

**Clóvis Quadros Hempel**

Câmpus de Erechim

Diretor Geral

**Paulo José Sponchiado**

Diretora Acadêmica

**Elisabete Maria Zanin**

Diretor Administrativo

**Paulo Roberto Giollo**

Câmpus de Santo Ângelo

Diretor Geral

**Gilberto Pacheco**

Diretor Acadêmico

**Marcelo Paulo Stracke**

Diretora Administrativa

**Berenice Beatriz Rossner Wbatuba**

Câmpus de Santiago

Diretor Geral

**Francisco de Assis Górski**

Diretora Acadêmica

**Michele Noal Beltrão**

Diretor Administrativo

**Jorge Padilha Santos**

Câmpus de São Luiz Gonzaga

Diretora Geral

**Sonia Regina Bressan Vieira**

Câmpus de Cerro Largo

Diretor Geral

**Edson Bolzan**



**CONSELHO EDITORIAL DA URI**

Presidente

**Denise Almeida Silva (URI)**

**CONSELHO EDITORIAL**

**Acir Dias da Silva (UNIOESTE)**

**Adriana Rotoli (URI/FW)**

**Alessandro Augusto de Azevedo (UFRN)**

**Alexandre Marino da Costa (UFSC)**

**Angelita Maria Maders (UNIJUÍ)**

**Antonio Carlos Moreira (UNOESC/URI)**

**Attico Inacio Chassot (URI/FW)**

**Breno Antonio Sponchiado (URI/FW)**

**Carmen Lucia Barreto Matzenauer (UCPel)**

**Cláudia Ribeiro Bellochio (UFSM)**

**Claudir Miguel Zuchi (URI/FW)**

**Daniel Pulcherio Fensterseifer (URI/FW)**

**Dieter Rugard Siedenberg (UNIJUÍ)**

**Edite Maria Sudbrack (URI/FW)**

**Elisete Tomazetti (UFSM)**

**Elton Luiz Nardi (UNOESC)**

**Gelson Pelegrini (URI/FW)**

**João Ricardo Hauck Valle Machado (AGES)**

**José Alberto Correa (Universidade do Porto, Portugal)**

**Júlio Cesar Godoy Bertolin (UPF)**

**Lenir Basso Zanon (UNIJUÍ)**

**Leonel Piovezana (Unochapeco)**

**Leonor Scliar-Cabral *Professor Emeritus* (UFSC)**

**Liliana Locatelli (URI/FW)**

**Lisiane Ilha Librelotto (UFSC)**

**Lizandro Carlos Calegari (UFSM)**

**Lourdes Kaminski Alves (UNIOESTE)**

**Luis Pedro Hillesheim (URI/FW)**

**Luiz Fernando Framil Fernandes (FEEVALE)**

**Maria Cristina Gubiani Aita (URI)**

**Maria Simone Vione Schwengber (UNIJUÍ)**

**Marília dos Santos Lima (PUC/RS)**

**Mauro José Gaglietti (URI/Santo Ângelo)**

**Miguel Ângelo Silva da Costa (UNOCHAPECO)**

**Nestor Henrique De César (URI/FW)**

**Noemi Boer (URI/Santo Ângelo)**

**Patrícia Rodrigues Fortes (CESNORS/FW)**

**Paulo Vanderlei Vargas Groff (UERGS/FW)**

**Rora Maria Locatelli Kalil (UPF)**

**Rosângela Angelin (URI/Santo Ângelo)**

**Sibila Luft (URI/Santo Ângelo)**

**Tania Maria Esperon Porto (UFPEL)**

**Vagner Felipe Kühn (URI/FW)**

**Vicente de Paula Almeida Junior (UFFS)**

**Walter Frantz (UNIJUÍ)**

**Ximena Antonia Diaz Merino (UNIOESTE)**

Tales Tiecher

# A QUÍMICA ANTES DA QUÍMICA DO SOLO



Frederico Westphalen  
2015



Este trabalho está licenciado sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-SemDerivados 3.0 Não Adaptada. Para ver uma cópia desta licença, visite <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>.

**Editoração:** Denise Almeida Silva  
**Revisão Linguística:** Wilson Cadoná  
**Capa/Arte:** Tales Tiecher  
**Projeto gráfico:** Tani Gobbi dos Reis

**O conteúdo dos textos é de responsabilidade exclusiva dos(as) autores(as).  
Permitida a reprodução, desde que citada a fonte.**

Catálogo na Fonte elaborada pela  
Biblioteca Central URI/FW

T438q	Tiecher, Tales A química antes da química do solo [recurso eletrônico] / Tales Tiecher. – Frederico Westphalen, RS : URI – Frederico Westph, 2015.  92 p.  Modo de acesso: < <a href="http://www.fw.uri.br/site/publicacoes/?area=aluno">http://www.fw.uri.br/site/publicacoes/?area=aluno</a> >. ISBN 978-85-7796-168-9 (versão <i>on-line</i> )  1. Química. 2. Química do solo. I. Título.	CDU 54
-------	--	--------

Bibliotecária Gabriela de Oliveira Vieira



URI – Universidade Regional Integrada  
do Alto Uruguai e das Missões  
Prédio 9  
Câmpus de Frederico Westphalen:  
Rua Assis Brasil, 709 – CEP 98400-000  
Tel.: 55 3744 9223 – Fax: 55 3744-9265  
E-mail: [editorauri@yahoo.com.br](mailto:editorauri@yahoo.com.br), [editora@uri.edu.br](mailto:editora@uri.edu.br)

Impresso no Brasil  
Printed in Brazil

# PREFÁCIO

*A química antes da química do solo* foi escrito com o objetivo de revisar alguns conceitos básicos de química para os alunos de graduação das Ciências Agrárias e Ambientais que cursam disciplinas da área de Ciência do Solo.

A revisão das teorias atômicas, ligações químicas, características dos compostos de carbono, química da água, hidratação de íons, hidrólise de cátions, conceitos de ácido-base e, finalmente, os grupos funcionais de superfície do solo, foi elaborada de forma simples e focada na Ciência do Solo.

Com essa modesta contribuição, espero que os alunos de graduação das Ciências Agrárias e Ambientais tenham uma boa base teórica para aprofundar os seus estudos, especialmente nas disciplinas que tratam da química, mineralogia e fertilidade do solo.

Tales Tiecher  
Frederico Westphalen, Dezembro de 2015

# O AUTOR

Tales Tiecher, filho de Ernani Luiz Pavlak Tiecher e Singlair Terezinha Dal Sotto Tiecher, nasceu dia 13 de fevereiro de 1987, em Independência, Rio Grande do Sul (RS). Estudou na Escola Estadual de Educação Básica Amélio Fagundes de Independência – RS dos 5 aos 17 anos de idade (1992 a 2004), desde o jardim de infância até a conclusão do ensino médio. Durante o ensino médio cursou concomitantemente o curso Técnico em Agropecuária na Sociedade Educacional Três de Maio de 2003 a 2004.

Em março de 2005 ingressou no Curso de Agronomia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Trabalhou como estagiário voluntário no Laboratório de Química e Fertilidade dos Solos a partir de julho do mesmo ano. Foi bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) de agosto de 2006 até a conclusão do curso de Agronomia, em julho de 2009. Realizou o curso de Mestrado em Ciência do Solo (agosto 2009 a fevereiro 2011) no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS) da UFSM (título da dissertação: Dinâmica do fósforo em um solo muito argiloso sob diferentes preparos de solo e culturas de inverno).

Em março de 2011 começou o Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFSM, onde obteve em março de 2015 o grau de Doutor em Ciência do Solo. Na UFSM fez o doutorado presencialmente em dois anos e meio de um total de quatro exigidos pela universidade (março 2011 a março 2013, e de setembro de 2014 a fevereiro de 2015). A partir do segundo semestre de 2012 começou também o Doutorado na Université de Poitiers, França, onde obteve o grau de Doutor em "Sciences de la Terre et de l'Univers, Espace, Secteur de Recherche Terre Solide et Enveloppes Superficielles" com maior grau de distinção (menção "*très honorable*"). Na Université de Poitiers, França, cursou um ano e meio presencialmente (de abril de 2013 a agosto de 2014), de um total de três anos exigidos pela universidade.

Desde outubro de 2014 é professor do curso superior de Tecnologia em Agropecuária da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Câmpus de Frederico Westphalen e responsável técnico do Laboratório de Análise de Solos e Tecido Vegetal da URI-FW.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Modelo atômico de Dalton, também conhecido como “bola de bilhar” - (a) átomo isolado, (b) matéria composta por átomos de um mesmo elemento. ....	17
<b>Figura 2.</b> Modelo atômico proposto por Thomson, também conhecido como “pudim de ameixas”. ....	18
<b>Figura 3.</b> Modelo atômico de Rutherford, também conhecido como “modelo planetário” (o núcleo nessa figura não está na proporção correta com o diâmetro do átomo). ....	20
<b>Figura 4.</b> Ilustração de um átomo demonstrando o núcleo, formado por prótons (azul) e nêutrons (cinza), e a nuvem de elétrons (vermelho) (o núcleo nessa figura não está na proporção correta com o diâmetro do átomo).....	20
<b>Figura 5.</b> Modelo atômico de Bohr demonstrando a emissão de um fóton com $E = hf$ devido à passagem de um elétron de um orbital com maior nível energético para um orbital eletrônico de menor energia. ....	22
<b>Figura 6.</b> Órbita eletrônica (modelo de Bohr) e orbital eletrônico (equação de Schrödinger), também conhecida como nuvem eletrônica. ....	24
<b>Figura 7.</b> Níveis e sub-níveis energéticos de um átomo. ....	25
<b>Figura 8.</b> Forma dos orbitais s e p. ....	26
<b>Figura 9.</b> Spins eletrônicos de um par de elétrons.....	28
<b>Figura 10.</b> Representação gráfica simplificada (modelo de Rutherford) de um átomo de H e um átomo de He. ....	31
<b>Figura 11.</b> Intercepção das radiações $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ (a), decaimento do $^{238}\text{U}$ emitindo uma partícula $\alpha$ (b), decaimento do $^{137}\text{Cs}$ emitindo uma partícula $\beta^-$ (c), e decaimento do $^{60}\text{Co}$ emitindo uma partícula $\beta^-$ , com posterior emissão de radiação $\gamma$ pelo novo núcleo de $^{60}\text{Ni}$ (d). ....	35
<b>Figura 12.</b> Diagrama Linus Pauling para a distribuição dos elétrons. ....	38
<b>Figura 13.</b> Distribuição eletrônica simplificada (modelo atômico simplificado de Rutherford) dos elementos com número atômico (Z) de 1 (H) até 18 (Ar). ....	42
<b>Figura 14.</b> Eletronegatividade dos elementos. Escala de cor indica os elementos mais eletronegativos em vermelho. ....	43
<b>Figura 15.</b> Representação gráfica das ligações iônicas, covalente polar e apolar. ....	44
<b>Figura 16.</b> Caráter iônico de algumas ligações metal-oxigênio e das ligações Na-Cl e Ca-F em função da diferença de eletronegatividade dos elementos. O caráter iônico foi calculado utilizando a equação de Linus Pauling. ....	45



<b>Figura 17.</b> Ligações intramoleculares covalentes H–O e pontes de hidrogênio (ligações intermoleculares) em moléculas de água (H <sub>2</sub> O).....	46
<b>Figura 18.</b> Ligações químicas estruturais da caulinita demonstrando a união entre as camadas através de pontes de hidrogênio entre os oxigênios basais da camada tetraedral de Si e os hidróxidos de Al da camada octaedral. ....	47
<b>Figura 19.</b> Efeito da correlação eletrônica que resulta nas forças intermoleculares de Van der Waals ligando duas moléculas neutras formadas por ligações atômicas covalentes.....	48
<b>Figura 20.</b> Representação gráfica de arranjos entre cátions (azul) e ânions (vermelho) e sua estabilidade.....	50
<b>Figura 21.</b> Vista lateral (em cima) e vista superior (embaixo) de uma lâmina tetraedral de Si. ....	52
<b>Figura 22.</b> Vista lateral da gibsitita (octaedro de Al) demonstrando as ligações covalentes entre os átomos de Al, O e H. ....	52
<b>Figura 23.</b> Relação entre ligações do carbono e seu tipo de hibridização.....	57
<b>Figura 24.</b> Representação da tetravalência constante dos átomos de carbono. ....	58
<b>Figura 25.</b> Representação das quatro valências equivalentes em moléculas de CH <sub>3</sub> Cl. ....	58
<b>Figura 26.</b> Representação química do estearato de sódio.....	59
<b>Figura 27.</b> Ligações simples, dupla e tripla de compostos de carbono.....	59
<b>Figura 28.</b> Principais funções orgânicas encontradas na matéria orgânica do solo. ....	60
<b>Figura 29.</b> Molécula de água isolada (a) e molécula de água no estado líquido (b).....	62
<b>Figura 30.</b> Ilustração da esfera de hidratação primária de um cátion (a) e um ânion (b). Ambos os íons estão em coordenação octaédrica cercados por seis moléculas de água. ....	64
<b>Figura 31.</b> Exemplos de complexos solúveis.....	71
<b>Figura 32.</b> Escala de pH, concentração de H <sup>+</sup> , e faixa de pH dos solos.....	74
<b>Figura 33.</b> Relação entre o pH do solo e a saturação por bases (a) e a saturação por alumínio de 38.690 amostras de solo analisadas no Laboratório de Análise de Solo da URI-FW entre os anos de 2008 e 2015. ....	75
<b>Figura 34.</b> Diagrama de distribuição das espécies de Al na solução do solo em função da variação do pH. ....	78
<b>Figura 35.</b> Representação gráfica das cargas da superfície hidroxihidratada da caulinita ou gibsitita. ....	82
<b>Figura 36.</b> Cavidade siloxana na lâmina tetraedral dos argilominerais.....	83
<b>Figura 37.</b> Substituição isomórfica octaedral (a) e tetraedral (b) em argilominerais. ....	84

**Figura 38.** Vista lateral da gibsita (octaedro de Al) em diferentes condições de pH..... 85

**Figura 39.** Representação simplificada da matéria orgânica do solo exibindo os seus principais grupos funcionais de superfície (carboxílico, fenólico e alcoólico) sob diferentes condições de pH. .... 86

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Números quânticos, símbolos, significado do orbital e faixa de valores.....	24
<b>Tabela 2.</b> Números quânticos principais e secundários. ....	25
<b>Tabela 3.</b> Números quânticos secundários. ....	26
<b>Tabela 4.</b> Número e tipo de orbital em cada nível.....	27
<b>Tabela 5.</b> Algumas características físicas das partículas atômicas fundamentais. ....	30
<b>Tabela 6.</b> Características dos isoátomos. ....	32
<b>Tabela 7.</b> Alguns elementos de interesse agrícola e seus isótopos, com suas respectivas abundâncias médias.....	33
<b>Tabela 8.</b> Características das três principais radiações ( $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ ). ....	34
<b>Tabela 9.</b> Principais elementos encontrados em solos naturais não contaminados e sua distribuição eletrônica. ....	39
<b>Tabela 10.</b> Configuração eletrônica dos átomos de gases nobres. ....	40
<b>Tabela 11.</b> Relação raio, número de coordenação e exemplo de poliedro predito através da aplicação da primeira regra de Pauling.....	51
<b>Tabela 12.</b> Relação entre o tamanho do íon, relação raio ( $R_{\text{ion}}/R_o$ ), e o número de coordenação com o oxigênio ( $R_o = 0,140$ nm). ....	51
<b>Tabela 13.</b> Relação entre ligações do carbono e seu tipo de hibridização.....	57
<b>Tabela 14.</b> Entalpia ( $\Delta H_h$ ) e entropia ( $\Delta S_h$ ) de hidratação de metais e ânions em função do tamanho e da carga do íon. ....	65
<b>Tabela 15.</b> Número de hidratação e provável raio hidratado de alguns cátions. ....	66
<b>Tabela 16.</b> Potenciais iônicos ( $Z/r$ ) de cátions metálicos e seus graus de hidratação ou hidrólise em soluções aquosas. ....	69
<b>Tabela 17.</b> Constantes de dissociação (valores de $pK_a - 25^\circ\text{C}$ ) para alguns ácidos orgânicos e inorgânicos encontrados em solos. ....	77
<b>Tabela 18.</b> Capacidade de troca de cátions (CTC) dos principais componentes orgânicos e inorgânicos dos solos. ....	84
<b>Tabela 19.</b> Valência, número de coordenação (NC), $f_{M-O}$ , relação $f/f_{M-OH}$ , eletronegatividade e constantes de dissociação ( $pK_s$ ) de alguns minerais presentes no solo. ....	88

**Tabela 20.** Conceitos de pontos de carga zero. .... 88

**Tabela 21.** Ponto de carga zero (PCZ) dos principais componentes orgânicos e inorgânicos presentes no solo. .... 88

# LISTA DE ABREVIATURAS

CTC	Capacidade de troca de cátions
CTC <sub>pH7</sub>	Capacidade de troca de cátions a pH 7,0
CTC <sub>efetiva</sub>	Capacidade de troca de cátions efetiva
CQFS-RS/SC	Comissão de Química e Fertilidade dos Solos do RS e SC
CEE	Complexo de esfera externa
CEI	Complexo de esfera interna
CPTP	Condições Padrão de Temperatura e Pressão
EN	Eletronegatividade
EUA	Estados Unidos da América
IDPE	Íons determinantes do potencial elétrico
MO	Matéria orgânica
NC	Número de coordenação
PDB	<i>Pee Dee Belemnite</i>
PCLZ	Ponto de carga líquida zero
PCPLZ	Ponto de carga protônica líquida zero
PCZ	Ponto de carga zero
PESN	Ponto de efeito salino nulo
PIE	Ponto isoelétrico
PI	Potencial iônico
R <sub>ion</sub>	Raio iônico do íon
SI	Sistema Internacional de Unidades
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

# LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$	Ligação de carbono de orbitais no mesmo eixo de ligação
$A$	Massa atômica
$a$	Atividade
$Da$	Dalton
$k$	Velocidade de troca da água da esfera primária de hidratação
$K_a$	Constante de equilíbrio de reação
$\ell$	Número quântico azimutal
$m\%$	Saturação por alumínio
$m_l$	Número quântico magnético
$m_s$	Número quântico de spin
$N$	Número de nêutrons
$n$	Número quântico principal
pH	Potencial hidrogeniônico
$pK_a$	Constante de dissociação de um ácido
$pK_{s,H}$	Constante de dissociação
$\sigma_d$	Íons presentes na camada difusa
$\sigma_{EE}$	Carga originada dos CEE
$\sigma_{EI}$	Carga originada dos CEI
$\sigma_H$	Cargas variáveis dependentes do pH
$\sigma_o$	Cargas permanentes
$\sigma_T$	Carga total da partícula
$T$	Meia-vida
$u$	Unidade de massa atômica
uca	Unidade de carga relativa
$V\%$	Saturação por bases
$Z$	Número atômico
$\alpha$	Radiação alfa
$\beta$	Radiação beta
$\gamma$	Radiação gama
$\Delta EN$	Diferença de eletronegatividade
$\Delta H_b$	Entalpia de hidratação
$\Delta S_h$	Entropia de hidratação
$\pi$	Ligação de carbono de orbitais $p$ paralelos entre si
$\tau$	Tempo médio de residência água da esfera primária de hidratação

# SUMÁRIO

<b>Capítulo I</b> .....	<b>16</b>
<b>Teorias atômicas</b> .....	<b>16</b>
1 Teoria de Dalton .....	16
2 Teoria de Thomson.....	18
3 Teoria de Rutherford.....	18
4 Teoria de Bohr.....	21
5 Teoria atômica contemporânea.....	23
5.1 Números quânticos.....	24
<b>Capítulo II</b> .....	<b>29</b>
<b>O átomo</b> .....	<b>29</b>
1 Unidade de massa atômica.....	30
2 Mol e a constante de Avogadro .....	30
3 Elementos químicos.....	31
4 Isoátomos .....	32
4.1 Isótopos.....	32
4.2 Uso de isótopos para estudar a dinâmica de C no sistema solo-planta .....	35
4.3 Uso de isótopos para estudar os processos erosivos .....	36
5 Distribuição eletrônica.....	37
<b>Capítulo III</b> .....	<b>40</b>
<b>Ligações químicas</b> .....	<b>40</b>
1 Ligações iônicas e covalentes.....	41
2 Forças intermoleculares.....	45
2.1 Pontes de hidrogênio.....	46
2.2 Forças de Van der Waals .....	47
<b>Capítulo IV</b> .....	<b>49</b>
<b>Regras de Pauling</b> .....	<b>49</b>
1 Primeira regra de Pauling .....	49
2 Segunda regra de Pauling – princípio da valência eletrostática.....	51
3 Terceira regra de Pauling.....	53
4 Quarta regra de Pauling.....	53
5 Quinta regra de Pauling.....	54
<b>Capítulo V</b> .....	<b>55</b>
<b>Características dos compostos de carbono</b> .....	<b>55</b>
1 Hibridização do carbono.....	56
2 Teoria estrutural do carbono .....	57
2.1 Tetra valência constante.....	58
2.2 As quatro valências são equivalentes .....	58
2.3 Encadeamento.....	58
2.4 Ligações entre átomos de carbono.....	59
3. Funções orgânicas .....	59
<b>Capítulo VI</b> .....	<b>61</b>
<b>A química da água</b> .....	<b>61</b>
1 Natureza da água .....	61
1.1 Autoionização da água .....	62
2 Hidratação de íons.....	63
3 Hidrólise de cátions.....	67

4 Íons complexos e pares iônicos .....	70
<b>Capítulo VII.....</b>	<b>72</b>
<b>Conceitos ácido-base .....</b>	<b>72</b>
1 Ácido-base de Arrhenius .....	72
2 Ácido-base de Brønsted-Lowry.....	76
3 Ácido-base de Lewis .....	79
<b>Capítulo VIII .....</b>	<b>81</b>
<b>Grupos funcionais de superfície .....</b>	<b>81</b>
1 Cargas permanentes ( $\sigma_0$ ) .....	81
2 Cargas variáveis dependentes do pH ( $\sigma_H$ ) .....	84
3 Ponto de carga zero (PCZ) .....	87
4 Aumento das cargas elétricas do solo.....	89



# Capítulo I

---

## Teorias atômicas

Na Física e na Química, a teoria atômica supõe que toda substância química é formada de unidades fundamentais chamadas átomos. Os modelos atômicos são teorias baseadas na experimentação utilizadas para explicar os átomos e seus comportamentos. Muitos cientistas desenvolveram suas teorias atômicas ao longo dos tempos, evoluindo até chegar ao modelo atual.

A constituição da matéria é alvo de curiosidade do homem desde a Antiguidade. Por volta do século V antes de Cristo, os filósofos gregos Demócrito e Leucipo sugeriram que toda matéria era formada por pequenos corpos indivisíveis. Acreditavam que dividindo a matéria em pedaços cada vez menores, chegar-se-ia em partículas que seriam indivisíveis e invisíveis ao olho humano. Por serem indivisíveis, receberam o nome de **átomos** (*a* = não, *tomos* = divisível). O atomismo foi a teoria que mais se aproximou das modernas concepções científicas sobre o modelo atômico. Segundo Demócrito, a matéria era descontínua e formada por corpos microscópicos (átomos). Para ele, qualquer matéria era resultado da combinação de átomos dos quatro elementos: ar, fogo, água e terra. Contudo, posteriormente Aristóteles postulou a continuidade da matéria, ou seja, a matéria não era constituída por partículas indivisíveis. A partir de então os filósofos, pensadores e cientistas, adotaram seu modelo atômico até o século XVI depois de Cristo.

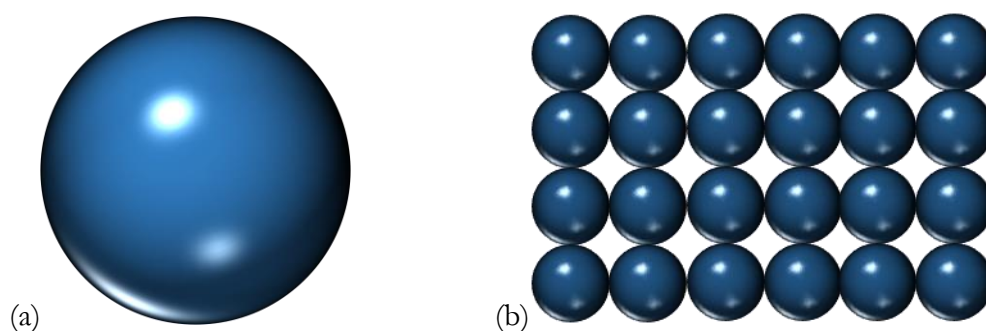
Atualmente, o modelo aceito para definir a estrutura atômica é o modelo da mecânica quântica, ou modelo orbital ou da nuvem eletrônica. Nesse capítulo vamos apresentar a evolução das teorias atômicas que foram elaboradas ao longo da história por cientistas como (i) Dalton, (ii) Thompson, (iii) Rutherford, (iv) Bohr e, finalmente, (v) o modelo atômico atual, que foi concebido através das contribuições de Heisenberg, Schrödinger e Louis de Broglie.

### 1 TEORIA DE DALTON

John Dalton nasceu em Eaglesfield, Inglaterra, em 6 de setembro de 1766 e faleceu em Manchester, Inglaterra, em 27 de julho de 1844. Ao fim de sua vida, sua teoria atômica estava

amplamente difundida entre a comunidade química e foi reconhecida pelo rei da Inglaterra com a Medalha Real<sup>1</sup>.

Dalton foi um dos primeiros estudiosos a defender a ideia de que toda matéria era formada por uma partícula única e indivisível. Seu trabalho foi baseado nas Leis Ponderais de Proust e Lavoisier. Essas pequeníssimas partículas indestrutíveis foram mais tarde denominadas de átomo. Em 1803, para Dalton, o átomo era uma esfera maciça, indivisível, homogênea e indestrutível que possuía carga elétrica totalmente neutra. Em outras palavras, o átomo enquanto esfera maciça, era comparável a uma “bola de bilhar” (Figura 1).



**Figura 1.** Modelo atômico de Dalton, também conhecido como “bola de bilhar” - (a) átomo isolado, (b) matéria composta por átomos de um mesmo elemento.

Dalton utilizava círculos com mesmo diâmetro e inscrições no seu centro para representar os átomos de diferentes elementos químicos. Os postulados de Dalton afirmavam que:

- i)* As substâncias são constituídas de minúsculas partículas (átomos), que não podem ser criados e nem destruídos, unidos por forças de atração mútua.
- ii)* Cada substância é constituída de um único tipo de átomo. Substâncias simples são formadas de “átomos simples”, e substâncias compostas são formadas por “átomos compostos”, capazes de se decompor em “átomos simples”.
- iii)* Os átomos de uma mesma substância possuem forma, tamanho, massa e propriedades idênticas. Átomos de substâncias diferentes possuem forma, tamanho, massa e propriedades diferentes. A massa de um “átomo composto” é igual à soma da massa dos “átomos simples” componentes.

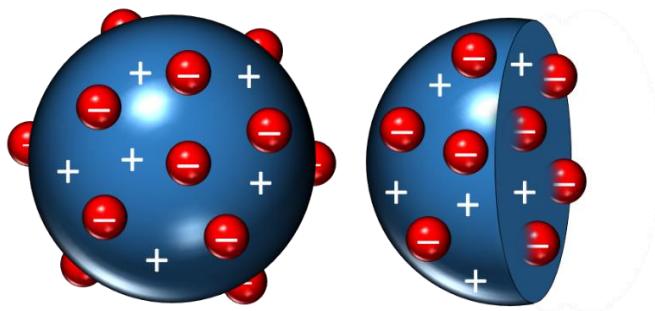
---

<sup>1</sup> A Medalha Real, também conhecida como "Medalha da Rainha", é uma medalha de prata entregue anualmente pelo monarca do Reino Unido por recomendação da Real Sociedade de Londres, para as "mais importantes contribuições para o avanço do conhecimento da Natureza" (uma para cada uma das grandes divisões da ciência) e para "contribuições extraordinárias no campo das ciências aplicadas".

## 2 TEORIA DE THOMSON

Sir Joseph John Thomson<sup>2</sup> nasceu em Manchester, Inglaterra, em 18 de dezembro de 1856 e faleceu em Cambridge, Inglaterra, em 30 de agosto de 1940. Foi um físico britânico que descobriu o elétron em 1906. Seus experimentos com gases, radioatividade e descargas elétricas serviram de base para sugerir um novo modelo atômico que foi aperfeiçoado mais tarde.

Para Thomson, como a matéria tende a ficar neutra, o número de cargas positivas teria que ser igual ao número de cargas negativas. Essas cargas são os prótons (positiva) e elétrons (negativa) que conhecemos hoje. O modelo atômico de Thomson consistia em uma esfera carregada positivamente (prótons) onde os elétrons de carga negativa ficavam incrustados (Figura 2). Seu modelo foi apelidado de “*puddim de ameixas*”. Seu modelo derrubou a ideia de que o átomo era indivisível e introduziu a natureza elétrica da matéria, explicando assim alguns fenômenos como a corrente elétrica, eletrização por atrito, formação de íons e as descargas elétricas em gases.



**Figura 2.** Modelo atômico proposto por Thomson, também conhecido como “*puddim de ameixas*”.

## 3 TEORIA DE RUTHERFORD

Ernest Rutherford<sup>3</sup> nasceu em Brightwater, Nova Zelândia, em 30 de agosto de 1871 e faleceu em Cambridge, Inglaterra, em 19 de outubro de 1937. Foi um físico e químico neozelandês naturalizado britânico que se tornou conhecido como o pai da física nuclear. Graduou-se em 1893 em Matemática e Ciências Físicas na Universidade da Nova Zelândia. Posteriormente ingressou no Trinity College, em Cambridge, na Inglaterra, onde foi um estudante na investigação do Laboratório Cavendish sob a coordenação de Thomson.

---

<sup>2</sup> Thomson recebeu o Nobel de Física de 1906 pela descoberta dos elétrons. Foi nomeado cavaleiro em 1908. Em 1918 se tornou mestre do Trinity College em Cambridge, onde permaneceu até sua morte em 1940, e foi enterrado na Abadia de Westminster, perto de Isaac Newton.

<sup>3</sup> Rutherford foi premiado com o Nobel de Química em 1908 por suas investigações sobre a desintegração dos elementos e a química das substâncias radioativas.

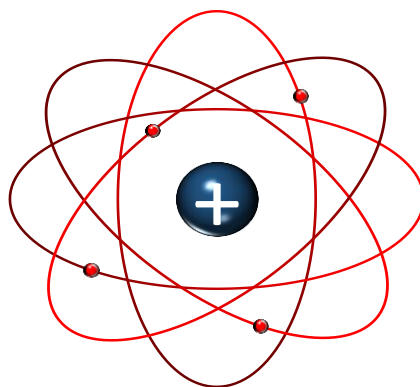
Em 1911, Rutherford realizou um experimento que pôs em cheque o modelo atômico de Thomson. Ele bombardeou uma lâmina de ouro (Au) muito fina ( $10^{-4}$  mm) com partículas alfa ( $\alpha$ ) emitidas por uma amostra de material radioativo (polônio – Po) que ficava dentro de um bloco de chumbo com um pequeno orifício pelo qual as partículas  $\alpha$  passavam. O ouro foi utilizado por ser um material inerte e pouco reativo. Atrás da lâmina de ouro ele adaptou um anteparo móvel com sulfeto de zinco (fluorescente) para registrar o caminho percorrido pelas partículas.

A hipótese de Rutherford era que se o átomo fosse realmente uma esfera carregada positivamente, com elétrons (partículas negativas) distribuídos uniformemente por todo o seu volume, como afirmava Thomson, as partículas  $\alpha$  (de carga positivas) atravessariam os átomos da lâmina de ouro e, eventualmente, algumas sofreriam pequenos desvios em suas trajetórias ao se aproximarem dos elétrons. Contudo, o que Rutherford observou foi que a grande maioria das partículas  $\alpha$  atravessava a lâmina de ouro, e apenas algumas desviavam ou retrocediam.

Isso foi suficiente para Rutherford concluir que (i) os átomos possuem uma grande parte vazia onde ficam os elétrons – eletrosfera, (ii) o átomo possui um núcleo muito pequeno e condensado, onde está praticamente toda a massa do átomo, e por isso algumas partículas  $\alpha$  não atravessaram a lâmina de ouro, (iii) o núcleo é positivo porque as partículas alfa também são positivas e por isso elas sofreriam um desvio em sua trajetória devido as forças de repulsão quando elas passaram perto do núcleo e, (iv) comparando o número de partículas  $\alpha$  que atravessou a lâmina de ouro e às que foram rebatidas (ricocheteadas na direção oposta do feixe) conclui que o núcleo era cerca de 10.000 a 100.000 vezes menor que o tamanho total do átomo. Numa escala macroscópica, o núcleo do átomo seria uma formiga no centro de um estádio de futebol.

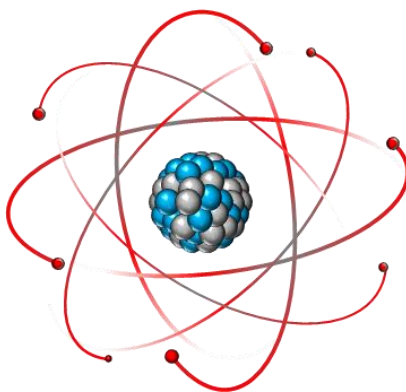
Assim, Rutherford propôs um modelo atômico onde o átomo seria como um sistema solar em miniatura. O “sol”, ou seja, o núcleo, concentra quase toda a massa e toda a carga positiva do sistema. Gravitando em torno do núcleo, em órbitas elípticas, estão os elétrons, cuja soma de cargas negativas é igual a carga positiva nuclear com o que se tem o equilíbrio elétrico e a consequente estabilidade do conjunto atômico. O modelo de Rutherford também ficou conhecido como o “*modelo planetário*” (Figura 3).

O modelo atômico de Rutherford ainda apresentava algumas falhas. Se o núcleo atômico era formado por partículas positivas, por que essas partículas não se repelem? Se as partículas são de cargas opostas (prótons e elétrons), por que elas não se atraem? Como os elétrons ficam em movimento ao redor do núcleo sem que os átomos entrem em colapso?



**Figura 3.** Modelo atômico de Rutherford, também conhecido como “*modelo planetário*” (o núcleo nessa figura não está na proporção correta com o diâmetro do átomo).

A primeira falha foi respondida em 1932 por James Chadwick<sup>4</sup>, que observou que o núcleo do berílio (Be) radioativo emitia partículas sem carga elétrica e com massa muito semelhante à dos prótons e chamou esta partícula de nêutrons. Surgia então, a terceira partícula subatômica. Com a descoberta, o modelo de Rutherford sofreu uma pequena alteração. O núcleo não era mais composto apenas de prótons, mas também de nêutrons. Entretanto, ele continuava positivo, pois os nêutrons não possuem carga e apenas impediam a repulsão entre os prótons, tornando o átomo estável (Figura 4).



**Figura 4.** Ilustração de um átomo demonstrando o núcleo, formado por prótons (azul) e nêutrons (cinza), e a nuvem de elétrons (vermelho) (o núcleo nessa figura não está na proporção correta com o diâmetro do átomo).

Esse modelo é muito útil até hoje para explicar vários fenômenos físico-químicos, mas ele apresentava uma série de contradições consideráveis. A principal era o fato de que cargas opostas se atraem. De acordo com a Física Clássica, se os elétrons (negativos) girassem ao redor do núcleo

---

<sup>4</sup> James Chadwick (Cheshire, 20 de outubro de 1891 — Cambridge, 24 de julho de 1974) foi um físico britânico, colaborador de Ernest Rutherford. Sua principal contribuição para a ciência foi provar a existência do nêutron. Por esta descoberta, foi-lhe atribuído o Nobel de Física em 1935.

(positivo), eles perderiam energia gradualmente e adquiririam uma trajetória em forma de espiral até atingir o núcleo, destruindo o átomo. Rutherford não colocava restrições à energia do elétron no átomo e por isso o seu modelo falhava na interpretação dos espectros atômicos descontínuos. Embora os modelos atômicos aceitos atualmente sejam bastante complexos, o modelo de Rutherford ainda é muito utilizado por ser visualmente simples e prático para explicar alguns fenômenos naturais.

#### 4 TEORIA DE BOHR

Niels Henrick David Bohr<sup>5</sup> nasceu em Copenhag, Dinamarca, em 7 de outubro de 1885 e faleceu em Copenhag, Dinamarca, em 18 de novembro de 1962. Foi um físico dinamarquês cujos trabalhos contribuíram decisivamente para a compreensão da estrutura atômica e da física quântica. Utilizando as descrições quânticas da radiação eletromagnética propostas por Albert Einstein<sup>6</sup> e Max Planck<sup>7</sup>, em 1913 Niels Bohr desenvolveu seu modelo atômico a partir de quatro postulados:

- i) Os elétrons ao redor do núcleo atômico existem em órbitas que têm níveis de energia quantizados.
- ii) A energia total do elétron (cinética e potencial) não pode apresentar um valor qualquer e sim, valores múltiplos de um *quantum*.
- iii) Quando ocorre o salto de um elétron entre órbitas, a diferença de energia é emitida (ou suprida) por um simples *quantum* de luz (também chamado de fóton), que tem energia exatamente igual à diferença de energia entre as órbitas em questão.
- iv) As órbitas permitidas dependem de valores quantizados e bem definidos de momento angular orbital,  $L$ , de acordo com a equação:

$$L = n \times \frac{h}{2\pi}$$

onde  $n = 1, 2, 3, \dots$  é chamado de número quântico principal e  $h$  é a constante de Planck ( $6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ ). De acordo com a regra 4, o menor valor possível de  $n$  é 1, ou seja, o menor raio atômico possível é igual a 0,0529 nm, valor também

---

<sup>5</sup> Bohr recebeu o Nobel de Física em 1922.

<sup>6</sup> Albert Einstein nasceu em Ulm, Alemanha, em 14 de março de 1879 e faleceu em Princeton, EUA, em 18 de abril de 1955). Foi um físico teórico alemão que desenvolveu a teoria da relatividade geral, um dos dois pilares da física moderna. Apesar de ser conhecido pela sua fórmula de equivalência massa-energia ( $E=mc^2$ ), foi laureado com o Prêmio Nobel de Física de 1921 por suas contribuições à física teórica e pela descoberta da lei do efeito fotoelétrico.

<sup>7</sup> Max Karl Ernst Ludwig Planck nasceu em Kiel, Alemanha, em 23 de abril de 1858 e faleceu em Göttingen, Alemanha, em 4 de outubro de 1947). Foi um físico alemão considerado o pai da física quântica e um dos físicos mais importantes do século XX. Foi laureado com o Nobel de Física de 1918 por suas contribuições na área da física quântica.

conhecido como raio de Bohr. Nenhum elétron pode aproximar-se mais do núcleo do que essa distância.

O seu postulado foi feito baseado na aplicação da teoria do modelo atômico de Rutherford em alguns experimentos, conseguindo assim interpretar algumas das propriedades das séries espectrais do H e a estrutura do sistema periódico dos elementos. De acordo com seus experimentos, ao ser cortado por uma corrente elétrica, um gás é capaz de emitir uma espécie de luz, ou seja, os elétrons presentes nos átomos não eram neutros (como afirmava Dalton), e eram capazes de absorver e liberar energia elétrica. Para explicar como se dava este processo de ganho e perda de energia, Bohr criou o modelo de átomo com sistema planetário, como afirmava Rutherford, mas dividido em 7 camadas (K, L, M, N, O, P, Q). No modelo atômico de Bohr, à medida que as camadas ficam mais distantes do núcleo, maior era a sua energia. Assim ele conseguiu explicar como se dava a absorção de energia pelas partículas atômicas. Além disso, resolveu a grande limitação do modelo de Rutherford, que previa que os elétrons teriam uma trajetória em espiral até o núcleo do átomo. Pelo modelo atômico de Bohr, isso não seria possível sem ganho ou perda de energia (Figura 5). Contudo, o modelo de Bohr também apresentava algumas falhas. Seu modelo funcionava muito bem para átomos com apenas um elétron, mas falhava para átomos com vários elétrons.



**Figura 5.** Modelo atômico de Bohr demonstrando a emissão de um fóton com  $E = hf$  devido à passagem de um elétron de um orbital com maior nível energético para um orbital eletrônico de menor energia.

## 5 TEORIA ATÔMICA CONTEMPORÂNEA

O modelo atômico atual é um modelo matemático-probabilístico concebido através da contribuição de vários cientistas como Heisenberg, Schrödinger, Louis de Broglie. Esse modelo é conhecido como modelo da mecânica quântica, ou modelo orbital ou da nuvem eletrônica. Baseia-se em dois princípios básicos: (i) o princípio da incerteza de Heisenberg que diz que é impossível determinar com precisão a posição e a velocidade de um elétron num mesmo instante, e (ii) o princípio da dualidade da matéria de Louis de Broglie<sup>8</sup>, que diz que o elétron apresenta característica dual, ou seja, comporta-se como matéria e energia – uma partícula-onda.

Em 1927, Werner Karl Heisenberg<sup>9</sup> demonstrou que não era possível determinar simultaneamente com exatidão a posição e a velocidade de um elétron e que é impossível conhecer as órbitas em que o elétron se move. Isso originou o princípio da incerteza de Heisenberg: “*quanto mais precisa for a determinação da posição de um elétron, menos conhecida é a sua velocidade e vice-versa*”.

Em 1927, Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger<sup>10</sup>, propôs o modelo da nuvem eletrônica e os cientistas deixaram então de acreditar que o elétron teria uma trajetória bem definida em torno do núcleo. Abandonou-se o conceito de orbita e passou-se a utilizar o conceito de orbital (Figura 6). É importante ressaltar que o modelo de Bohr estava errado ao afirmar que os elétrons deslocam-se em órbitas circulares em torno do núcleo. Por exemplo, no modelo de Bohr o átomo de H seria um disco plano. O orbital é a região do espaço atômico onde há probabilidade encontrar o elétron com uma dada energia. Segundo o modelo da nuvem eletrônica, os elétrons movem-se com velocidade elevadíssima em torno do núcleo e quanto mais densa é a nuvem, maior é a probabilidade de se encontrar o elétron nela. A nuvem é sempre mais densa próximo do núcleo, e menos densa longe do núcleo, e o comportamento do elétron pode ser descrito por uma equação matemática (equação de Schrödinger).

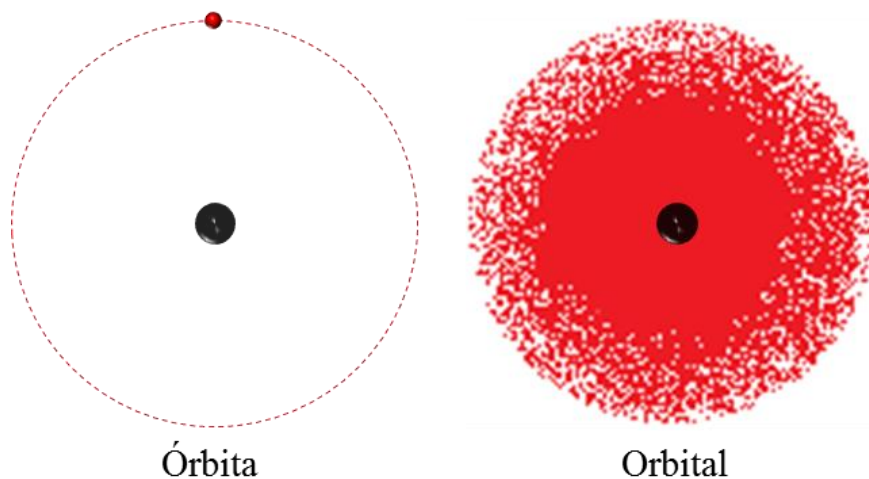
---

<sup>8</sup> Louis-Victor-Pierre-Raymond foi o 7º duque de Broglie, geralmente conhecido por Louis de Broglie. Foi um físico francês que nasceu em Dieppe em 15 de agosto de 1892 e morreu em Louveciennes em 19 de março de 1987.

<sup>9</sup> Werner Karl Heisenberg nasceu em Würzburg em 5 de dezembro de 1901 e faleceu em Munique, Alemanha, em 1 de fevereiro de 1976. Foi um físico teórico alemão que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1932 "pela criação da mecânica quântica, cujas aplicações levaram à descoberta, entre outras, das formas alotrópicas do hidrogênio".

<sup>10</sup> Schrödinger nasceu em 12 de agosto de 1887 e faleceu em Viena, em 4 de janeiro de 1961. Foi um físico teórico austríaco, conhecido por suas contribuições à mecânica quântica, especialmente pela equação de Schrödinger, pela qual recebeu o Nobel de Física em 1933. Propôs o experimento mental conhecido como o *Gato de Schrödinger*.





**Figura 6.** Órbita eletrônica (modelo de Bohr) e orbital eletrônico (equação de Schrödinger), também conhecida como nuvem eletrônica.

### 5.1 Números quânticos

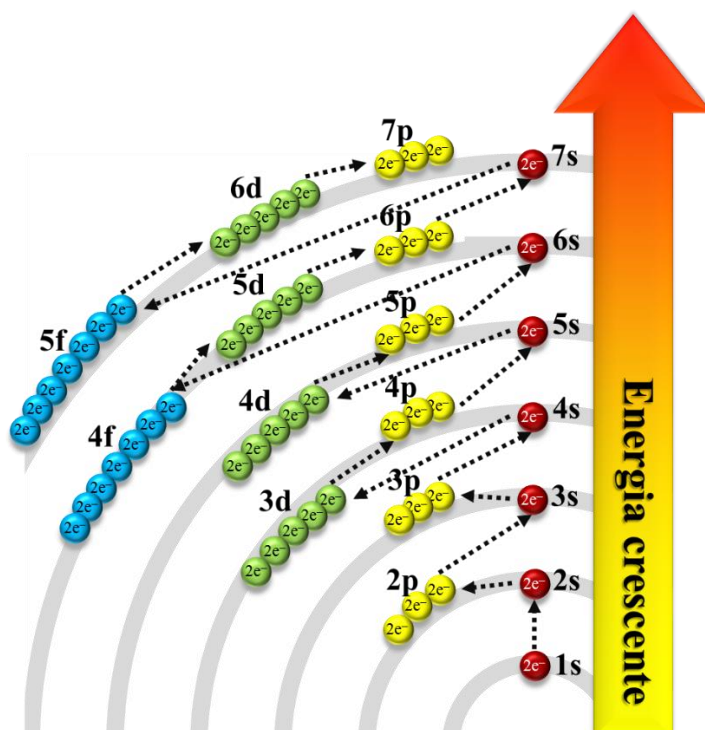
Os números quânticos resultam da resolução da equação de Schrödinger. Existem quatro números quânticos (Tabela 1): (i) número quântico principal, (ii) número quântico de momento angular ou azimutal (secundário), (iii) número quântico magnético, e (iv) número quântico de spin. Estes quatro números quânticos, além de se complementarem, fazem uma descrição completa dos elétrons nos átomos, dando o nível principal de energia do elétron, o subnível de energia, a orientação espacial da nuvem eletrônica e a orientação do próprio elétron na nuvem eletrônica. Cada combinação dos quatro números quânticos é única para um elétron. Os primeiros três números quânticos são usados para descrever orbitais atômicos e para caracterizar os elétrons que neles se encontram. Já o quarto número quântico – número quântico de spin – descreve o comportamento específico de cada elétron. Um par de elétrons pode ter até três números quânticos iguais, mas obrigatoriamente, o quarto número quântico deverá ser diferente. Em outras palavras, um par de elétrons estará ocupando o mesmo orbital, mas os elétrons devem apresentar spins opostos.

**Tabela 1.** Números quânticos, símbolos, significado do orbital e faixa de valores.

Nome	Símbolo	Significado do orbital	Faixa de valores
Número quântico principal	$n$	Camada	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
Número quântico azimutal	$\ell$	Subnível	0, 1, 2, ..., $n - 1$
Número quântico magnético	$m_\ell$	Deslocamento de energia	$-\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$
Número quântico de spin	$m_s$	Spin	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

### Número quântico principal

O **número quântico principal** ( $n$ ) representa a aproximada distância do elétron ao núcleo, como também a energia do elétron. Pode assumir valores inteiros e cada valor de  $n$  indica o nível de energia ou camada. Quanto maior o  $n$ , maior o nível energético (Figura 7). Atualmente, são conhecidas sete camadas eletrônicas, sendo indicadas pelas letras K, L, M, N, O, P e Q, ou pelos números 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 (Tabela 2). A camada K ou 1 é a mais próxima do núcleo atômico enquanto que a camada Q ou 7 é a mais afastada. É importante ressaltar aqui que este número quântico já aparecia no modelo atômico de Bohr. O nível de energia mais externo de cada átomo é denominado **camada de valência**.



**Figura 7.** Níveis e subníveis energéticos de um átomo.

**Tabela 2.** Números quânticos principais e secundários.

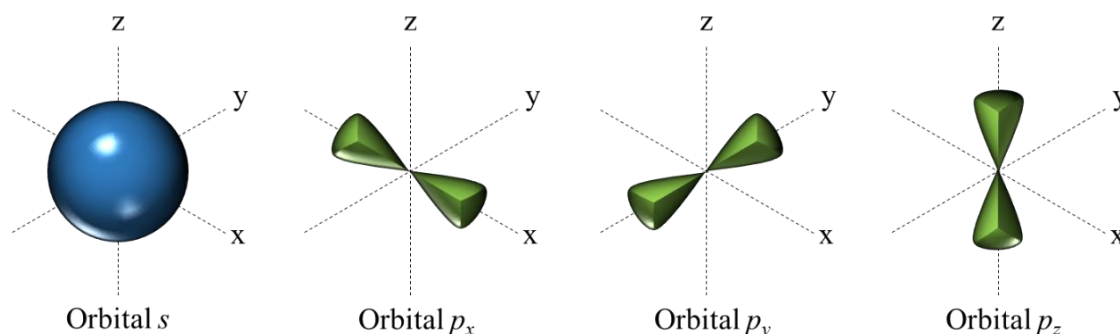
Nível de energia ( $n$ )	Camada	Número máximo de elétrons	Subníveis conhecidos
1	K	2	$1s^2$
2	L	8	$2s^2, 2p^6$
3	M	18	$3s^2, 3p^6, 3d^{10}$
4	N	32	$4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$
5	O	32	$5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 5f^{14}$
6	P	18	$6s^2, 6p^6, 6d^{10}$
7	Q	8	$7s^2, 7p^6$

### Número quântico de momento angular

Cada nível energético principal é constituído de um ou mais subníveis representados pelo **número quântico de momento angular ( $\ell$ )** ou **número quântico secundário** ou **número quântico azimutal** que podem assumir valores inteiros desde zero até  $n-1$ , e são representados por letras ou números (Tabela 3). Os subníveis indicam o formato geral da nuvem eletrônica, designados sucessivamente pelas letras  $s$  (“*sharp*” = nítido),  $p$  (“*principal*”),  $d$  (“*diffuse*” = difuso) e  $f$  (“*fundamental*”). O orbital  $s$  têm forma esférica, enquanto que os orbitais  $p$  tem forma de lóbulo com três orientações possíveis (Figura 8).

**Tabela 3.** Números quânticos secundários.

Número quântico secundário ( $\ell$ )	Subnível	Número de orbitais	Número máximo de elétrons
0	$s$	1	2
1	$p$	3	6
2	$d$	5	10
3	$f$	7	14



**Figura 8.** Forma dos orbitais  $s$  e  $p$ .

### Número quântico magnético ( $m_\ell$ )

O **número quântico magnético ( $m_\ell$ )** está associado à orientação do orbital no espaço. Se refere vagamente à direção do momento angular do vetor e não afeta a energia do elétron, mas sim a nuvem eletrônica. Os valores de  $m_\ell$  dependem de  $\ell$ , podendo assumir valores de  $-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$ . Como pode ser visto na Tabela 4, para cada valor de  $n$  há  $n^2$  orbitais, e para cada  $\ell$  há  $(2\ell + 1)$  orbitais.

**Tabela 4.** Número e tipo de orbital em cada nível.

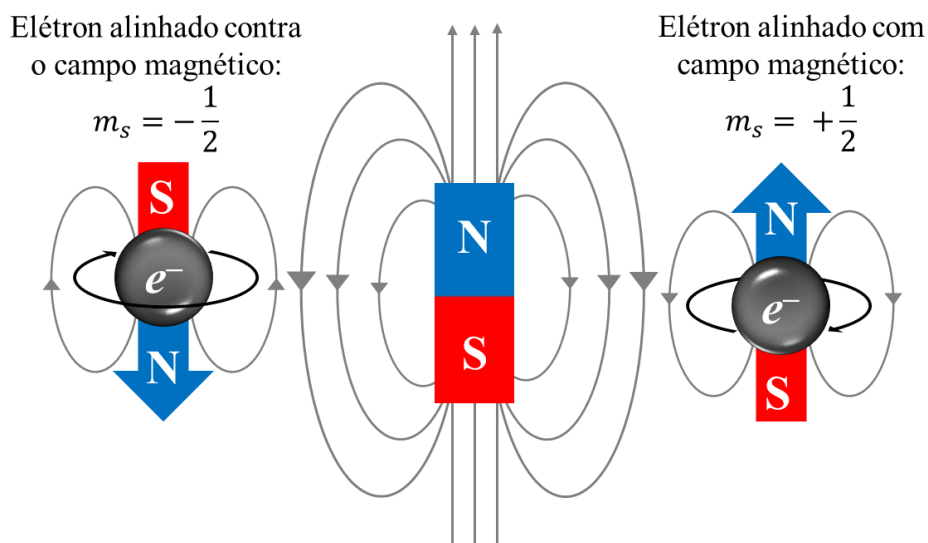
$n$	$\ell$	Orbital	Orientação ( $m_\ell$ )	Spin ( $m_s$ )	Número de orbitais	Número de combinações	Número de orbitais por camada ( $n^2$ )
1	0	1s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	1
2	0	2s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	4
	1	2p	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
3	0	3s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	9
	1	3p	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
4	0	4s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	16
	1	4p	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	7	14	

*Número quântico de spin ( $m_s$ )*

O **número quântico de spin ( $m_s$ )** está associado ao sentido de rotação do elétron. Evidências de que os elétrons podem apresentar movimento de rotação em dois sentidos diferentes foram obtidas em 1921 pelos físicos alemães Otto Stern<sup>11</sup> e Walther Gerlach através de uma série de experiências. As experiências consistiram na passagem de um feixe de átomos metálicos, vaporizados, por um campo magnético não-homogêneo. Com alguns metais não houve desvio do feixe, enquanto outros, como o Na, sofreram desvio. Era sabido que um feixe de partículas como elétrons ou íons, sofre desvio ao passar por um campo magnético. Contudo, átomos não têm carga elétrica. Dessa forma, para explicar esse fenômeno, foram atribuídos aos elétrons dois possíveis sentidos de rotação, chamados spins (Figura 9).

Um átomo de Na possui 11 elétrons dos quais 10 estão emparelhados em cinco orbitais. Quando dois elétrons estão emparelhados num orbital, seus spins estão em direções opostas, havendo assim uma compensação de forças magnéticas. Contudo, o último elétron do Na está desemparelhado, e a força no átomo devido à presença deste único elétron desemparelhado produz o desvio do feixe. O fato de que o feixe de átomos é dividido em dois componentes, mostra que numa metade dos átomos os spins estão em uma direção e na outra metade os spins estão na direção oposta. É importante ressaltar que átomos com todos os elétrons emparelhados não sofrem desvio.

<sup>11</sup> Otto Stern (Zory, 17 de fevereiro de 1888 — Berkeley, 7 de agosto de 1969) foi um físico estadunidense nascido na Alemanha que recebeu o Nobel de Física de 1943. Contribuiu para o desenvolvimento do método de radiação molecular e desenvolveu um trabalho fundamental sobre as primeiras medidas do momento magnético do próton.



**Figura 9.** Spins eletrônicos de um par de elétron.

Dois elétrons com spins em sentidos opostos são ditos spins **antiparalelos**. Substâncias que possuem um ou mais elétrons desemparelhados são atraídas (fracamente) em um campo magnético. Estas substâncias são chamadas **paramagnéticas**. Aquelas que não possuem elétrons desemparelhados não são atraídas por um campo magnético e são chamadas de **diamagnéticas**. A intensidade da atração depende do número de elétrons desemparelhados na substância. O termo "rotação" dos elétrons não é o mais apropriado, pois dá uma ideia de partícula apenas para o elétron, contradizendo seu comportamento dual como partícula-onda, mas por falta de um termo mais apropriado para elucidar a ideia do spin, o termo rotação continua sendo amplamente utilizado.

# Capítulo II

---

## O átomo

Como visto no Capítulo I, apesar do significado original do termo átomo corresponder a uma partícula que não pode ser dividida em partículas menores, no contexto científico atual o átomo é constituído por partículas subatômicas conhecidas como o **elétron**, o **próton** e o **nêutron**. Átomo é uma unidade básica de matéria que consiste num núcleo central de carga elétrica positiva envolto por uma nuvem de elétrons de carga negativa. O **núcleo atômico** é constituído por prótons, que possuem carga elétrica positiva, e nêutrons que possuem carga elétrica neutra. Cada próton do núcleo tenta afastar outro próton, devido à repulsão elétrica entre partículas com mesma carga. A repulsão não ocorre porque existe uma força de atração entre os nêutrons e os prótons que contrabalança parcialmente a repulsão elétrica próton-próton.

Os elétrons de um átomo estão ligados ao núcleo por força eletromagnética. Um grupo de átomos pode estar ligado entre si através de ligações químicas baseadas também em forças eletromagnéticas, formando uma molécula. Um átomo que tem o mesmo número de prótons e elétrons é eletricamente neutro, enquanto que um com número diferente pode ter carga positiva ou negativa, sendo desta forma denominado íon. Os átomos são classificados de acordo com o número de prótons no seu núcleo. O número de prótons determina o elemento químico e o número de nêutrons determina o isótopo desse elemento.

As características mais importantes do núcleo atômico são: (i) a sua carga, ou **número atômico (Z)** e (ii) a sua **massa atômica (A)**. A carga do núcleo atômico é determinada pelo número de cargas positivas que ele contém. O portador da carga elementar ( $e = 1,602176 \times 10^{-19}$ ), no núcleo é o próton. Portanto, Z é igual ao número de prótons do elemento. Dado que o átomo como um todo é eletricamente neutro, a carga nuclear determina simultaneamente o número de elétrons em torno do núcleo. Em outras palavras, os elementos químicos são identificados pela sua carga nuclear ou, pelos seus números atômicos. Os prótons e nêutron têm aproximadamente a mesma massa (Tabela 5). A massa do núcleo atômico é praticamente a mesma que a do átomo inteiro porque a massa dos elétrons no átomo é insignificante. A massa do elétron é 1836 vezes menor do que a massa do próton. Portanto, ela é desprezível em relação à massa atômica. Cerca de 99,94% da massa atômica está concentrada no núcleo.

**Tabela 5.** Algumas características físicas das partículas atômicas fundamentais.

Partícula	Massa relativa (u)	Carga relativa (uca = unidade de carga relativa)
Próton	1,007277	+1
Nêutron	1,008665	0
Elétron	1/1836 ou $5,49 \times 10^{-4}$	-1

## 1 UNIDADE DE MASSA ATÔMICA

Um átomo é insuficientemente pequeno para ser visto, e também para ser colocado em uma balança. O que não é muito difícil é fazer a comparação entre átomos, saber quantas vezes um apresenta o peso do outro. Assim, se escolhermos um deles como padrão, podemos criar uma escala de massa atômica própria. Por isso, a massa do átomo é medida em **unidades de massa atômica (u)** ou Dalton (Da). A u é a décima segunda parte (1/12) da massa do átomo de carbono  $^{12}\text{C}$  em seu estado fundamental, ou seja,  $1 \text{ u} = 1,660538921 \times 10^{-27} \text{ kg}$ . O  $^{12}\text{C}$  foi escolhido em na convenção da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) realizada em 1961, sendo usado atualmente em todos os países do mundo. Essa unidade equivale aproximadamente à massa de um próton ou de um nêutron.

Parece complicado, mas é simples. Por exemplo, uma pessoa que tem massa igual a 100 kg possui na verdade uma massa corresponde a 100 vezes a massa adotada como padrão, que nesse caso é o quilograma. Da mesma forma, uma pessoa com altura igual a 2,00 m corresponde a 2,0 vezes o comprimento padrão, que nesse caso é o metro. A massa atômica corresponde, portanto, a quantas vezes o átomo em questão é mais pesado que o padrão – unidade de massa atômica = 1/12 do isótopo  $^{12}\text{C}$ . Quando dizemos que um átomo de nitrogênio tem massa atômica igual a 14, estamos dizendo que sua massa é 14 vezes maior que 1/12 da massa do isótopo 12 do carbono.

## 2 MOL E A CONSTANTE DE AVOGADRO

O **mol** é uma das sete unidades de base do Sistema Internacional de Unidades (SI) para a grandeza quantidade de substância (símbolo: **mol**) muito utilizada na química. O seu uso é comum para simplificar representações de proporções químicas e no cálculo de concentração de substâncias. O mol é a quantidade de substância de um sistema que contém o mesmo número de entidades elementares que aqueles contidos em 0,012 quilograma de carbono-12. A unidade mol é muitas vezes comparada à "dúzia", pois ambas são adimensionais (sem

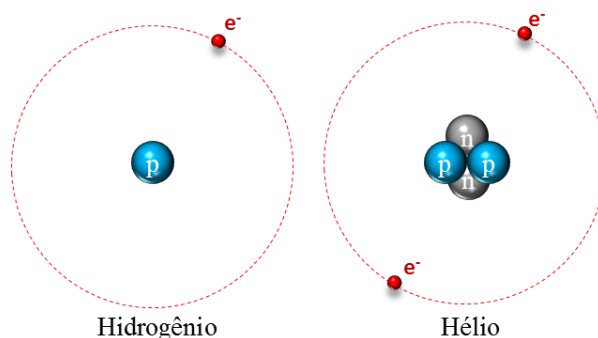
unidades) e são utilizadas para descrever quantidades. Porém, o uso do mol mostra-se adequado somente para descrever quantidades de entidades elementares (átomos, moléculas, íons, elétrons).

O conceito de mol está intimamente ligado à **constante de Avogadro** (antigamente chamada de número de Avogadro), sendo que 1 mol tem aproximadamente  $6,02214129 \times 10^{23}$  entidades químicas. Este é um número extremamente grande, pois se trata de uma medida da ordem de sextilhões, ou seja, 1 mol de íons equivale a aproximadamente  $6,02214129 \times 10^{23}$  íons, ou seja, seiscentos e dois sextilhões de íons. A constante ou o número de Avogadro é definido como o número de partículas constituintes (átomos ou moléculas) por mol de uma determinada substância. A constante de Avogadro tem dimensões de mol recíprocas e seu valor é igual a  $6,02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Por exemplo, um grama de H, que possui massa atômica igual a 1, tem  $6,02214129 \times 10^{23}$  átomos de H. Do mesmo modo, 12 gramas de carbono-12, que possui massa atômica igual a 12 (número atômico 6), tem o mesmo número de átomos,  $6,02214129 \times 10^{23}$ . Uma vez que um átomo de oxigênio irá combinar com dois átomos de hidrogênio para formar uma molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), percebe-se que, analogicamente, uma mol de oxigênio ( $6,02214129 \times 10^{23}$  de átomos de O) irá combinar com dois moles de hidrogênio ( $2 \times 6,02214129 \times 10^{23}$  de átomos de H) para fazer um mol de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3 ELEMENTOS QUÍMICOS

Um elemento químico pode ser definido como o conjunto de átomos com mesmo número atômico ( $Z$ ), ou seja, com a mesma quantidade de prótons no núcleo. Na Figura 10, o primeiro átomo à esquerda possui somente um próton no núcleo, sendo, portanto, um átomo que forma o elemento químico hidrogênio (H).



**Figura 10.** Representação gráfica simplificada (modelo de Rutherford) de um átomo de H e um átomo de He.



Já o segundo possui número atômico igual a dois e representa outro elemento químico, o hélio (He). Quando temos um conjunto de átomos em que todos possuem número atômico igual a 2, então temos o He. Um único átomo com número atômico 2 também seria o He, pois um átomo isolado também representa um elemento químico.

## 4 ISOÁTOMOS

Alguns átomos de elementos diferentes apresentam certas semelhanças (Tabela 6). Átomos com número de nêutrons (N) iguais são chamados **isótonos**. Átomos com massa atômica (A) igual são chamados de **isóbaros**. Já aqueles que apresentam número de prótons (Z) iguais são chamados de **isótopos**.

**Tabela 6.** Características dos isoátomos.

Isoátomo	Número de prótons (Z)	Massa atômica (A)	Número de nêutrons (N)
Isótopos	=	≠	≠
Isóbaros	≠	=	≠
Isótonos	≠	≠	=

=, igual; ≠, diferente.

### 4.1 Isótopos

Elemento químico é o conjunto de átomos que possuem mesmo número atômico (Z). Dentro desse conjunto, existem isótopos, ou seja, átomos que apresentam igual número atômico e diferente massa atômica devido ao diferente número de nêutrons. Por exemplo: o elemento cloro (Cl) tem número atômico 17. Existem dois isótopos de Cl, um com massa (M) igual a 35 e um com M igual a 37. Nesse caso, verificamos o percentual de ocorrências do isótopo de Cl 35 ( $^{35}\text{Cl}$ ) e o percentual de ocorrência do isótopo de Cl 37 ( $^{37}\text{Cl}$ ). O  $^{35}\text{Cl}$  tem 75% de ocorrência, enquanto que o  $^{37}\text{Cl}$  tem 25% de ocorrência. Posteriormente, calculamos a média ponderada desses isótopos, ou seja:  $M = (75 \times 35 + 25 \times 37) / 100 = 35,5$ . Por isso a massa tabelada para o elemento Cl é de 35,5, ou seja, a média ponderada entre seus isótopos.

A forma genérica para representar os isótopos é:  ${}^A_ZX$ , onde X é o símbolo do elemento (ex.: N para o nitrogênio, P para o fósforo, K para o potássio...); A é a soma do número de prótons e de neutros do núcleo (ex.:  $^{14}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{39}\text{K}$ ...); e Z é o número de prótons presentes no núcleo (ex.:  $^{14}_7\text{N}$ ,  $^{31}_{15}\text{P}$ ,  $^{39}_{19}\text{K}$  ...).

Como pode ser visto na Tabela 7, os isótopos mais “leves” com massa atômica menor são mais abundantes no ambiente. Os isótopos podem ser **estáveis** ou **radioativos**. Os isótopos estáveis não emitem radiações, ocorrendo na natureza em proporção quase constante (ex.:  $^{39}\text{K} = 93,1\%$  e  $^{41}\text{K} = 6,89\%$ ).

**Tabela 7.** Alguns elementos de interesse agrícola e seus isótopos, com suas respectivas abundâncias médias.

Elemento	Isótopos	Abundância no ambiente (%)
Carbono	$^{12}\text{C}$	98,89
	$^{13}\text{C}$	1,11
Nitrogênio	$^{14}\text{N}$	99,34
	$^{15}\text{N}$	0,37
Oxigênio	$^{16}\text{O}$	99,76
	$^{17}\text{O}$	0,04
	$^{18}\text{O}$	0,20
Hidrogênio	$^1\text{H}$	98,98
	$^2\text{H}$ (deutério)	0,02
	$^3\text{H}$ (trítio)	<0,001
Enxofre	$^{32}\text{S}$	95,00
	$^{33}\text{S}$	0,76
	$^{34}\text{S}$	4,22
	$^{36}\text{S}$	0,02
Potássio	$^{39}\text{K}$	93,26
	$^{40}\text{K}$	0,01
	$^{41}\text{K}$	6,73

Fonte: Berglund e Wieser (2011)

Os isótopos radioativos ou radioisótopos podem ocorrer naturalmente, mas em quantidades muito pequenas. Um exemplo de radioisótopo natural é o  $^{40}\text{K}$  que tem 0,01% de ocorrência. Um isótopo radioativo caracteriza-se por apresentar um núcleo atômico instável que emite energia quando se transforma num isótopo mais estável. A energia liberada nessa transição pode ser uma partícula alfa, beta ou gama. Os radioisótopos naturais existem por possuírem meia-vida muito longa (ex.: meia-vida de  $^{40}\text{K} = 1,3 \times 10^9$  anos), ou por serem produtos de cadeias radioativas naturais, com meia-vida de média a curta (ex.:  $^{288}\text{Ra}$ ), ou ainda por serem produzidos na atmosfera por ação dos raios cósmicos (ex.:  $^{14}\text{C}$ ). Além dos isótopos estáveis e radioativos naturais existem os **radioisótopos artificiais**. São assim chamados por serem produzidos pelo homem em aparelhos especiais (ciclotron, síncrotron, reatores nucleares, etc.), onde a constituição dos núcleos dos átomos é modificada, tornando-os instáveis.

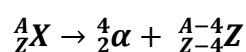
Os radioisótopos sofrem desintegrações emitindo partículas alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta^+$  ou  $\beta^-$ ), características de cada radioisótopo, podendo ou não ocorrer após essas desintegrações emissão de

radiação gama ( $\gamma$ ), radiação essa semelhante ao raio-X. Estas formas de radiações são detectadas em aparelhos chamados de detectores/contadores. Algumas características das três principais radiações são apresentadas na Tabela 8.

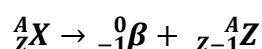
**Tabela 8.** Características das três principais radiações ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ).

Radiação	Símbolo	Tipo	Carga	Massa (u)	Velocidade	Penetração
$\alpha$	${}^4_2\alpha$	2 prótons, 2 nêutrons	+2	4	1/10 luz	Baixa
$\beta$	${}^0_{-1}\beta$	1 elétron	-1	0	9/10 luz	Média
$\gamma$	${}^0_0\gamma$	Onda eletromagnética	0	0	Luz	Alta

As partículas  $\alpha$  são as mais pesadas entre as três e tem baixo poder de penetração, sendo interceptadas até por uma folha de papel (Figura 11a). As partículas  $\alpha$  são constituídas por dois prótons e dois nêutrons, às vezes notados como  ${}^4_2\text{He}$ , pois têm o mesmo número de prótons e nêutrons de um átomo de He, mas como não possuem nenhum elétron, recebem carga +2. Na Figura 11b é apresentado um exemplo de decaimento  $\alpha$  do  ${}^{238}_{92}\text{U}$  que gera uma partícula  $\alpha$  e um novo núcleo de tório ( ${}^{234}_{90}\text{Th}$ ). A equação geral do decaimento  $\alpha$  é a seguinte:

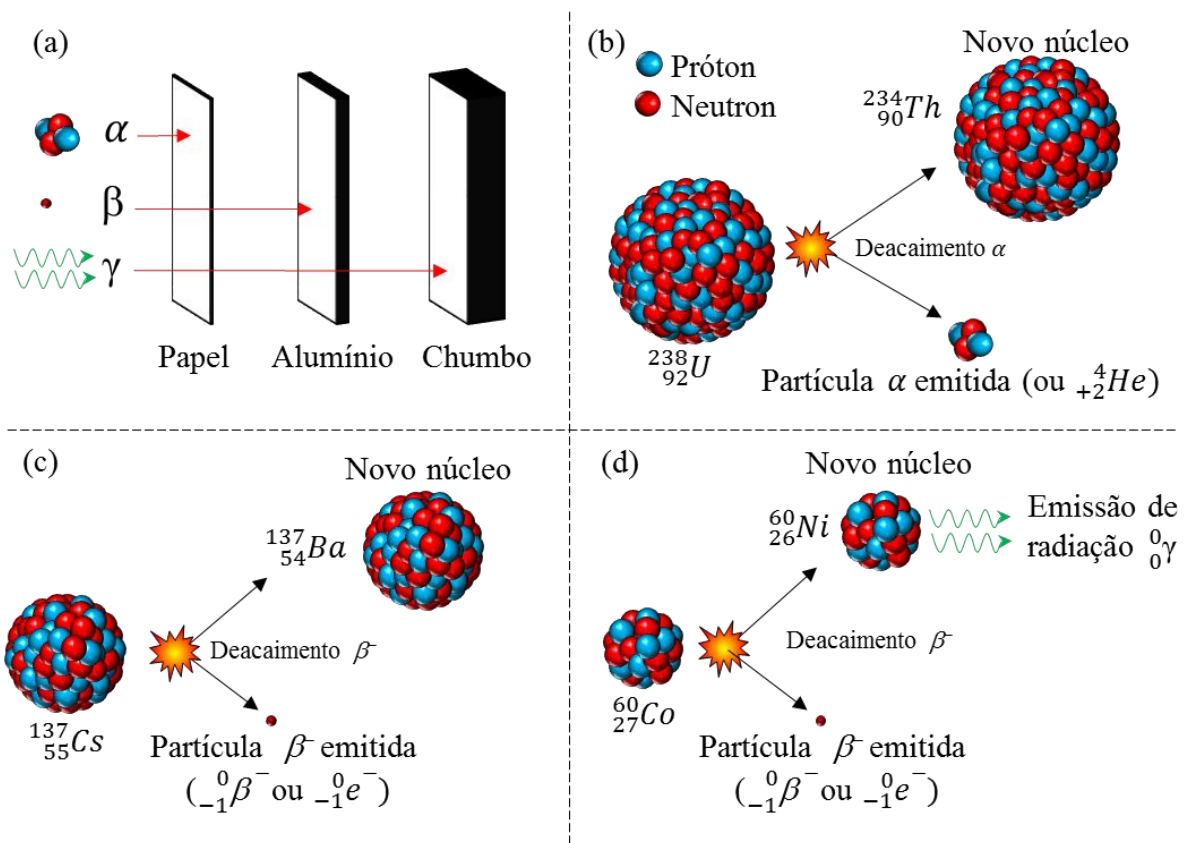


As partículas  $\beta$  são mais rápidas, e têm maior poder de penetração e danificação que uma partícula  $\alpha$ , além de ser cerca de 7000 vezes mais leve. As partículas  $\beta$  são elétrons de alta energia ( $\beta^-$ ), ou pósitrons ( $\beta^+$ ) emitidos de núcleos atômicos num processo conhecido como decaimento beta. Na Figura 11c é apresentado um exemplo de decaimento  $\beta$  do  ${}^{137}_{55}\text{Cs}$  que gera uma partícula  $\beta^-$  e um novo núcleo de bário ( ${}^{137}_{54}\text{Ba}$ ). A equação geral do decaimento  $\beta^-$  é a seguinte:



A radiação  $\gamma$  é constituída por ondas eletromagnéticas (não constitui partícula), e viaja à velocidade da luz. É a mais penetrante, mais perigosa e ofensiva das três e pode causar danos irreparáveis aos seres humanos. Na Figura 11d é apresentado um exemplo emissão de radiação  $\gamma$  pelo átomo de  ${}^{60}_{27}\text{Ni}$  após seu decaimento  $\beta$  a partir do  ${}^{60}_{27}\text{Co}$ .

O uso de isótopos é muito difundido em trabalhos de pesquisa, onde eles são utilizados como traçadores para compreender os ciclos e sistemas biológicos, bioquímicos e fisiológicos. A meia-vida (T) de uma espécie radioativa é definida como o tempo para que metade dos átomos radioativos se desintegre, ou seja, emitam radiações. Logo, num dado período de tempo os radioisótopos deixam de emitir radiação naturalmente.



**Figura 11.** Interceptação das radiações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (a), decaimento do  $^{238}\text{U}$  emitindo uma partícula  $\alpha$  (b), decaimento do  $^{137}\text{Cs}$  emitindo uma partícula  $\beta^-$  (c), e decaimento do  $^{60}\text{Co}$  emitindo uma partícula  $\beta^-$ , com posterior emissão de radiação  $\gamma$  pelo novo núcleo de  $^{60}\text{Ni}$  (d).

#### 4.2 Uso de isótopos para estudar a dinâmica de C no sistema solo-planta

Os isótopos do C estáveis são o  $^{12}\text{C}$  e o  $^{13}\text{C}$ . O primeiro é mais leve e apresenta maior proporção na natureza (98,89%). O segundo representa somente 1,11% do total. A passagem do C do estado gasoso para o estado sólido ocorre em diferentes proporções porque um isótopo muda de estado mais rapidamente que o outro. Isso resulta em uma variação na casa dos milhares na proporção de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Para avaliar essa variação, utiliza-se um padrão internacional de proporção de isótopos de C que é uma rocha calcária encontrada em uma formação geológica denominada Pee Dee, na Carolina do Norte, EUA (PDB - Pee Dee Belemnite). Essa rocha possui uma relação molar de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  alta que é igual a 0,0112372 e é considerado como valor zero  $\delta^{13}\text{C}$ . Os desvios em relação ao padrão PDB são conhecidos como unidades  $\delta^{13}\text{C}$  e como eles são valores muito pequenos são expressos em partes por mil (‰). De acordo com Urquiaga et al. (2008), a composição isotópica das plantas em relação ao padrão PDB é determinada pela equação:

$$\delta^{13}\text{C}_{PDB} = \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{amostra} - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{PDB}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{PDB}} \right) \times 1.000$$

A relação molar  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  das plantas é inferior à do PDB e por isso é negativo. As plantas têm valores variando de  $-10$  a  $-33$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$  (O'LEARY, 1988). As plantas  $\text{C}_3$  fixam o  $\text{CO}_2$  atmosférico através da enzima rubisco (ribulose-bifosfato-carboxilase/oxigenase), enquanto que as plantas  $\text{C}_4$  fixam  $\text{CO}_2$  através da enzima PEP-carboxilase (fosfoenolpiruvato-carboxilase). A PEP-carboxilase apresenta maior afinidade pelo  $\text{CO}_2$  do que a rubisco. Por isso as plantas  $\text{C}_3$  acumulam menos  $^{13}\text{C}$ . Plantas de ciclo  $\text{C}_3$ , como as leguminosas dicotiledôneas, apresentam variações na abundância isotópica de  $^{13}\text{C}$  entre  $-24$  e  $-33$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$ , já as plantas  $\text{C}_4$ , em sua maioria gramíneas monocotiledôneas apresentam variações na abundância isotópica de  $^{13}\text{C}$  entre  $-10$  e  $-16$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$  (O'LEARY, 1988).

### 4.3 Uso de isótopos para estudar os processos erosivos

A determinação de escalas de tempo durante as fases do processo erosivo (desagregação, transporte e sedimentação) é importante para entender o destino final dos sedimentos erodidos e dos poluentes neles adsorvidos. Essa diferença de escala de tempo pode ser distinguida quantitativamente utilizando radioisótopos para estabelecer cronologia de sedimentos erodidos. Radioisótopos como o  $^7\text{Be}$ , o excesso de  $^{210}\text{Pb}$  ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ) e  $^{137}\text{Cs}$  têm sido amplamente utilizados para determinar os fluxos e as taxas erosivas em rios, estuários e oceanos, em diferentes escalas de tempo (BAI et al., 2013; DU et al., 2010; MINELLA; WALLING; MERTEN, 2014; OLLEY et al., 2013; PORTO; WALLING; CALLEGARI, 2013; SCHULLER et al., 2013; WILKINSON et al., 2009; YEAGER; SANTISCHI, 2003; ZEBRACKI et al., 2015).

O  $^7\text{Be}$  possui meia vida de 53,3 dias e é produzido por reações de fragmentação de raios cósmicos na atmosfera. Essas reações ocorrem principalmente na estratosfera e troposfera superior, onde as partículas carregadas (partículas alfa, elétrons e prótons) induzem reações nucleares com átomos de O e N. A taxa de produção de  $^7\text{Be}$  tem um ciclo de 11 anos que é devido às variações na atividade solar. O  $^7\text{Be}$  é depositado na superfície da Terra através da deposição atmosférica (úmido e seco). O uso mais comum do  $^7\text{Be}$  é para a medição do transporte de sedimentos, ressuspensão e deposição de sedimentos em ambientes aquáticos na escala de dias até meses.

Os radionuclídeos naturais da série de decaimento do urânio têm sido muito utilizados em estudos de erosão do solo. O  $^{210}\text{Pb}$  tem tempo de meia vida de 22,3 anos. Em minerais naturais ele

está em equilíbrio secular com o produto de decaimento  $^{238}\text{U}$ , o  $^{226}\text{Ra}$ . Uma fonte adicional de  $^{210}\text{Pb}$  – atividade excessiva, denotado  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ) é a atmosfera. O  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ , ou seja, o  $^{210}\text{Pb}$  total menos aquele suportado pelo  $^{226}\text{Ra}$ , é produzido na atmosfera pelo decaimento do  $^{222}\text{Rn}$ , membro da série de decaimento do  $^{238}\text{U}$ , e chega ao solo através da deposição atmosférica seca e úmida a taxas aproximadamente constantes. O  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  pode ser usado para caracterizar processos erosivos ocorridos dentro de uma escala de tempo de até 5 meias-vidas, ou seja, 100 anos.

O terceiro radionuclídeo mais utilizado em estudos de erosão do solo é  $^{137}\text{Cs}$ , que possui tempo de meia vida de 30 anos. O  $^{137}\text{Cs}$  foi produzido em grandes quantidades através dos testes de bomba termonuclear na década de 1960 e mais recentemente em 1986 pelo acidente de Chernobyl, na antiga União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS). Utilizando-se uma área de referência, normalmente sob vegetação natural, onde as perdas de solo por erosão são mínimas e, portanto, a atividade do  $^{137}\text{Cs}$  é máxima, podemos rastrear a redistribuição das partículas de solo na paisagem, permitindo assim determinar a erosão/sedimentação do solo. Os processos erosivos e de sedimentação em uma escala de tempo que varia de anos ou décadas pode ser avaliado satisfatoriamente utilizando  $^{137}\text{Cs}$  e/ou  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ .

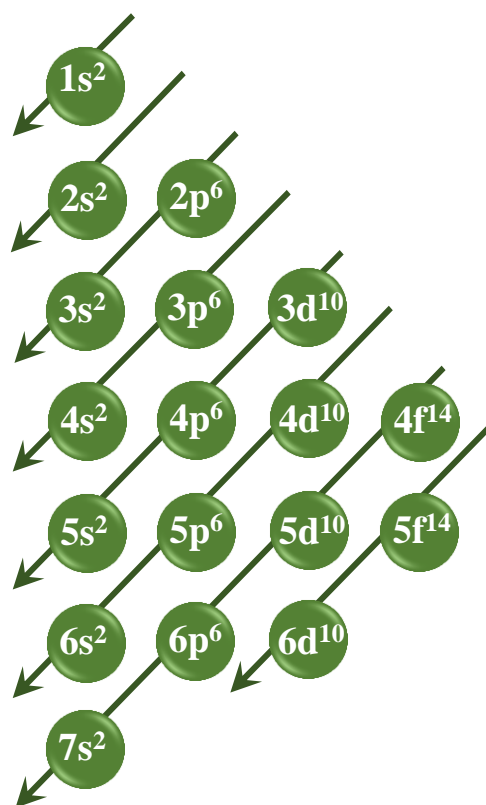
## 5 DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA

A distribuição eletrônica, ou a configuração eletrônica, descreve o arranjo dos elétrons em torno do átomo, discriminando o número de elétrons em cada nível e subnível. Os elétrons preenchem os subníveis em ordem decrescente de energia. Somente após o preenchimento de um subnível pode-se preencher o subnível seguinte. Linus Pauling<sup>1</sup> elaborou um diagrama para fazer a distribuição dos elétrons em ordem crescente de energia (Figura 12).

Para sabermos a distribuição eletrônica de um átomo neutro (no seu estado fundamental) precisamos conhecer o seu número atômico ( $Z$ ), ou seja, o número de prótons que existe em seu núcleo. Como num átomo neutro existe um elétron para cada próton, podemos assim conhecer o número de elétrons que deveremos distribuir na nuvem eletrônica. Na Tabela 9 é apresentada a configuração eletrônica dos elementos encontrados em maior abundância em solos naturais (não contaminados).

---

<sup>1</sup> Linus Carl Pauling nasceu em Portland, no estado de Oregon nos Estados Unidos da América em 28 de fevereiro de 1901 e faleceu em 19 de agosto de 1994. Foi um químico quântico e bioquímico também reconhecido como cristalógrafo, biólogo molecular e pesquisador médico. Pauling é amplamente reconhecido como um dos principais químicos do século XX. Foi pioneiro na aplicação da Mecânica Quântica em química. Em 1954 recebeu o Nobel de Química pelo seu trabalho relativo à natureza das ligações químicas.



**Figura 12.** Diagrama Linus Pauling para a distribuição dos elétrons.

Quando o átomo está no estado fundamental, ele é eletricamente neutro, uma vez que a quantidade de prótons (cargas positivas) é exatamente igual à quantidade de elétrons (cargas negativas). Os íons são espécies químicas carregadas eletricamente, sendo formados quando um átomo ou um grupo de átomos perde ou ganha elétrons na sua eletrosfera. Se o átomo ganhar elétrons, ele torna-se um ânion, ficando com carga negativa. Se o átomo perder elétrons, ele fica com carga positiva e é chamado de cátion.

Quando ganha um elétron, o átomo fica com uma carga negativa a mais e, por isso, ele é representado da seguinte forma:  $M^{-1}$ , em que “M” é o símbolo do elemento químico. Se dois elétrons foram acrescentados, ele fica com carga  $-2$  e assim por diante. O mesmo princípio aplica-se para os cátions, mas com carga contrária, ou seja, para cada elétron perdido, o cátion fica com uma carga positiva a mais ( $M^{+1}$ ). A perda ou acréscimo de elétrons ocorre na camada de valência do átomo, isto é, na camada mais externa ao núcleo, modificando assim a sua configuração eletrônica.

**Tabela 9.** Principais elementos encontrados em solos naturais não contaminados e sua distribuição eletrônica.

Elemento	Massa atômica	Número atômico	Concentração no solo (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Distribuição eletrônica
<b>Elementos mais abundantes na matéria orgânica do solo</b>				
O	15.999	8	461.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
C	12.011	6	20.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
N	14.007	7	1.900	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
P	30.974	15	800	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
S	32.006	16	700	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
<b>Elementos mais abundantes nos minerais do solo</b>				
Si	28.086	14	330.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Al	26.982	13	71.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Fe	55.845	26	40.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>
<b>Outros macronutrientes</b>				
Ca	40.078	20	15.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
K	39.098	19	14.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup>
Mg	24.305	12	5.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>
Na	22.990	11	5.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>
Mn	54.938	25	1.000	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>
<b>Outros micronutrientes</b>				
Zn	91.224	30	400	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
Cu	58.933	29	30	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
B	10.811	5	20	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
Co	58.933	27	8	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>

<sup>a</sup> Essington (2003).



# Capítulo III

## Ligações químicas

Na natureza, a maior parte dos elementos químicos encontram-se ligados uns aos outros. Contudo, alguns gases encontram-se no estado atômico isolado e são conhecidos como **gases nobres** (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Os gases nobres apresentam uma configuração eletrônica que lhes asseguram estabilidade mesmo isolados (Tabela 10). Eles possuem 8 elétrons na sua camada de valência – exceto pelo He que apresenta 2 elétrons uma vez que a camada K comporta somente 2 elétrons. Baseado nessa característica dos gases nobres, Lewis e Kossel elaboraram a **Teoria dos Octetos** (ou Regra dos Octetos).

**Tabela 10.** Configuração eletrônica dos átomos de gases nobres.

Gás nobre	Símbolo	Número de prótons (Z)	Distribuição eletrônica	Número de elétrons em cada nível						
				(n)						
				K	L	M	N	O	P	Q
				1	2	3	4	5	6	7
Hélio	He	2	1s <sup>2</sup>	2						
Neônio	Ne	10	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	2	8					
Argônio	Ar	18	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	2	8	8				
Criptônio	Kr	36	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	2	8	18	8			
Xenônio	Xe	54	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	2	8	18	18	8		
Radônio	Rn	86	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	2	8	18	32	18	8	

De acordo com a Teoria dos Octetos, os átomos ligam-se para adquirirem uma configuração mais estável, com 8 elétrons na camada de valência. As ligações entre os átomos ocorre através dos elétrons da camada de valência. Nessa camada, os átomos podem ganhar ou perder elétrons para atingirem a configuração mais estável de gás nobre.

Os elementos podem ser divididos em dois grupos baseado na sua tendência em doar ou atrair elétrons. Elementos no lado esquerdo da tabela periódica (metais alcalinos, como Na e K, e metais alcalino terrosos, como Ca e Mg) possuem orbitais eletrônicos que estão em grande parte vazios. Por isso, esses elementos tendem a doar elétrons da camada de valência para alcançar uma configuração de gás nobre e tornar-se mais estável.

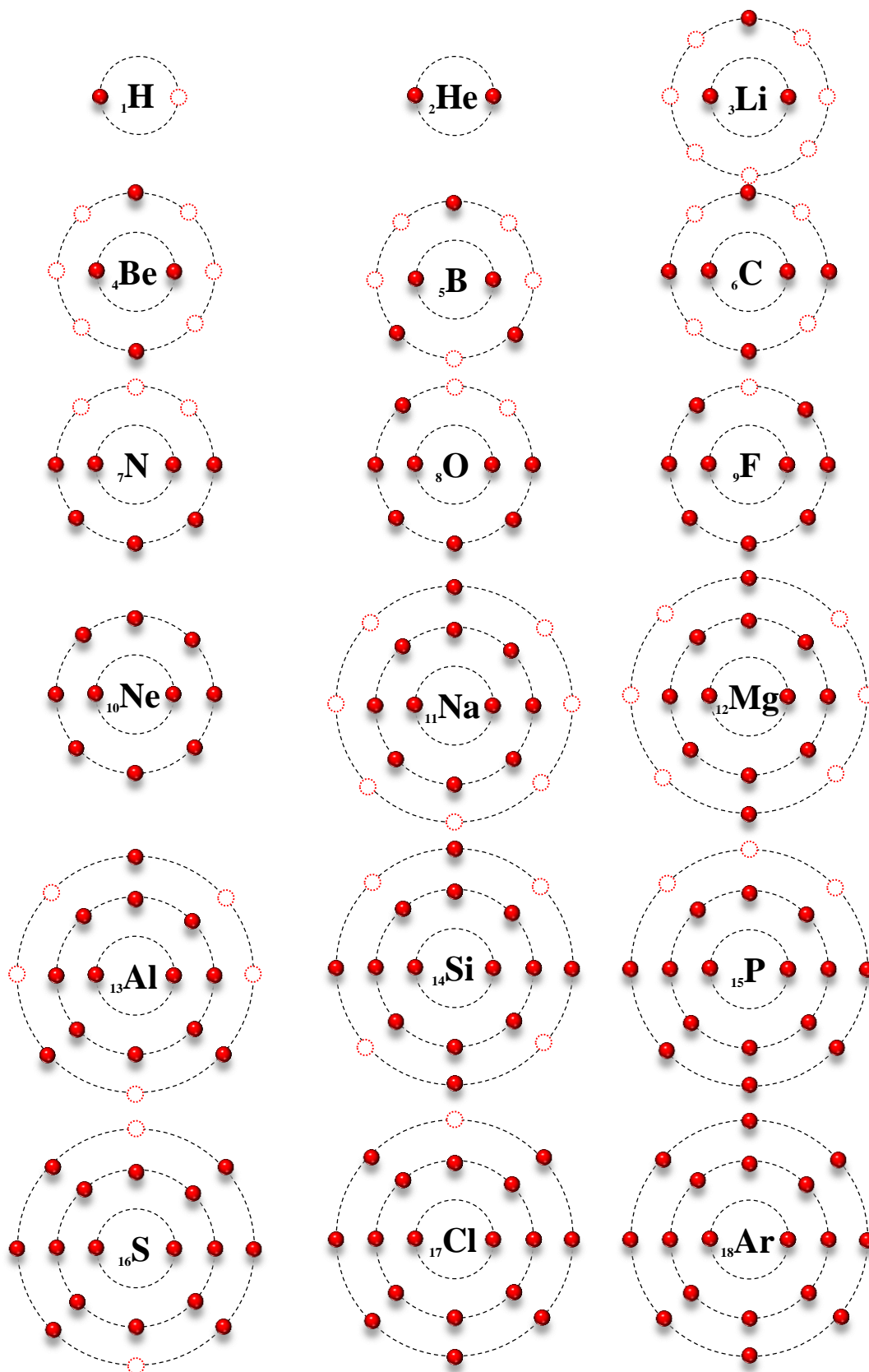
Os elementos do lado direito da tabela periódica (halogênios, F e Cl – Figura 13) são elétrons aceitantes porque eles possuem um orbital eletrônico que está quase cheio. Estes elementos recebem um elétron para atingir uma configuração de gás nobre e tornar-se mais estável. Já os elementos entre os metais alcalinos e os halogênios na tabela periódica variam quanto as suas tendências de receptores ou doadores de elétrons. Essa variação se dá pela sua distribuição eletrônica, de quão próximo eles estão de completar ou esvaziar seus orbitais com elétrons.

Elementos que são doadores de elétrons são denominados **metais**. Elementos que são receptores de elétrons são denominados **não-metais**. Metais e não metais são complementares: um elétron doado por um metal é aceito por um não-metal. Quando a transferência de elétrons é alcançada, o metal (doador de elétrons) torna-se um cátion (espécies positivamente carregada) e o não-metal (aceitador de elétrons) torna-se um ânion (espécie negativamente carregada).

## 1 LIGAÇÕES IÔNICAS E COVALENTES

Cátions e ânions são atraídos um pelo outro por forças de Coulomb. Esta atração eletrostática pode resultar na formação de uma ligação química com caráter predominantemente iônico. Neste tipo de ligação os elétrons do ânion não são compartilhados com o cátion e os ângulos em que as ligações ocorrem entre os átomos individuais não estão vinculados à configuração geométrica dos orbitais eletrônicos, ou seja, a ligação não tem direção. A predominância da ligação iônica é comum entre os elementos que têm caráter de metal e não-metal muito diferente, como o  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  presentes na halita, conhecido comumente como sal de mesa comum. Quando dois elementos de caráter metal ou não-metal semelhantes interagem, como N e O do  $\text{NO}_3^-$ , os elétrons podem ser compartilhados (mas não transferidos) pelos átomos, formando uma ligação com caráter predominantemente covalente.

Ligações iônicas e covalentes são idealizações conceituais que se aproximam das ligações químicas reais. O caráter covalente de uma ligação depende da diferença na tendência dos átomos em atrair elétrons. O caráter covalente de uma ligação aumenta à medida que os átomos se tornam mais iguais em sua capacidade de atrair elétrons. Por isso, nenhuma ligação é 100% iônica e as ligações 100% covalentes são encontradas somente em moléculas formadas por dois átomos de um mesmo elemento como  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ .



**Figura 13.** Distribuição eletrônica simplificada (modelo atômico simplificado de Rutherford) dos elementos com número atômico (Z) de 1 (H) até 18 (Ar).

Existem maneiras semiquantitativas para prever o caráter de uma ligação entre dois elementos. A medida da habilidade de um átomo em atrair elétrons numa molécula é chamada de eletronegatividade (*EN*). A *EN* indica a força com que o núcleo atrai a eletrosfera indica a tendência de um átomo, numa ligação química, em atrair elétrons compartilhados. Os gases nobres são os elementos cujos valores de eletronegatividade e eletropositividade são os menores possíveis.

A *EN* dos elementos fornecem uma medida do caráter iônico da ligação química e pode indicar o quanto dois átomos de uma molécula realmente dividem seus elétrons de valência. Elementos com baixa *EN* agem como doadores de elétrons. O cézio (Cs) possui configuração eletrônica [Xe]  $6s^1$  e possui a menor eletronegatividade ( $EN = 0,7$  – Figura 14) e a maior tendência para ser um doador de elétron, doando o seu único elétron ( $6s$ ) da camada de valência para obter a configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe), assumindo assim a forma iônica  $Cs^+$ . Elementos com alta *EN* agem como aceptores de elétrons. O flúor (F) possui uma configuração eletrônica [He]  $2s^2 2p^5$  e possui a maior *EN* ( $EN = 4,0$ ), por isso o F possui a tendência mais forte para aceitar um elétron e adquirir a configuração eletrônica do neon (Ne), assumindo a forma iônica  $F^-$ . Assim, uma ligação química entre F e Cs será fortemente iônica.

H																	He
2.1																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.0	1.6											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.1	
Fr	Ra																
0.7	0.9																

Menor eletronegatividade

Maior eletronegatividade

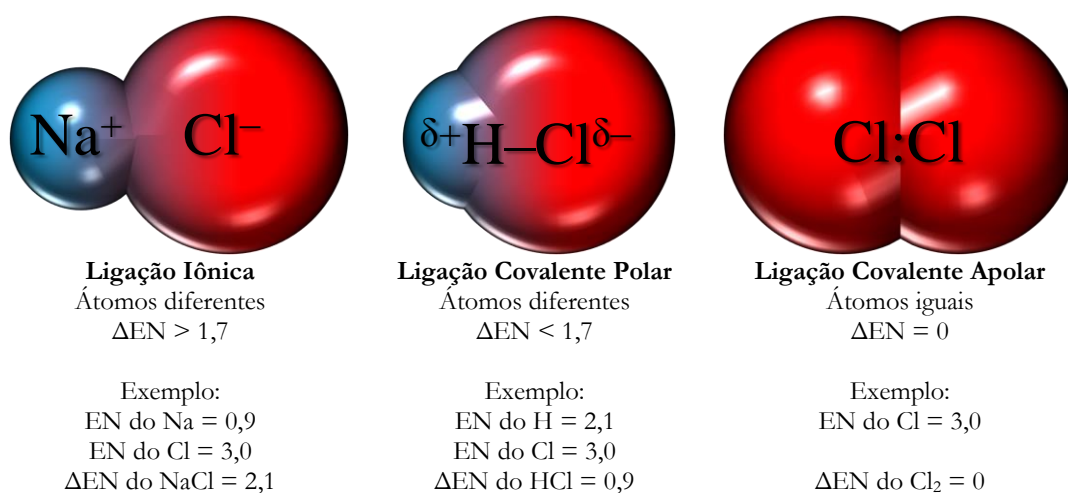


**Figura 14.** Eletronegatividade dos elementos. Escala de cor indica os elementos mais eletronegativos em vermelho.

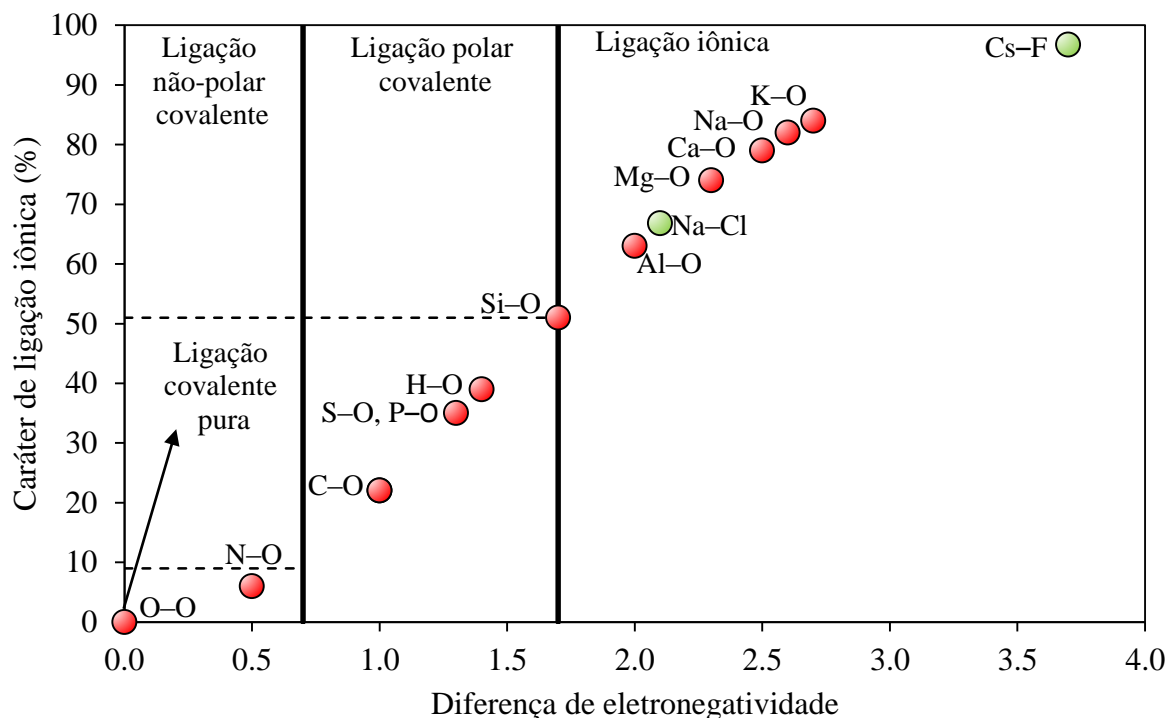
O real caráter da ligação formada entre dois elementos é predito pela diferença em seus valores de  $EN$  ( $\Delta EN$ ). Elementos com  $EN$  similares tendem a formar ligações químicas preferencialmente covalentes, com baixo caráter iônico. Já elementos com  $EN$  diferentes tendem a formar ligações químicas preferencialmente iônicas, com baixo caráter covalente. O caráter iônico da ligação química pode ser obtido pela seguinte equação desenvolvida por Linus Pauling:

$$\text{Caráter iônico (\%)} = 100 \times [1 - \exp(-0.25 \times \Delta EN^2)]$$

Quando o  $\Delta EN$  é maior que aproximadamente 1,7 eV (~50% de caráter iônico), a ligação química é identificada como ligação iônica (Figura 15, Figura 16). Alguns exemplos de ligações iônicas são as ligações cátion-oxigênio, como K–O, Na–O, Ca–O, Mg–O, Al–O e Si–O. Valores de  $\Delta EN$  entre 0,6 e 1,7 eV indicam ligações polares covalentes. Nesse tipo de ligação o átomo com maior  $EN$  tem maior proporção da densidade do elétron compartilhado, tornando-se levemente negativo. Já o átomo com menor  $EN$  tem menor proporção da densidade do elétron compartilhado, tornando-se levemente positivo. As ligações C–O, S–O, P–O e H–O são exemplos de ligações do tipo polares covalentes, que é também o tipo de ligação que confere à molécula de água (H<sub>2</sub>O) suas características únicas. Quando o  $\Delta EN$  é menor do que aproximadamente 0,7 eV, como no caso da ligação N–O, a ligação é covalente não-polar, ou seja, os elétrons de valência residem quase que completamente com a espécie mais eletronegativa (no caso o oxigênio). Moléculas diatômicas, como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, e materiais que consistem de um elemento apenas, como o diamante (C), contêm ligações covalentes puras ( $\Delta EN = 0$ ), dividindo os elétrons igualmente.



**Figura 15.** Representação gráfica das ligações iônicas, covalente polar e apolar.



**Figura 16.** Caráter iônico de algumas ligações metal-oxigênio e das ligações Na-Cl e Ca-F em função da diferença de eletronegatividade dos elementos. O caráter iônico foi calculado utilizando a equação de Linus Pauling.

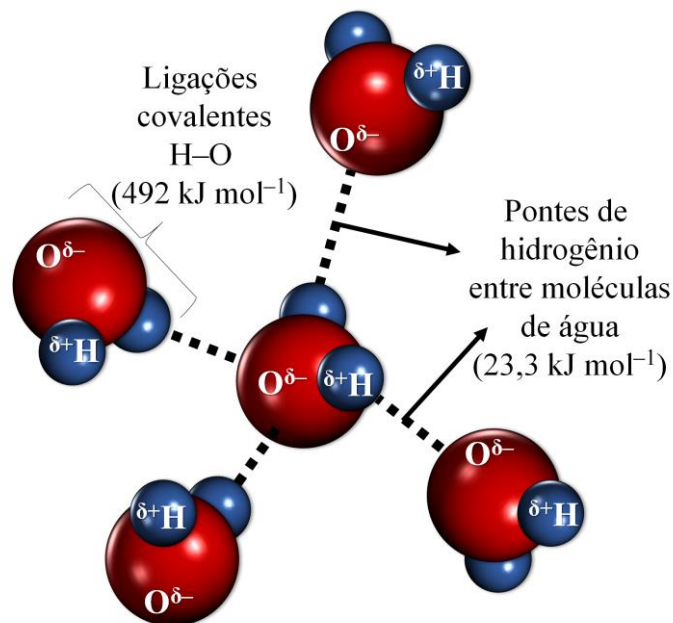
## 2 FORÇAS INTERMOLECULARES

As ligações covalentes e iônicas são muito comuns nos minerais do solo. Contudo, existem outros tipos de forças importantes para a ciência do solo. As moléculas formadas por ligações covalentes polares resultam em carga parcial. Como resultado disso, moléculas eletricamente neutras, como a água (H<sub>2</sub>O) podem ser atraídas uma pelas outras devido as forças de atração intermoleculares. Essas forças podem ser divididas em dois tipos: forças de **Van der Waals**<sup>1</sup> e **pontes de hidrogênio**. As forças intermoleculares são mais fracas que as ligações químicas. Por exemplo, para romper as ligações (intramoleculares) H-O da água são necessários 492 kJ/mol de H<sub>2</sub>O, enquanto que para superar as forças intermoleculares que mantem um mol de moléculas de água juntas necessário somente 23,3 kJ/mol.

<sup>1</sup> Homenagem ao físico holandês Johannes Diderik van der Waals, que em 1873 obteve uma equação que incluiu a força de atração entre as moléculas de um gás. Em virtude desse trabalho recebeu o Nobel de Física de 1910. Nasceu em Leiden, na Holanda, em 23 de novembro de 1837 e faleceu em Amsterdã no dia 8 de março de 1923. Formulou equações descrevendo os estados líquido e gasoso, trabalho fundamental para a medição do zero absoluto.

## 2.1 Pontes de hidrogênio

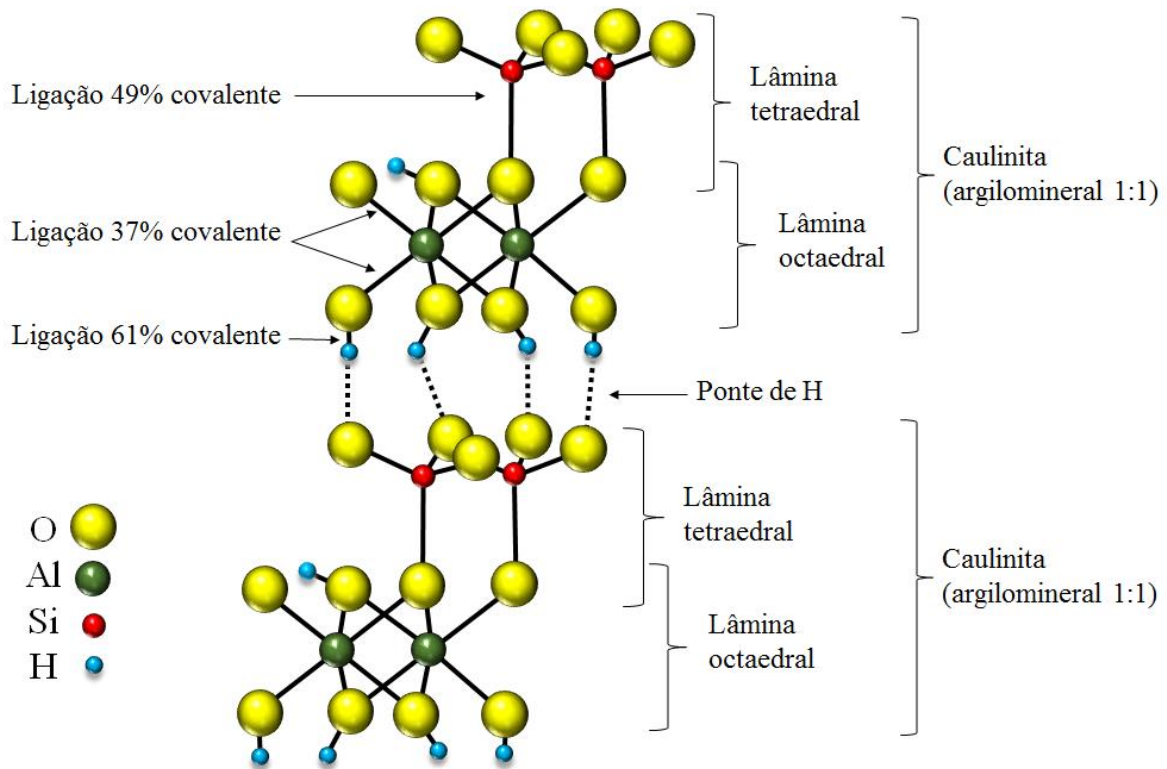
A ponte de hidrogênio é uma atração eletrostática. A água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e a hidroxila ( $\text{OH}$ ) são componentes estruturais comuns nos minerais do solo. A ligação  $\text{O}-\text{H}$  é uma ligação covalente polar ( $\Delta EN = 1,4$ ), sendo aproximadamente 61% covalente. O oxigênio atrai os elétrons do hidrogênio resultando numa carga parcial negativa no O e parcial positiva no H. O oxigênio possui um suprimento de elétrons muito maior do que o H, aumentando a separação dessas cargas. A separação das cargas gera uma atração fraca sem direção entre o próton da molécula de água ou de hidroxila e outro oxigênio estrutural. Essa atração fraca é um caso especial de uma interação dipolo-dipolo chamada ponte de hidrogênio. Na água, a força das pontes de H é cerca de 1/20 da força de uma ligação covalente  $\text{O}-\text{H}$  da molécula de água ( $23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  vs.  $492 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Figura 17). As pontes de H não são as únicas interações próton-oxigênio. Elas podem se formar também quando um próton interage com outros átomos eletronegativos como o F e o N.



**Figura 17.** Ligações intramoleculares covalentes  $\text{H}-\text{O}$  e pontes de hidrogênio (ligações intermoleculares) em moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

As pontes de H são responsáveis pelas propriedades únicas da água e são um tipo de ligação muito importante para os minerais do solo. A caulinita por exemplo, é um argilomineral composto por uma lâmina octaedral e outra tetraedral contendo Al e Si, respectivamente. O hidróxido de Al e a lâmina silicatada na caulinita são unidas principalmente por ligações iônicas com um forte caráter covalente para formar uma unidade coesa (Figura 18). A ligação  $\text{Al}-\text{O}$  é 37% covalente enquanto que a ligação  $\text{Si}-\text{O}$  é 49% covalente. Essas unidades são ligadas às unidades adjacentes

por pontes de H entre o O ligado ao Si e os prótons ligados no hidróxido de Al. Embora a força de ligação das pontes de H são fracas, essa força é suficiente para conferir estabilidade à estrutura da caulinita.



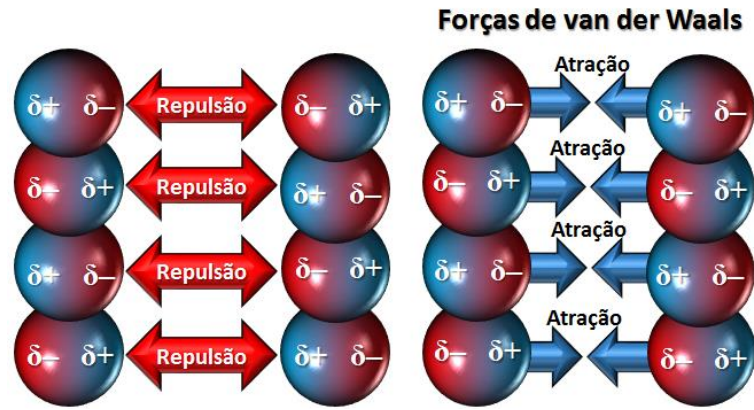
**Figura 18.** Ligações químicas estruturais da caulinita demonstrando a união entre as camadas através de pontes de hidrogênio entre os oxigênios basais da camada tetraédrica de Si e os hidróxidos de Al da camada octaédrica.

## 2.2 Forças de Van der Waals

Superfícies neutras ou moléculas não-polares também podem ser atraídos uns aos outros através de interações eletrostáticas muito fracas, chamadas de forças de Van der Waals. As ligações por forças de Van der Waals ligação ocorrem devido às interações permanentes ou dipolo-induzidos, ou devido às interações que são causadas pela dinâmica de polarização (também chamadas forças dispersivas) de moléculas neutras (Figura 19). Embora neutras, as moléculas têm elétrons que se movem em uma nuvem eletrônica. Para que ocorra a ligação química por forças de Van der Waals, o movimento de elétrons em uma molécula neutra devem ser correlacionado ou emparelhado com o movimento de prótons em uma outra molécula neutra a cada instante. Este tipo de ligação é fraca e sem direção, e a resistência da ligação depende da área de contato aproximada. Assim, quanto maior for a área onde duas moléculas neutras interagem, maior será a



força de atração. Este tipo de ligação ocorre nos argilominerais talco e pirofilita, onde uma camada neutra carregada de átomos de oxigênio ligados a silício está ligada a uma camada neutra carregada adjacente de átomos de oxigênio ligada a silício.



**Figura 19.** Efeito da correlação eletrônica que resulta nas forças intermoleculares de Van der Waals, ligando duas moléculas neutras formadas por ligações atômicas covalentes.

# Capítulo IV

---

## Regras de Pauling

Os tipos de ligações que ocorrem nos minerais definem duas características importantes pois definem (i) as propriedades físico-químicas dos minerais, e (ii) as reações e a estabilidade dos minerais do solo. Via de regra, a ligação mais fraca presente no mineral irá ditar as suas propriedades físico-químicas. Os tipos de ligações mais importantes nos minerais do solo são as ligações iônicas e covalentes. Ligações com caráter covalente predominante são mais fortes do que as ligações com caráter iônico predominante. Por isso, a estabilidade relativa do mineral no ambiente, ou seja, a suscetibilidade do mineral aos fatores que ditam o intemperismo do mineral, será determinado pelas ligações mais fracas existentes (iônicas).

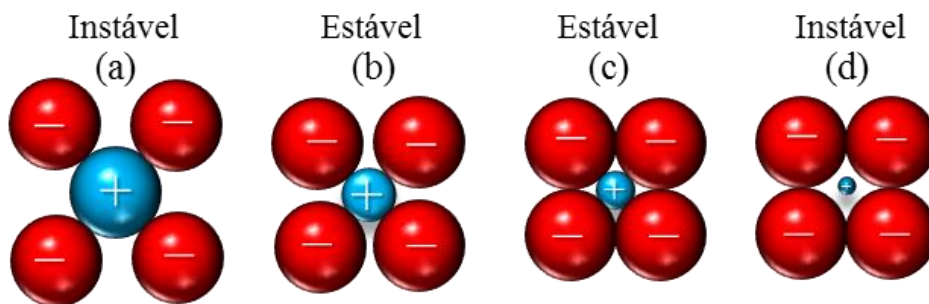
As interações iônicas também afetam a estrutura dos minerais do solo. O ânion  $O^{-2}$  é o mais abundante nos minerais do solo, representando cerca de 47% do peso, e 94% do volume total médio do solo no planeta. Exceto pela ligação Si–O que é aproximadamente 50% covalente, as ligações dos metais com o  $O^{-2}$  são predominantemente iônicas. Devido às ligações iônicas dominantes onde os cátions e ânions não compartilham elétrons, os íons numa estrutura mineral podem ser divididos em esferas moles e rígidas.

O arranjo de átomos numa estrutura cristalina pode ser entendido através da avaliação das formas de esferas rígidas que podem ser empacotadas num espaço tridimensional. Além das restrições geométricas, as interações eletrostáticas entre átomos empacotados numa estrutura mineral devem também ser consideradas para prever o seu provável arranjo. O arranjo estrutural observado será aquele que minimiza as forças de repulsão eletrostáticas e maximiza as forças de atração entre os átomos. Um conjunto de regras que descreve o arranjo geométrico provável de átomos em uma estrutura iônica estrutura minimizando a energia eletrostática total foi formulada por Linus Pauling em 1960. Essas regras são conhecidas como regras da configuração de cristal de Pauling.

### 1 PRIMEIRA REGRA DE PAULING

Segundo a primeira regra de Pauling, um poliedro de coordenação é formado ao redor de cada cátion. A distância entre cátions e ânions será definida pela soma dos raios de ambos e o

número de coordenação é dado pela relação do número de ânions por cátion. Configurações estáveis são aquelas em que os íons menores (normalmente os cátions) têm dimensão similar ou ligeiramente maior do que os interstícios que devem ocupar na estrutura cristalina (Figura 20).



**Figura 20.** Representação gráfica de arranjos entre cátions (azul) e ânions (vermelho) e sua estabilidade.

O número de ânions que podem ser coordenados por um cátion é chamado de número de coordenação (NC). O NC de um cátion é uma função do tamanho, ou seja, do raio, do cátion e do ânion em questão. Por exemplo, o raio do  $\text{Si}^{4+}$  é 0,042 nm e o raio do  $\text{O}^{2-}$  é 0,140 nm. A relação entre o raio do cátion e do ânion é:  $0,042/0,140 = 0,30$ . Portanto, de acordo com a Tabela 11, o  $\text{Si}^{4+}$  possui NC igual a 4. Isto significa que um íon  $\text{Si}^{4+}$  numa estrutura estável com o ânion  $\text{O}^{2-}$  será cercado por 4  $\text{O}^{2-}$ , numa coordenação tetraédrica. Para cada NC, há uma relação raio limite que descreve a condição de ajuste mais próximo. Por exemplo, para um NC igual a 3, a relação raio de limite é 0,155. Da mesma forma, para um  $\text{NC} = 4$ , a relação raio limite é de 0,255. A relação do raio limite é a relação do raio em que os ânions de coordenação apenas se tocam, como na Figura 20. Se o cátion central for menor, os ânions vão sobrepor-se e criar uma repulsão forte entre eles. Nesse caso a estrutura seria instável e um NC inferior seria necessário para manter a estabilidade. Esta regra também é chamada regra do chocalho, ou seja, se o cátion central tem espaço para se mover dentro de um dado poliedro, a configuração é instável. Segundo a primeira regra de Pauling, se o tamanho do cátion central numa estrutura de coordenação aumenta, há também um aumento do número de ânions que podem ser arranjados ao redor do cátion. Essa relação pode ser verificada na Tabela 12.

**Tabela 11.** Relação raio, número de coordenação e exemplo de poliedro previsto através da aplicação da primeira regra de Pauling.

Relação raio	Número de coordenação	Tipo de poliedro
<0,155	2	Linear
0,155–0,225	3	Triângulo equilátero
0,225–0,414	4	Tetraedro
0,414–0,732	6	Octaedro
0,732–1,00	8	Cúbico
>1,00	12	Dodecaedral

**Tabela 12.** Relação entre o tamanho do íon, relação raio ( $R_{\text{íon}}/R_o$ ), e o número de coordenação com o oxigênio ( $R_o = 0,140$  nm).

Íon	$R_{\text{íon}}$ (nm)	$R_{\text{íon}}/R_o$	NC predito	NC observado
$K^+$	0,133	0,95	8	8–12
$Ca^{2+}$	0,099	0,71	6	6, 8
$Na^+$	0,097	0,69	6	6, 8
$Mn^{2+}$	0,080	0,57	6	6
$Fe^{2+}$	0,074	0,53	6	6
$Mg^{2+}$	0,066	0,47	6	6
$Fe^{3+}$	0,064	0,46	6	6
$Al^{3+}$	0,051	0,36	4	4, 6
$Si^{4+}$	0,042	0,30	4	4
$P^{5+}$	0,035	0,25	4	4
$S^{6+}$	0,030	0,21	4	4

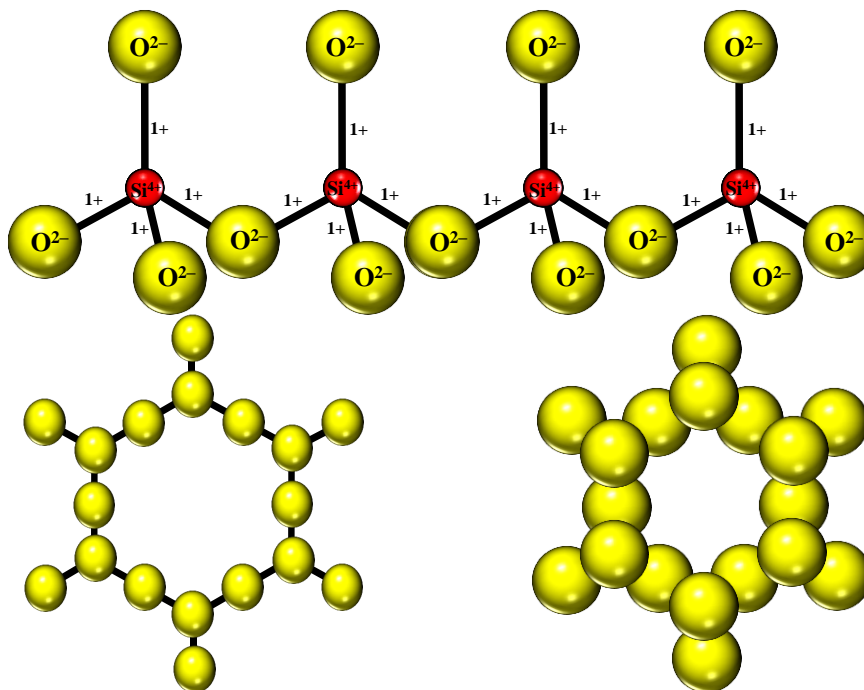
Fonte: Essington (2003)

## 2 SEGUNDA REGRA DE PAULING – PRINCÍPIO DA VALÊNCIA ELETROSTÁTICA

De acordo com a segunda regra de Pauling, em uma estrutura estável a força total das ligações cátion/ânion deve ser igual a carga do cátion, seguindo o **princípio da valência eletrostática**. Para definir esta força de ligação, a valência do cátion é dividida igualmente entre todos os ânions semelhantes que participam da ligação e o número de ligações depende exclusivamente do número de coordenação.

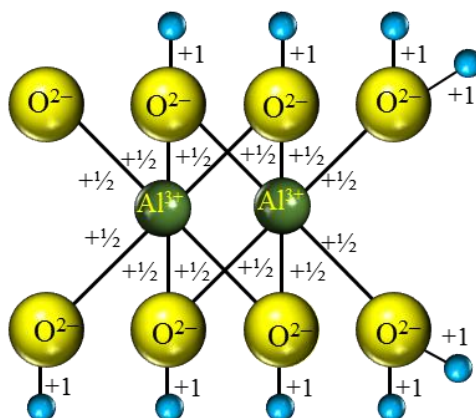
Em minerais silicatados, o  $Si^{4+}$  encontra-se numa coordenação tetraédrica (NC = 4) rodeada por 4 ânions  $O^{2-}$ . Como a força de ligação é iguala a valência do cátion dividida pelo NC, a força de cada ligação iônica Si–O é  $+4/4 = +1$  (Figura 21). Isto significa que cada ligação que irradia do  $Si^{4+}$  em coordenação tetraédrica tem força +1. Dessa forma, cada íon  $O^{2-}$  na estrutura pode ser ligado com até dois íons  $Si^{4+}$ . Como pode ser verificado na vista lateral de dois tetraedros de Si ligados entre si, a carga de 2– um oxigênio basal compartilhado é exatamente neutralizado pelas

duas ligações de força igual a  $1+$  que irradia a partir dos dois cátions de Si vizinhos. Agora fica claro porque o oxigênio basal da lâmina tetraédrica de Si não pode ser ligado a mais nenhum cátion, pois estaria violando a segunda regra de Pauling.



**Figura 21.** Vista lateral (em cima) e vista superior (embaixo) de uma lâmina tetraédrica de Si.

Na estrutura da gibsitita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  o  $\text{Al}^{3+}$  está em coordenação octaédrica ( $\text{NC} = 6$ ), rodeado por 6 íons  $\text{OH}^-$  (Figura 22). Portanto, a força da ligação iônica  $\text{Al}-\text{OH}$  é  $+3/6 = +1/2$ . Cada ligação que irradia do cátion  $\text{Al}^{3+}$  tem uma força de  $+1/2$ . Por isso, um íon  $\text{OH}^-$  no octaedro de Al só pode ser ligado em dois íons  $\text{Al}^{3+}$ . Dessa forma, a carga  $2-$  de um oxigênio basal compartilhado em um octaedro de Al é exatamente neutralizado pelas duas ligações  $+1/2$  que irradiam de dois cátions  $\text{Al}^{3+}$ , mais uma ligação  $+1$  de um átomo de hidrogênio, como pode ser visto nos átomos de oxigênio centrais da Figura 22.



**Figura 22.** Vista lateral da gibsitita (octaedro de Al) demonstrando as ligações covalentes entre os átomos de Al, O e H.

Contudo, nas bordas dos argilominerais (grupo funcional de superfície aluminol) e da gibsitita (grupo funcional de superfície Al-OH), existem átomos de oxigênio que estão ligados apenas a um átomo de Al. Nesses casos, esses grupos funcionais podem apresentar tanto carga positiva quanto negativa, dependendo do pH do solo. A origem e o comportamento dessas cargas serão melhor discutidos no Capítulo VIII.

### 3 TERCEIRA REGRA DE PAULING

A estabilidade da estrutura mineral depende da existência de vértices, lados ou faces em comum entre os ânions de diferentes poliedros. O compartilhamento de vértices é a condição com menor interferência e maior estabilidade e são mais estáveis do que as estruturas que contêm poliedros que compartilham dois ânions de laterais. A estrutura menos estável surge quando poliedros compartilham uma face, compartilhando três ou mais ânions. Este efeito é maior para cátions com valências maiores e menor NC.

Este efeito também é maior quando as relações de raios ( $R_{ion}/R_o$ ) se aproximam dos limites de estabilidade dos poliedros. Quanto mais próximos os centros de carga positiva (cátions) ficam uns com os outros, menos estável a estrutura mineral se torna. Esta regra explica por que tetraedros de sílica ligados apenas pelos vértices, como o quartzo, são estáveis. O cátion  $Si^{4+}$  é altamente carregado e cercado por apenas quatro ânions  $O^{2-}$  (NC = 4), com uma força de ligação igual a +1. Já o octaedro de  $Al^{3+}$  é cercado por seis ânions  $O^{2-}$  (NC = 6, com força de ligação igual a +0,5) e por isso forma estruturas ligadas estáveis compartilhando as bordas do poliedro.

### 4 QUARTA REGRA DE PAULING

Em cristais contendo diferentes cátions, aquele que apresenta maior valência e menor número de coordenação tende a não compartilhar elementos do poliedro com os outros semelhantes. Se isso ocorrer, as arestas dos poliedros se contraem para concentrar carga negativa entre os cátions, e os cátions podem se deslocar de suas posições no centro dos poliedros na direção contrária à aresta ou face compartilhada para minimizar a repulsão entre os cátions.

Aqui a terceira regra torna-se tanto mais importante quanto menor é o NC e mais elevada é a valência do cátion. Em uma estrutura estável, a interação eletrostática de cátions de valência elevada é minimizada através da blindagem fornecida pelos ânions de coordenação. Uma estrutura que contém apenas cátions pequenos (com baixo NC) e altamente carregados (alta densidade de carga) que compartilham ânions, será menos estável do que uma estrutura na qual os poliedros

formados por cátions de alta valência estão ligados através de poliedros contendo cátions de baixa valência com NC mais elevados.

## 5 QUINTA REGRA DE PAULING

O número de constituintes em uma mesma estrutura tende a ser mínimo, ou seja, estruturas simples são sempre preferidas em relação a estruturas mais complicadas. Tudo na natureza tende a um estado de menor energia, seguindo o **Princípio da Parcimônia**<sup>1</sup>.

Como os cátions variam em tamanho, e apesar de vários cátions diferentes poderem residir em uma coordenação específica, geralmente apenas um cátion em particular se encaixa de uma melhor forma na estrutura. Outros cátions não são tão adequados e causam estresse e instabilidade. Por exemplo, um cátion com valência +4 ou +6 residente num local normalmente ocupado por um cátion divalente resultará em desequilíbrios eletrostáticos, desestabilizando a estrutura.

---

<sup>1</sup> Parcimônia é um conceito de simplicidade ou precaução ao chegar a uma hipótese. Seu significado pode ser traduzido por "menos é melhor". Trata-se de um princípio geral que tem aplicações desde a ciência até a filosofia. Na Ciência, parcimônia é a preferência pela explicação mais simples para uma observação. Esta geralmente é considerada a melhor maneira de julgar as hipóteses.

# Capítulo V

---

## Características dos compostos de carbono

O carbono (C) possui número atômico 6 (6 prótons e 6 elétrons) e massa atômica igual a 12 unidades de massa atômica (u). Como um membro do grupo 14 da tabela periódica, ele é um não metal e tetravalente, ou seja, possui quatro elétrons localizados em sua camada de valência. Desta forma, o C tetravalente realiza quatro ligações covalentes para adquirir sua estabilidade química. O C é um elemento notável por várias razões. Suas formas alotrópicas<sup>1</sup> incluem uma das substâncias mais frágeis e baratas – o grafite, e uma das mais rígidas e caras – o diamante. Além disso, o C apresenta uma grande afinidade para combinar-se quimicamente com outros átomos pequenos, incluindo átomos de C, formando assim longas cadeias. O seu pequeno raio atômico lhe permite formar cadeias múltiplas. Quando combinado com o O, forma o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), essencial para o crescimento das plantas. Quando combinado com o H, forma numerosos compostos denominados, genericamente, hidrocarbonetos, essenciais para a indústria e o transporte na forma de combustíveis derivados de petróleo e gás natural. Combinado com ambos forma uma grande variedade de compostos como, por exemplo, os ácidos graxos, essenciais para a vida, e os ésteres que dão sabor às frutas. Diferentemente dos compostos inorgânicos, os compostos orgânicos apresentam átomos de carbono distribuídos em cadeias e/ou átomos de carbono ligados diretamente a hidrogênio. Por isso o metano (CH<sub>4</sub>) é um composto orgânico, mas o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) não.

O C realiza ligações do tipo covalente com ametais (C, O, S, Cl, Br, I, F, etc.) e H. Estas ligações podem ser do tipo  $\sigma$  ou  $\pi$  de acordo com o entrosamento de orbitais na ligação. Quando essas ligações forem realizadas por interação de orbitais no mesmo eixo de ligação, a ligação será do tipo  $\sigma$ ; quando a ligação for realizada por interação de orbitais  $p$  paralelos entre si, a ligação realizada será do tipo  $\pi$ . É simples e importante prever quando dois átomos unidos por ligação covalente fazem ligação do tipo  $\sigma$  ou  $\pi$ , basta lembrar que: (i) toda ligação simples é do tipo  $\sigma$ ; (ii) em ligações duplas, uma das ligações é do tipo  $\sigma$  e a adicional é do tipo  $\pi$ ; e (iii) no caso de ligação tripla, uma das ligações é do tipo  $\sigma$  e duas são do tipo  $\pi$ .

---

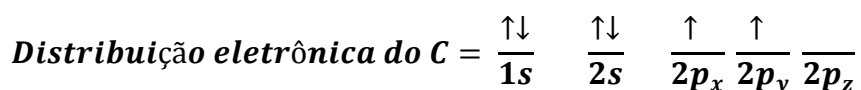
<sup>1</sup> Alotropia foi um nome criado pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (Väfversunda, Östergötland, 20 de agosto de 1779 — Estocolmo, 7 de agosto de 1848) e que hoje designa o fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar substâncias simples diferentes.



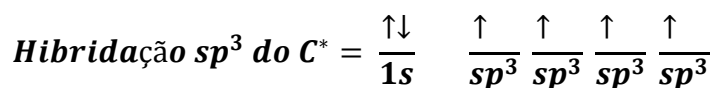
## 1 HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO

A hibridização ou hibridação é o processo de formação de orbitais eletrônicos híbridos. Em alguns átomos, os orbitais dos subníveis atômicos  $s$  e  $p$  se misturam, dando origem a orbitais híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Segundo a teoria das ligações covalentes, uma ligação desse tipo se efetua pela superposição de orbitais semipreenchidos (com apenas um elétron). A hibridação explica a formação de algumas ligações que seriam impossíveis por aquela teoria, bem como a disposição geométrica de algumas moléculas.

As ligações covalentes normais são realizadas por emparelhamento de elétrons. Para isto, o elétron deve estar desemparelhado em seu orbital. Ao realizarmos a distribuição eletrônica por orbitais para o C, percebemos que no subnível  $p$  existe a presença de dois orbitais  $p$  com elétrons desemparelhados e um “vazio” (sem chances de ligação por emparelhamento de elétrons).

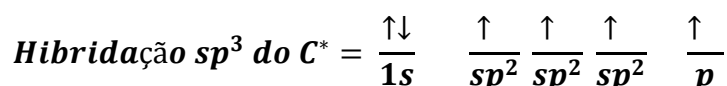


Para o C tetraédrico, como no metano ( $\text{CH}_4$ ), devem existir quatro ligações simples. O problema é que, como visto acima, a distribuição eletrônica do C no estado fundamental é  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ . Isso indica que o C deveria realizar apenas duas ligações, pois existem somente dois orbitais semipreenchidos. Por isso o C equilibra os quatro orbitais, dando origem a quatro orbitais de energia intermediária iguais entre  $2s$  e  $2p$ , também conhecido como orbital  $sp^3$ . Esse processo chama-se hibridação  $sp^3$  do C. Os orbitais  $sp^3$  são assim chamados por ser o resultado da fusão de um orbital  $s$  com três orbitais  $p$ . Portanto, tem-se:

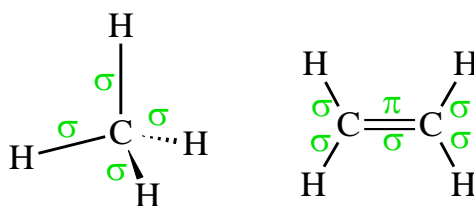


Para aumentar as possibilidades de ligação, o átomo de carbono sofre o processo de hibridização, onde orbitais  $s$ , com dois elétrons e completo e  $p$  se fundem para aumentar as possibilidades de ligação com o aumento do número de elétrons desemparelhados já que um dos elétrons do subnível  $s$  se deslocará para o novo orbital formado. Por exemplo, para realizar quatro ligações simples, fundem-se um orbital  $s$  com três orbitais  $p$ , originando quatro orbitais iguais  $sp^3$ , cada um com um elétron desemparelhado em seu orbital e passível de emparelhamento de elétrons (ligação).

Outras formas de hibridação são explicadas de forma semelhante à  $sp^3$  do metano. A hibridação  $sp^2$  é realizada quando um dos orbitais  $p$  não hibrida. Isso acontece em moléculas como a de eteno, na qual há ligação dupla entre carbonos. Nesse caso, não são todos os orbitais que hibridam, pois os orbitais híbridos formam apenas ligações  $\sigma$ . Como as ligações duplas são formadas por ligações  $\pi$ , é necessário um orbital "puro" para a ligação dupla entre os carbonos, por este motivo a hibridização em  $sp^2$  permite a dupla ligação. A distribuição eletrônica do carbono híbrido  $sp^2$  é:



Ao realizar ligações duplas e triplas, a quantidade de orbitais hibridizados é igual ao número de ligações  $\sigma$  realizadas pelo átomo. As ligações  $\pi$  são realizadas entre orbitais  $p$  e não entre orbitais hibridizados. Assim de acordo com o número de ligações  $\pi$  é possível inferir o tipo de hibridização do carbono (Figura 23, Tabela 13).



**Figura 23.** Relação entre ligações do carbono e seu tipo de hibridização.

**Tabela 13.** Relação entre ligações do carbono e seu tipo de hibridização.

Hibridização	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
Ligações no carbono	4 $\sigma$	3 $\sigma$ e 1 $\pi$	2 $\sigma$ e 2 $\pi$
Representação			

## 2 TEORIA ESTRUTURAL DO CARBONO

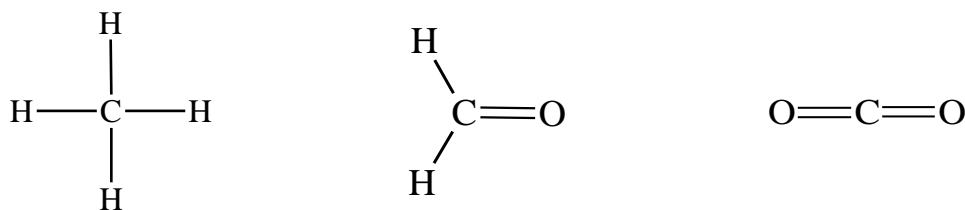
Em 1858, o pesquisador Kekulé<sup>2</sup>, juntamente com Couper, elaborou uma Teoria estrutural do carbono, na qual explanou sobre as características do elemento carbono que seriam responsáveis por garantir a este elemento uma flexibilidade tal que ele fosse capaz de ligar-se com facilidade a

<sup>2</sup> Friedrich August Kekulé von Stradonitz nasceu em Darmstadt, Alemanha, em 7 de setembro de 1829 e faleceu em Bonn, Alemanha, em 13 de julho de 1896. Foi um químico alemão que inovou o emprego de fórmulas desenvolvidas em química orgânica. Criou em 1857 a Teoria da Tetravalência do carbono, além da hipótese das ligações múltiplas e propôs, em 1865, após um sonho, a fórmula hexagonal do benzeno.

outros elementos, formando uma gama muito grande e variada de compostos, muito maior do que qualquer outro elemento químico. A teoria estrutural do carbono fundamenta-se em quatro postulados ou princípios gerais apresentadas a seguir.

## 2.1 Tetravalência constante

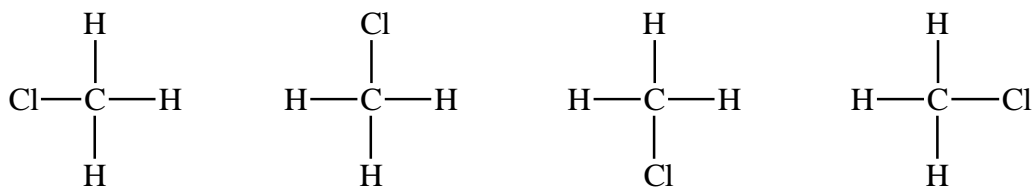
O átomo de carbono é sempre tetravalente, ou seja, sempre faz quatro ligações covalentes, como pode ser visto na Figura 24.



**Figura 24.** Representação da tetravalência constante dos átomos de carbono.

## 2.2 As quatro valências são equivalentes

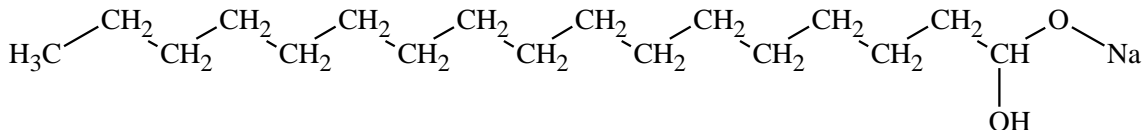
As quatro ligações ou valências do carbono são totalmente iguais entre si. Isso ficou provado por meio da observação de que só existe um composto para a fórmula, por exemplo, do cloreto de metila (CH<sub>3</sub>Cl). Ou seja, se as ligações carbônicas fossem de naturezas diferentes, os elementos ligados a ele poderiam trocar entre si as ligações e formarem compostos distintos, mas isso não ocorre, o que nos leva a concluir que todas as ligações do carbono são iguais. Na Figura 25 é apresentado as quatro representações estruturais de um mesmo composto de fórmula molecular CH<sub>3</sub>Cl.



**Figura 25.** Representação das quatro valências equivalentes em moléculas de CH<sub>3</sub>Cl.

## 2.3 Encadeamento

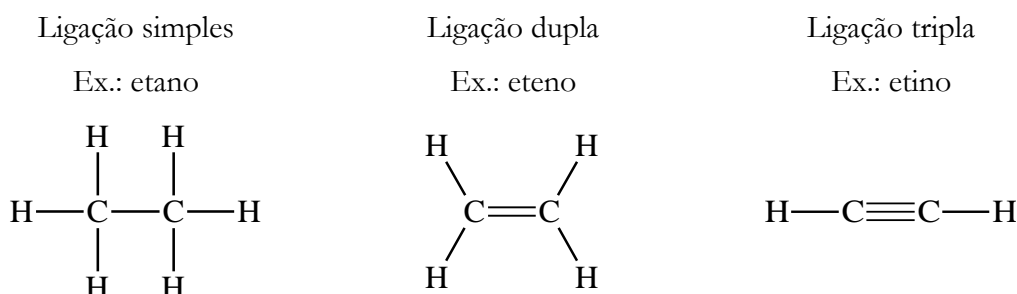
O carbono é um dos elementos químicos com capacidade de formar cadeias, ligando-se entre si e com outros elementos (Figura 26). Além do carbono, há outros elementos que também formam cadeias, porém, não tão longas e variadas quanto as formadas pelo elemento carbono.



**Figura 26.** Representação química do estearato de sódio.

## 2.4 Ligações entre átomos de carbono

Os átomos do carbono podem se ligar por meio uma, duas ou três valências, sendo suas ligações classificadas em simples, dupla ou tripla (Figura 27).



**Figura 27.** Ligações simples, dupla e tripla de compostos de carbono.

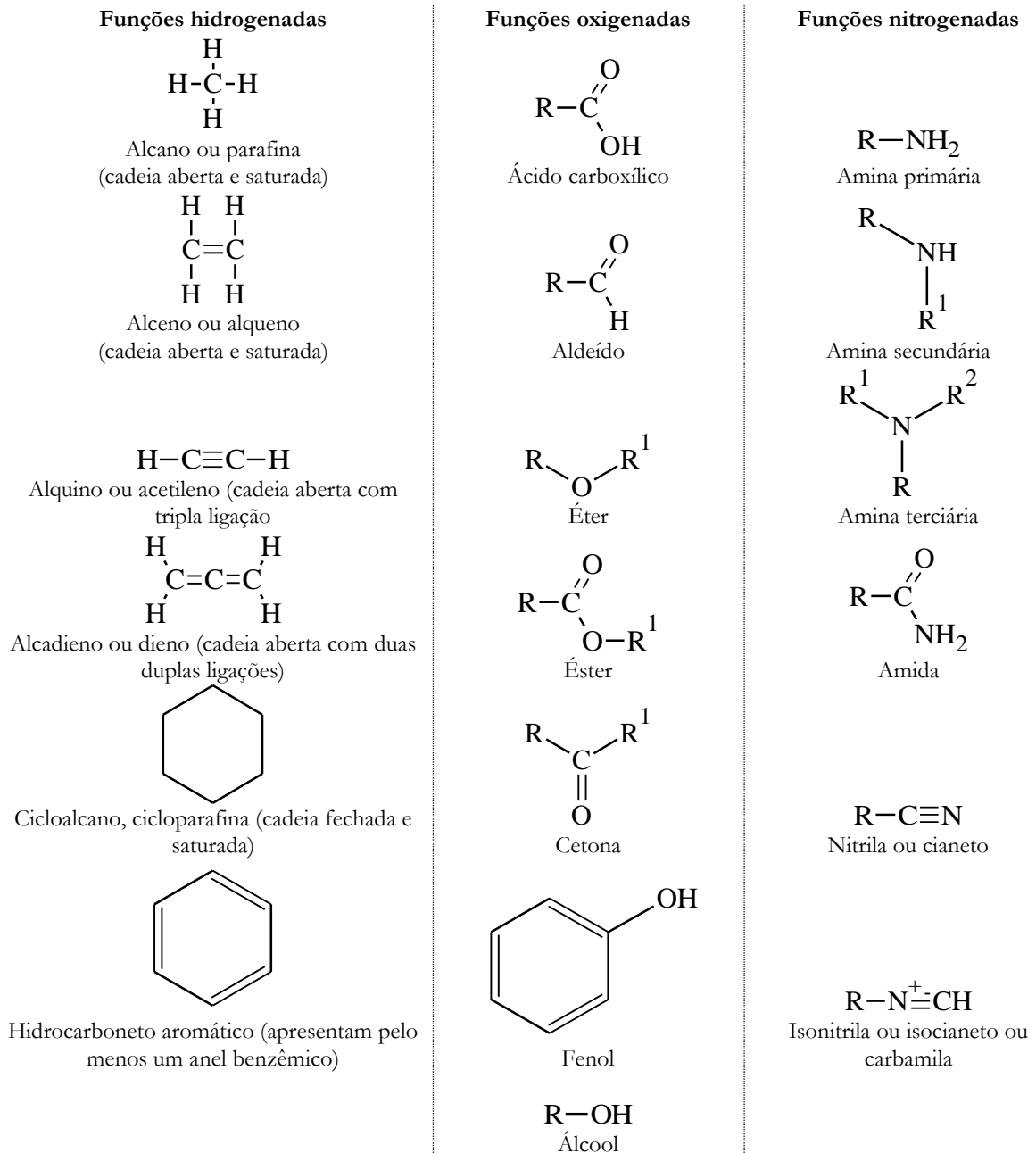
Além de ser tetravalente, fazer ligações simples, duplas e triplas, formar cadeias; o carbono não é nem eletropositivo nem eletronegativo, podendo ligar-se ora a elementos eletropositivos, como o hidrogênio, ora a elementos eletronegativos, como o oxigênio. Todas essas características explicam por que o elemento carbono consegue formar uma quantidade tão grande de compostos.

## 3 FUNÇÕES ORGÂNICAS

Apesar da existência de uma infinidade de compostos orgânicos diferentes, podemos agrupá-los quanto à semelhança de suas propriedades químicas – as funções orgânicas. As funções orgânicas são compostos orgânicos que têm comportamento químico similar devido à sua estrutura química semelhante. Essas funções podem ser reconhecidas pela presença de um átomo ou grupo de átomos específicos denominados **grupos funcionais**. Os grupos funcionais são a parte da molécula onde ocorre a maioria das reações químicas e determinam, efetivamente, as propriedades químicas do composto, e também algumas propriedades físicas.

As principais funções orgânicas encontradas na matéria orgânica do solo podem ser divididas em três grandes grupos: (i) funções hidrogenadas, (ii) funções oxigenadas e (iii) funções nitrogenadas (Figura 28). Os grupos funcionais da matéria orgânica são de extrema importância

para a fertilidade do solo. Como será abordado com mais detalhes no Capítulo VIII, dependendo do pH do solo, alguns grupos funcionais da matéria orgânica podem protonar ou deprotonar gerando cargas elétricas no solo que podem reter os nutrientes do solo.



**Figura 28.** Principais funções orgânicas encontradas na matéria orgânica do solo.

# Capítulo VI

---

## A química da água

A fase aquosa do solo, ou a água no solo, é a fase mais importante no solo. Quase todas as reações químicas do solo são mediadas ou ocorrem na solução do solo. Os principais tipos de reações químicas que ocorrem na água do solo são reações de hidratação-hidrólise, ácido-base, oxidação-redução, e complexação. A solução do solo intermedia reações que controlam a retenção de substâncias pela fração sólida do solo, tais como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção, e troca iônica. Essas reações são ditadas pelo comportamento das substância na água do solo. A solução do solo é também a principal fase em que as substâncias se movem no solo.

### 1 NATUREZA DA ÁGUA

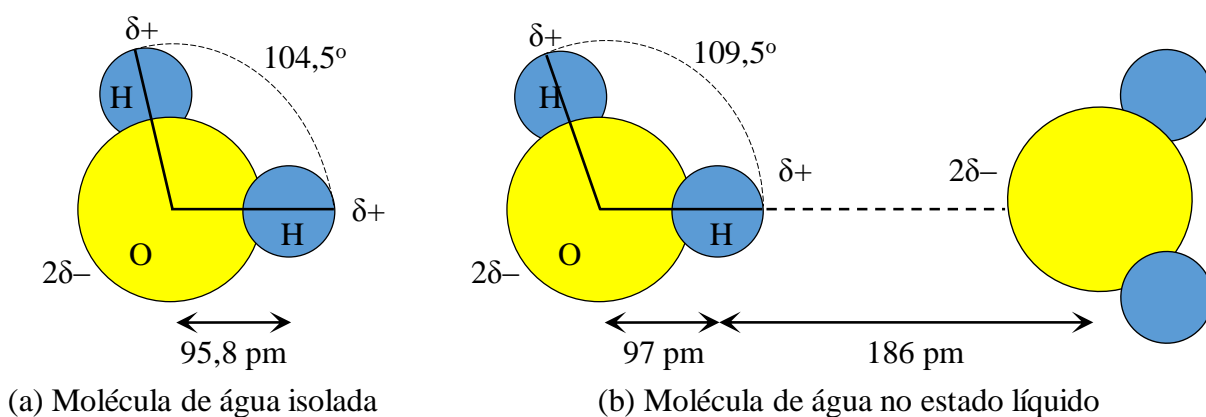
A água é uma substância altamente reativa e um solvente extremamente eficaz. A água possui uma constante dielétrica elevada, ou seja, possui uma alta capacidade de superar a atração entre um cátion e um ânion dissolvido. A constante dielétrica pode também ser definida como a capacidade se opor à atração elétrica entre íons de carga oposta. Esta definição é ilustrada matematicamente na expressão:

$$F = \left( \frac{M_- M_+}{r^2} \right) \times \left( \frac{1}{\epsilon} \right)$$

onde  $F$  é a força de atração entre íons de carga oposta de magnitude  $M_-$  e  $M_+$  que são separados por um raio  $r$  numa solução possuindo uma constante dielétrica  $\epsilon$ . Portanto, a força de atração entre dois íons de carga oposta será menor em solventes que têm altas constantes dielétricas comparativamente aos solventes que têm baixas constantes dielétricas.

A alta constante dielétrica da água é uma propriedade única resultante da sua configuração molecular não linear (Figura 29). Quando isolada no estado gasoso, o ângulo entre os dois prótons em uma molécula de água é de  $104,5^\circ$ , e o comprimento de ligação O–H é  $\sim 96$  pm. No estado líquido, o ângulo entre os dois prótons numa molécula de água varia entre  $104,5$  e  $109,5^\circ$ , e o comprimento da ligação O–H varia de 96 a 100 pm. Essa variação na configuração molecular da água no estado líquido comparativamente gasoso é atribuída ao carácter adesivo de moléculas de água. Dentro da molécula de água, a ligação H–O é aproximadamente 61% covalente. Como, o

oxigênio é altamente eletronegativo em relação aos prótons, ele atrai os elétrons dos átomos de hidrogênio de forma que o compartilhamento de elétrons se torna desigual entre o O e H, resultando em carga parcial negativa para o oxigênio e uma carga positiva parcial para os prótons. Além disso, o oxigênio tem uma maior oferta de elétrons que o hidrogênio, aumentando ainda mais as cargas parciais no oxigênio e no hidrogênio da molécula de água. Como a  $H_2O$  é uma molécula eletricamente neutra, a carga parcial de oxigênio deve exatamente equilibrar a carga parcial dos dois átomos de hidrogênio. Assim, se  $\delta$  representa a carga parcial, então a carga  $\delta^+$  em cada átomo de hidrogênio é equilibrada pela carga  $2\delta^-$  no átomo de oxigênio.

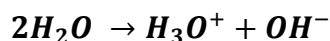


**Figura 29.** Molécula de água isolada (a) e molécula de água no estado líquido (b).

A polaridade da molécula de água, ou seja, a separação de suas cargas parciais, permite que ela tenha características adesivas entre elas e ao mesmo tempo apresente atração para substâncias iônicas e polares. Por isso a água é um excelente solvente. A atração existente entre as moléculas de água resulta numa ligação secundária entre a carga parcial positiva de um átomo de H de uma molécula de água e a carga parcial negativa de um átomo de O de outra molécula. Essa ligação é fraca e indireta, pois não depende da configuração geométrica dos elétrons das camadas de valência, sendo um tipo especial de interação dipolo-dipolo chamada de ponte de hidrogênio.

### 1.1 Autoionização da água

A autoionização da água ou autodissociação da água é uma reação química onde duas moléculas de água reagem para produzir um hidrônio ( $H_3O^+$ ) e um hidróxido ( $OH^-$ ):



Este é um exemplo de autoprotólise que mostra a natureza anfótera da água, ou seja, sua capacidade de se comportar como base ou como ácido (veja os conceitos de ácido-base no Capítulo

VII). A água, mesmo pura, não é um simples emaranhado de moléculas de H<sub>2</sub>O. A reação de autodissociação da água possui a seguinte constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Para reações em água (ou soluções aquosas diluídas), a molaridade da água é praticamente constante e é omitida da expressão. Portanto, nas Condições Padrão de Temperatura e Pressão (CPTP), sob 25 °C (298 K), o produto iônico da água, simbolizado por  $K_w$  é dado por:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Como a água pura ioniza-se e dissocia-se em quantidades iguais de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, as suas molaridades são iguais:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$$

Como pode ser visto na equação acima, nas CPTP, as concentrações de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> são muito baixas. Isso indica que os produtos iônicos da água são raramente produzidos. Aproximadamente uma molécula de água dissocia-se em aproximadamente cada 10 horas. Como a concentração das moléculas de água não são muito afetadas pela sua dissociação, a concentração molar de água é aproximadamente igual a 56 mol L<sup>-1</sup>.

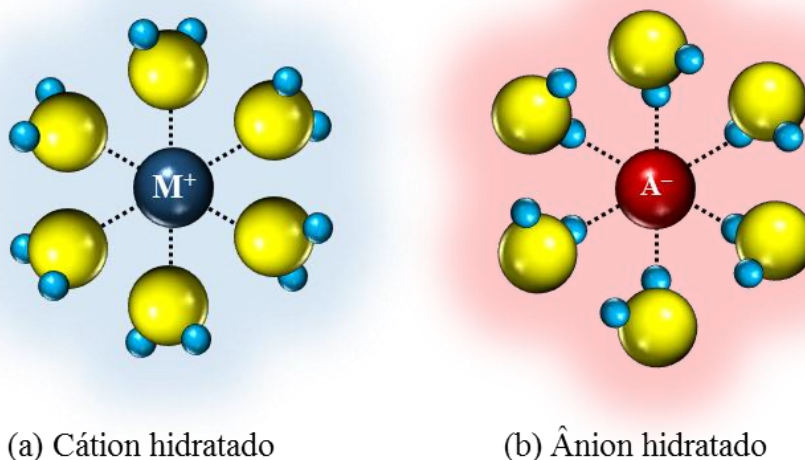
Como será apresentado em maiores detalhes no Capítulo VII, a acidez é medida pelo potencial hidrogeniônico (pH), que é expresso pelo logaritmo negativo da concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Como a concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> da água pura sob CPTP é igual a 1,0 × 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, o seu pH é igual a 7. Como qualquer solução em que as concentrações de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> se igualam, é considerada como neutra, a água pura sob CPTP é, portanto, neutra.

## 2 HIDRATAÇÃO DE ÍONS

Quando um íon é introduzido na água líquida pura, a estrutura da massa de água é perturbada. As moléculas de água próximas ao íon carregado torna-se ordenada e forma uma camada de hidratação. Se o íon for um cátion, as moléculas de água são orientadas de tal modo que a porção da molécula de água com carga parcial negativa (<sup>δ-</sup>O) é atraída pelo cátion enquanto que a porção da molécula de água com carga parcial positiva (<sup>δ+</sup>H) é repelida (Figura 30). Por outro lado, se o íon for um ânion, a porção da molécula de água com carga parcial positiva (<sup>δ+</sup>H) é atraída pelo ânion enquanto que a porção da molécula de água com carga parcial negativa (<sup>δ-</sup>O) é repelida (Figura 30). As moléculas de água que residem na região mais próxima de um íon ocupam a esfera de hidratação primária, também denominada a esfera de coordenação do íon. Nessa esfera existe uma forte atração entre as moléculas de água e o íon. Com poucas exceções (por exemplo, grandes

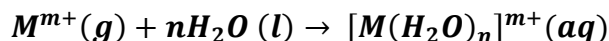


íons monovalentes), a influência do íon estende-se para além da esfera de hidratação primária. As moléculas de água que estão fora da esfera primária de hidratação e que são influenciadas pelo íon residem na esfera hidratação secundária. As moléculas de água na esfera secundária de hidratação encontram-se mal estruturadas e são consideravelmente mais móveis do que a água coordenada na esfera de hidratação primária. O efeito das esferas de hidratação primárias e secundárias é isolar o íon de tal modo que a carga iônica é dissipada e protegida contra outros íons em solução. Dessa forma, os íons do eletrólito na água interagem menos eletrostaticamente e se comportam mais idealmente (sem interações) do que quando em outros solventes.



**Figura 30.** Ilustração da esfera de hidratação primária de um cátion (a) e um ânion (b). Ambos os íons estão em coordenação octaédrica cercados por seis moléculas de água.

O grau em que a estrutura da massa de água é perturbada e em que as moléculas de água são ordenadas em esferas de hidratação é quantificada pela variação de entalpia de hidratação ( $\Delta H_b$ ) que ocorre quando um íon passa do estado gasoso para a fase aquosa:



onde M é o íon com uma carga  $m+$  e  $n$  é o número de moléculas de água de hidratação. A variação de entalpia de hidratação ( $\Delta H_b = H_{aq} - H_g$ ) é a entalpia de hidratação e está relacionada com a energia liberada com a perturbação da estrutura da massa de água e a formação de uma esfera de hidratação. Isso significa que a passagem de um íon do estado gasoso para o estado hidratado resulta em liberação de energia. A entalpia do metal no estado gasoso é maior do que no estado aquoso porque a formação de uma esfera de hidratação restringe o íon, reduzindo o seu potencial químico. Assim, quanto mais negativa for o valor de  $\Delta H_b$ , maior será a perturbação da massa de água e maior será o grau de hidratação do íon.

O valor da  $\Delta H_b$  varia conforme o tamanho e a valência do íon (Tabela 14). Por exemplo, para o grupo IA da tabela periódica, o tamanho dos íons alcalinos monovalentes aumentam na seguinte ordem:  $\text{Li}^+$  (90 pm) <  $\text{Na}^+$  (116 pm) <  $\text{K}^+$  (152 pm). Ao mesmo tempo, o valor de  $\Delta H_b$  aumenta na seguinte ordem:  $\text{Li}^+$  ( $-515 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) <  $\text{Na}^+$  ( $-405 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) <  $\text{K}^+$  ( $-321 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). O mesmo é válido para íons divalentes e trivalentes pertencentes ao mesmo grupo da tabela periódica. Isso indica que íons menores perturbam a massa de água do que íons grandes. Já a influência da carga do íon na formação da esfera de hidratação pode ser vista comparando os valores de  $\Delta H_b$  do  $\text{Li}^+$  ( $-515 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $-1922 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), e  $\text{Sc}^{3+}$  ( $-3960 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), que possuem aproximadamente o mesmo tamanho (90, 86 e 88 pm).

**Tabela 14.** Entalpia ( $\Delta H_b$ ) e entropia ( $\Delta S_b$ ) de hidratação de metais e ânions em função do tamanho e da carga do íon.

±1				±2				±3			
Íon	Raio	$\Delta H_b$	$\Delta S_b$	Íon	Raio	$\Delta H_b$	$\Delta S_b$	Íon	Raio	$\Delta H_b$	$\Delta S_b$
	pm	kJ mol <sup>-1</sup>	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		pm	kJ mol <sup>-1</sup>	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		pm	kJ mol <sup>-1</sup>	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$\text{H}^+$	-	-1091		$\text{Be}^{2+}$	59	-2487		$\text{Sc}^{3+}$	88	-3960	
$\text{Li}^+$	78	-558	12	$\text{Mg}^{2+}$	78	-2003	-138	$\text{Y}^{3+}$	104	-3620	
$\text{Na}^+$	98	-444	59	$\text{Ca}^{2+}$	106	-1657	-56	$\text{La}^{3+}$	117	-3283	
$\text{K}^+$	138	-361	101	$\text{Sr}^{2+}$	127	-1524	-10				
$\text{Rb}^+$	149	-305	122	$\text{Ba}^{2+}$	136	-1390	10				
$\text{Cs}^+$	165	-289	132	$\text{Ra}^{2+}$	162	-1259					
$\text{F}^-$	136	-505	-14	$\text{Zn}^{2+}$	88	-2044	-110	$\text{Al}^{3+}$	67	-4660	-322
$\text{Cl}^-$	181	-363	57	$\text{Cu}^{2+}$	91	-2100		$\text{Cr}^{3+}$	75	-4402	
$\text{I}^-$	216	-295	106	$\text{Ni}^{2+}$	83	-2106		$\text{Fe}^{3+}$	78	-4376	-300
$\text{NO}_3^-$	264	-328	147	$\text{Co}^{2+}$	88	-2054					
$\text{OH}^-$	119		-11	$\text{Fe}^{2+}$	92	-1920					
				$\text{Mn}^{2+}$	97	-1845					
				$\text{Cd}^{2+}$	109	-1806	-76				
				$\text{Pb}^{2+}$	133	-1480					
				$\text{SO}_4^{2-}$	290	-1145	19				

**Fonte:** Dados compilados de Essington (2003); Martins; Silva; Andrade (2010); Richens (1997); Shannon (1976); Silva; Martins; Andrade (2004).

A entropia de hidratação ( $\Delta S_b$ ) indica o grau de desordem que ocorre em uma solução quando um íon passa do estado gasoso para a fase aquosa. Os valores  $\Delta S_b$  trazem informações adicionais sobre o impacto dos íons sobre a natureza da água. Valores positivos de  $\Delta S_b$ , tais como os observados para os íons grandes e monovalentes (por exemplo:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ), indicam que a hidratação do íon promove o rompimento da estrutura de grandes quantidades de massa de água (menor ordenação). Valores negativos de  $\Delta S_b$ , como para os cátions di- e trivalentes, indicam que a hidratação do íon

promove a ordenação através da formação de esferas de hidratação. Quanto mais negativo o valor  $\Delta S_h$ , mais ordenadas se tornam as moléculas das águas de hidratação.

A natureza das esferas de hidratação, como o número de moléculas de água na esfera, a resistência ao deslocamento e o tempo de residência das moléculas de água na esfera de hidratação, é influenciada por vários fatores. A valência e o raio iônico do eletrólito são as características que mais afetam as esferas de hidratação. Quanto mais concentrada a carga do íon (combinação de alta valência e pequeno tamanho), maior será a força de atração entre o íon e as moléculas de águas de hidratação. Um terceiro fator importante é a concentração de eletrólitos na solução. Um aumento na concentração do íon reduz o potencial químico da massa de água, resultando em águas de hidratação que são puxadas para trás na massa de água.

A condutividade, a mobilidade e a difusão são medidas do movimento de íons em uma solução. Quando um íon se move através de uma solução ele tende a levar junto com ele a primeira e a segunda esfera de solvatação. O número de moléculas de água de solvatação que ele consegue carregar em condições estáticas tendem a ser muito maior do que os obtidos a partir de propriedades dinâmicas (Tabela 15).

O tempo de residência médio das moléculas de água na esfera de coordenação, ou seja, a taxa de substituição das moléculas de água a partir da esfera de coordenação primária de cátions apresenta uma grande variabilidade. Os tempos médios de residência variam entre  $\tau = 10^7$  a  $10^{-10}$  seg (17 ordens de magnitude) (ESSINGTON, 2003). Correspondentemente às constantes de velocidade de troca de primeira ordem variam de  $k = 10^{10}$  a  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  ( $k = \tau^{-1}$ ). Cátions metálicos são classificados em quatro classes com base nas suas taxas de substituição de moléculas de água na esfera de hidratação.

**Tabela 15.** Número de hidratação e provável raio hidratado de alguns cátions.

Íon	Provável espécie hidratada	R <sub>ion</sub> (pm)	Z <sup>2</sup> /r	Número de hidratação			Raio hidratado (pm)
				Transporte	Mobilidade	Difusão	
Li <sup>+</sup>	[Li(H <sub>2</sub> O) <sub>4-6</sub> ] <sup>+</sup>	76	0.0132	13-22	3-21	5	380
Na <sup>+</sup>	[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	102	0.0098	7-13	2-10	3	358
K <sup>+</sup>	[K(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	138	0.0072				330
Cs <sup>+</sup>	[Cs(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	167	0.0060	4		1	328
Mg <sup>2+</sup>	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	72	0.0556	12-14	10-13	9	430
Ca <sup>2+</sup>	[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	100	0.0400	8-12	7-11	9	410
Al <sup>3+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	53.5	0.1682			13	
Fe <sup>3+</sup>	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	64.5	0.1395				

**Fonte:** Dados compilados de Essington (2003); Richens (1997); Shannon (1976).

Para os metais de Classe I, a troca de água na esfera de hidratação primária é muito rápida ( $\tau = 10^{-8}$  a  $10^{-10}$  seg) (ESSINGTON, 2003). Metais nesta classe incluem os metais alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ ), os metais alcalino-terrosos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ) e os íons bivalentes de Cr, Cu, Cd e Hg. Os números de coordenação primários para os metais alcalinos variam de 4 a 6. O tempo de permanência e o número total de hidratação para os íons monovalentes (águas primárias e secundárias de hidratação) aumentam com a diminuição do tamanho do íon. Os íons bivalentes da Classe I são coordenados por seis moléculas de água:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

O tempo de residência para as águas de hidratação de metais Classe II variam de  $10^{-4}$  a  $10^{-8}$  seg (ESSINGTON, 2003). O  $\text{Mg}^{2+}$ , íons trivalentes de lantanídeos, e os íons de metais de transição da primeira linha da tabela periódica ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) são os metais de Classe II e são coordenados por seis moléculas de água. A maior densidade de carga de  $\text{Zn}^{2+}$  em relação ao  $\text{Ni}^{2+}$  é responsável pelo maior número de águas primárias e secundárias de hidratação para o  $\text{Zn}^{2+}$ . O tempo de residência médio de água coordenada para metais da Classe III, como o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  e  $\text{V}^{2+}$ , varia de 10 a  $10^{-4}$  seg (ESSINGTON, 2003). Já as águas primárias de hidratação de metais Classe IV, tais como  $\text{Cr}^{3+}$ , são extremamente difíceis de serem deslocadas, com tempos de permanência que variam de 1 segundo a cerca de 10 dias. Os metais das Classes III e IV são coordenados predominantemente por seis moléculas de água.

A hidratação de ânions também ocorre, mas é consideravelmente menos significativa do que a hidratação coordenada dos cátions. Como discutido anteriormente, a introdução de ânions numa solução tende a resultar num aumento líquido na desordem. Por isso o tempo médio de residência da água de hidratação é muito baixo. Por exemplo, na espécie  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  é inferior a 10 pico seg ( $10^{-11}$  seg), indicando que o  $\text{Cl}^-$  tem praticamente nenhum efeito sobre o movimento das moléculas de água.

### 3 HIDRÓLISE DE CÁTIOS

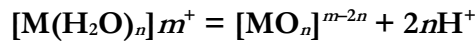
Como foi visto anteriormente, todos os íons sofrem algum grau de hidratação. O calor liberado quando a forma gasosa de um íon é imerso em água (valores de  $\Delta H_i$ ) indica a intensidade e o grau de hidratação. A maioria dos cátions metálicos formam ligações com o oxigênio. Em solução aquosa, a interação de metal-oxigênio induz um forte efeito polarizador nas águas de hidratação, que pode dividir ou decompor uma molécula de água, para formar uma nova espécie iônica de metal (um hidróxido ou um óxido) e prótons. Este processo é denominado hidrólise. A hidrólise é um processo que pode ter impacto significativo na química de um metal em um ambiente aquoso. Em essência, a hidrólise química muda a forma de um metal, impactando na sua

reatividade com outras espécies solúveis em água, nas suas características de adsorção e de troca, e na solubilidade mineral.

De acordo com Essington (2003), a hidratação de cátions e o comportamento de hidrólise numa solução aquosa pode ser classificada em três categorias, dependendo da carga do íon ( $Z$ ) e do raio ( $r$ ) (Tabela 16). O potencial iônico (PI) de um íon é definido pela relação  $Z/r$ . Cátions com valores IP pequenos ( $<0,03$ ) tendem a permanecer hidratados e não são hidrolisados durante todo o intervalo de pH normal das soluções de solo. Os íons com valores moderados a elevados de PI ( $0,03 < PI < 0,1$ ) tendem a polarizar fortemente a água de solvatação e promover hidrólise:



onde M é um cátion metálico com carga  $M^+$ . Este tipo de comportamento de hidrólise é comum para  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Já os íons com valores de PI elevados ( $>0,1$ ) promovem a dissociação completa de moléculas de água de hidratação, resultando na formação de oxiânions estáveis. Por isso, os metais que possuem alto PI não existem na forma de cátions em soluções aquosas.



O grau de hidrólise é também dependente do pH. Em soluções ácidas, a atividade protônica ( $\text{H}^+$ ) é alta e a dissociação de um próton a partir de uma água de hidratação (essencialmente para colocar mais prótons em solução) não é favorecida. Em soluções alcalinas, a atividade de prótons é baixa e, portanto, a hidrólise ou da dissociação de prótons a partir de águas de hidratação, é favorecida. O grau de hidrólise é descrito por uma constante de equilíbrio. Considerando a hidrólise do  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ :



A constante de equilíbrio dessa reação a 25°C e 0,101 MPa é:

$$K_a = \frac{(\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+})(\text{H}^+)}{(\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+})} = 10^{-5,00}$$

e  $K_a$  é chamado de constante de dissociação do ácido. O valor negativo do  $K_a$  ( $-\log K_a$ ) pode ser convertido para  $\text{p}K_a$  ( $\text{p}$  significa  $-\log$ ). Para esta reação, o  $\text{p}K_a$  é 5,00. A força de todos os ácidos de Brønsted-Lowry (compostos que doam prótons para soluções) pode ser descrito pelos seus valores de  $\text{p}K_a$ : quanto menor for este valor, mais forte é o ácido.

**Tabela 16.** Potenciais iônicos (Z/r) de cátions metálicos e seus graus de hidratação ou hidrólise em soluções aquosas.

Íon	R <sub>íon</sub> (pm) <sup>a</sup>	Z/r	Provável espécie hidratada	Íon	R <sub>íon</sub> (pm) <sup>a</sup>	Z/r	Provável espécie hidratada
IP<0,04 = íons que existem em solução principalmente na forma hidratada							
Li <sup>+</sup>	76	0.0132	[Li(H <sub>2</sub> O) <sub>4-6</sub> ] <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	65	0.0308	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup>	102	0.0098	[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	69	0.0290	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
K <sup>+</sup>	138	0.0072	[K(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	72	0.0278	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Tl <sup>+</sup>	150	0.0067	[Tl(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	73	0.0274	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Rb <sup>+</sup>	152	0.0066	[Rb(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	74	0.0270	[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Cs <sup>+</sup>	167	0.0060	[Cs(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	78	0.0256	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
				Cr <sup>2+</sup>	80	0.0250	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
				Mn <sup>2+</sup>	83	0.0241	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
				Ti <sup>2+</sup>	86	0.0233	[Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
				Cd <sup>2+</sup>	95	0.0211	[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
				Ca <sup>2+</sup>	100	0.0200	[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
				Sr <sup>2+</sup>	118	0.0169	[Sr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
				Pb <sup>2+</sup>	119	0.0168	[Pb(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
0,04<IP<0,10 = íons que existem em solução na forma hidrolisada							
Al <sup>3+</sup>	53.5	0.0561	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6-n</sub> ] <sup>3-n</sup>				
Fe <sup>3+</sup>	64.5	0.0465	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6-n</sub> ] <sup>3-n</sup>				
IP>0,10 = íons que existem em solução na forma de oxianions e hidroxianions							
B <sup>3+</sup>	27	0.1111	B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Cr <sup>6+</sup>	44	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1364
Si <sup>4+</sup>	30	0.1333	Si(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Mn <sup>6+</sup>	25.5	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.2353
C <sup>4+</sup>	16	0.2500	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	As <sup>5+</sup>	46	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.1087
N <sup>5+</sup>	13	0.3846	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Se <sup>6+</sup>	42	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1429
S <sup>6+</sup>	29	0.2069	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mo <sup>6+</sup>	59	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1017
Cl <sup>7+</sup>	27	0.2593	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	P <sup>5+</sup>	38	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.1316

**Fonte:** Dados compilados de Essington (2003); Shannon (1976).

Se reorganizarmos a equação anterior e simplificarmos a notação para as espécies de Al removendo as águas de hidratação, temos:

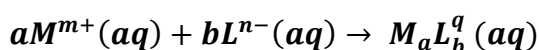
$$\frac{K_a}{(H^+)} = \frac{(AlOH^{2+})}{(Al^{3+})}$$

$$pK_a - pH = \log(Al^{3+}) - \log(AlOH^{2+})$$

Com base nas equações acima, temos que: (i) quando o  $\text{pH} > \text{p}K_a$  [ $(\text{H}^+) < K_a$ ], o produto da deprotonação ( $\text{AlOH}^{2+}$ ) é a espécie dominante em solução; (ii) quando o  $\text{pH} < \text{p}K_a$  [ $(\text{H}^+) > K_a$ ], a espécie hidratada livre ( $\text{Al}^{3+}$ ) é a espécie dominante em solução; e (iii) quando o  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , o produto da deprotonação e a espécie livre hidratada tem atividades iguais em solução.

#### 4 ÍONS COMPLEXOS E PARES IÔNICOS

Interações curtas (<500 pm) entre os íons ou moléculas que ocorrem em soluções de solo podem levar a formação de íons complexos e pares iônicos. A reação geral de formação de pares iônicos é descrita da seguinte forma:

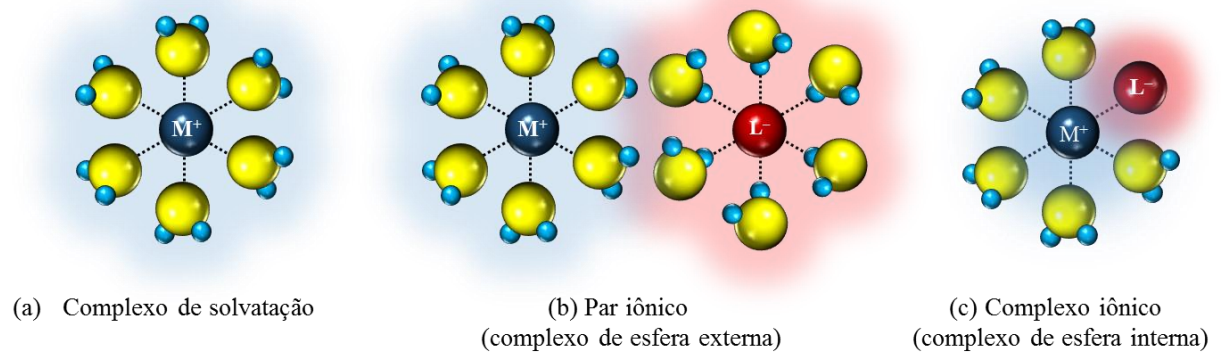


onde  $M^{m+}$  é o íon metálico livre com carga  $m+$ ,  $L^{n-}$  é o íon ligante livre (ou molécula) com carga  $n-$ , e  $M_aL_b^q$  ( $q = am - bn$ ) é o complexo solúvel ou par iônico. Um íon ou molécula ligante é uma espécie que pode residir na esfera de coordenação de um cátion metálico central. Um ligante pode ser uma espécie carregada (íon) ou uma molécula neutra. Por exemplo, um ácido (fraco) não dissociado, tal como  $\text{HF}^0$ , é um exemplo de um par iônico, onde  $\text{H}^+$  é o cátion metálico e  $\text{F}^-$  é o ligante. Cátions hidratados também são exemplos de complexos solúveis. Por exemplo, o metal  $\text{Al}^{3+}$  em solução encontra-se rodeado por seis moléculas de água de hidratação; cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  é um ligante porque ocupa uma posição na esfera de coordenação do  $\text{Al}^{3+}$ .

Existem três tipos básicos de complexos solúveis. Um complexo de solvatação (Figura 31a) é o íon metálico e sua esfera de hidratação primária [ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ], onde as moléculas neutras de  $\text{H}_2\text{O}$  é o ligante. Um complexo iônico (Figura 31c) é uma espécie solúvel em que o íon metálico e o ligante (outro diferente da  $\text{H}_2\text{O}$ ) estão diretamente ligados, sem moléculas de água entre o metal e o ligante, ou seja, o ligante substituiu uma água de hidratação. Este tipo de complexo é também denominado um complexo de esfera interna. Um par iônico (Figura 31b) é uma espécie solúvel em que o íon metálico e o ligante estão ligados fora da esfera de hidratação; o ligante não desloca moléculas de água da esfera de hidratação primária. Este tipo de complexo é chamado de complexo de esfera-externa.

Quando os íons e as moléculas reagem para formar complexos solúveis, eles perdem as suas identidades separadas. Por exemplo, o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$  reagem em solução para formar o par iônico  $\text{CaMoO}_4^0$ . Todas as três espécies irão existir em solução, cada uma exibindo um comportamento químico e ambiental único. Uma solução típica de solo podem conter

concentrações significativas de H, Li, NH<sub>4</sub>, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, OH, F, SiO<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub> e Cl. Estas substâncias podem estar presentes na forma de metal livre ou espécies catiônicas: H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>; ou na forma de espécies ligantes livres (excluindo ligantes orgânicos e H<sub>2</sub>O): CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup>. Assumindo que cada metal forma apenas um complexo com cada ligante, uma solução típica do solo poderia conter mais de 100 complexos solúveis e espécies livres. Além disso, ambos os complexos de esfera interna e externa podem existir para um determinado par metal-ligante, com um tipo predominante.



**Figura 31.** Exemplos de complexos solúveis.



# Capítulo VII

---

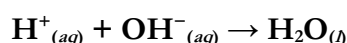
## Conceitos ácido-base

Uma reação ácido-base é uma reação química que ocorre entre um ácido e uma base. Existem diversos conceitos originados de definições alternativas para os mecanismos de reação envolvidos nas reações e suas aplicações. Para a Ciência do Solo é importante compreendermos as três teorias ácido-base mais recentes de (i) Arrhenius, (ii) Brønsted-Lowry e (iii) Lewis.

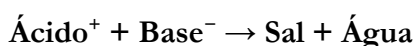
### 1 ÁCIDO-BASE DE ARRHENIUS

Em 1884, o químico sueco Svante Arrhenius<sup>1</sup> definiu que as “substâncias ácidas são aquelas que em solução aquosa dissociam-se em íons hidrogênios (H<sup>+</sup>)” e que as “substâncias básicas são aquelas que em solução aquosa dissociam-se em íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>)”. Essa definição é um conceito ácido-base simplificado.

A tradicional definição aquosa de ácido-base do conceito de Arrhenius se descreve como a formação de água a partir de íons hidrogênio e hidróxido, assim como a formação de íons hidrogênio e hidróxido decorrentes da dissociação de um ácido e uma base em solução aquosa:



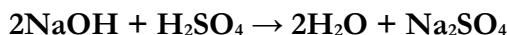
É importante ressaltar que atualmente, o uso de H<sup>+</sup> é considerado como uma abreviatura de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, uma vez que se conhece que o próton isolado H<sup>+</sup> não existe como espécie livre em solução aquosa. Baseado nas reações ácido-base de Arrhenius, a partir da reação entre um ácido e uma base forma-se um sal e água, ou seja, é uma reação de neutralização.



---

<sup>1</sup> Svante August Arrhenius nasceu em Vik, Suécia, em 19 de fevereiro de 1859 e faleceu em Estocolmo, Suécia, em 2 de outubro de 1927. Foi um químico sueco que recebeu o Nobel de Química de 1903 em reconhecimento dos serviços extraordinários concedidos ao avanço da Química pela sua teoria eletrolítica da dissociação.

Os íons positivos provenientes de uma base forma um sal com os íons negativos provenientes de um ácido. Por exemplo, dois moles da base hidróxido de sódio (NaOH) podem combinar-se com um mol de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para formar dois moles de água e um mol de sulfato de sódio.



Para compreendermos a dinâmica da química da acidez do solo, a definição do conceito ácido-base simplificado de Arrhenius é a mais adequada. Acidez indica a atividade de íons H<sup>+</sup> em uma solução ou suspensão qualquer. A unidade básica de medida da acidez é o **potencial hidrogeniônico** ou **potencial de hidrogênio** (pH), que é o logaritmo inverso da atividade de H<sup>+</sup> na solução:

$$\text{pH} = -\log_{10}[a_{\text{H}^+}]$$

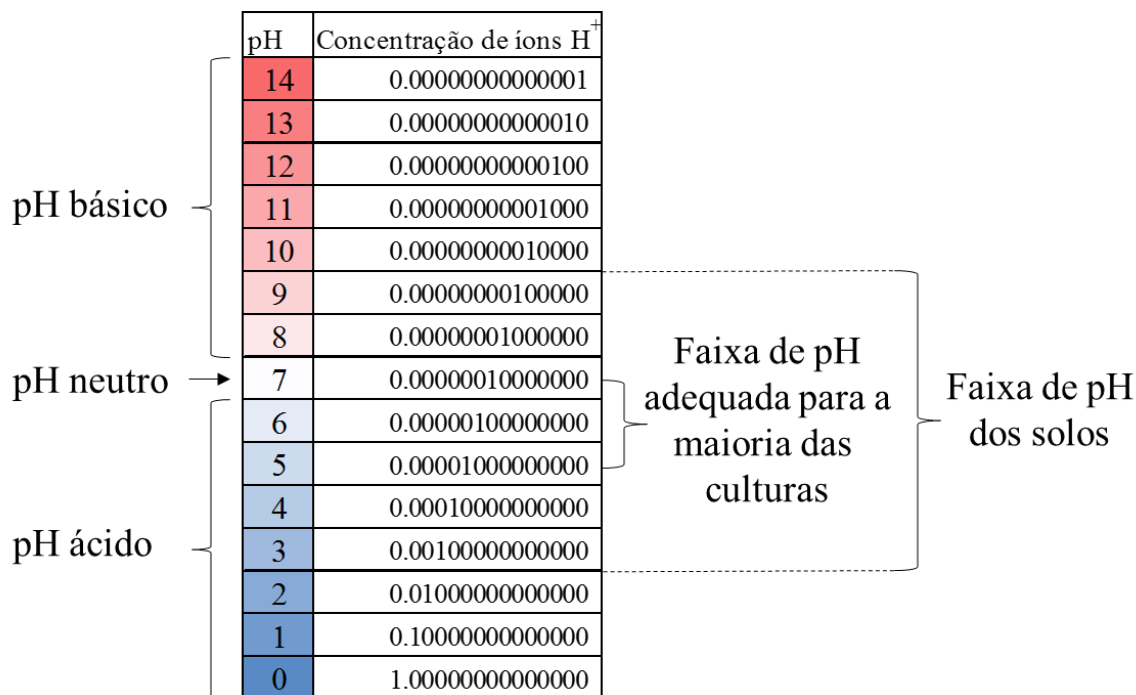
onde  $a_{\text{H}^+}$  representa a atividade de H<sup>+</sup> em mol dm<sup>-3</sup>. Em soluções diluídas (abaixo de 0,1 mol dm<sup>-3</sup>), os valores da atividade se aproximam dos valores da concentração, permitindo que a equação anterior seja escrita como abaixo:

$$\text{pH} = \log_{10}\left(\frac{1}{[\text{H}^+]}\right)$$

O termo pH foi introduzido, em 1909, pelo bioquímico dinamarquês Sørensen<sup>2</sup>. O valor de pH indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução ou suspensão qualquer. A escala de pH varia de zero a 14 (Figura 32). O pH 7,0 indica a neutralidade, onde a concentração de H<sup>+</sup> é igual a concentração de OH<sup>-</sup>. Soluções com pH menor que 7,0 são consideradas ácidas ([H<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>]). Já o pH maior que 7,0 indica soluções básicas ([H<sup>+</sup>] < [OH<sup>-</sup>]). Como o pH é expresso em escala logarítmica, para cada variação na unidade do pH, a concentração de íons H<sup>+</sup> varia 10 vezes (Figura 32). Isso demonstra que uma pequena diferença de pH pode ser bastante significativa.

---

<sup>2</sup> Søren Peter Lauritz Sørensen (Havrebjerg, 9 de janeiro de 1868 — 12 de fevereiro de 1939) foi um químico dinamarquês. Em 1900, Sørensen foi convidado a dirigir o Laboratório Carlsberg, associado à cerveja Carlsberg, em Copenhagen, onde começou a realizar diversas experiências bioquímicas relacionadas com aminoácidos, proteínas e enzimas para facilitar seus trabalhos no controle de qualidade de cervejas. Essas experiências o levaram a descobrir a medição do pH.



**Figura 32.** Escala de pH, concentração de H<sup>+</sup>, e faixa de pH dos solos.

Os solos apresentam amplitude de valor de pH em água entre 3,0 e 9,0 (Figura 32), embora os valores mais comumente observados ocorram numa faixa intermediária (4,5–7,5). Mais da metade dos solos do Rio Grande do Sul são ácidos, com pH em água na faixa de 5,0 a 6,0. Contudo, a acidez do solo não é composta somente pelos H<sup>+</sup> presentes na fase líquida do solo, pois parte deles está adsorvido às cargas elétricas dos colóides da fase sólida. Assim, a acidez dos solos é dividida em dois tipos: **acidez ativa** (na solução do solo) e **acidez potencial** (hidrogênio e alumínio adsorvido na fase sólida do solo). A distribuição quantitativa dos íons H<sup>+</sup> nessas duas formas segue o mesmo princípio dos elementos nutrientes – Princípio de Le Chatelier<sup>3</sup>: “*Se for imposta uma alteração de concentrações a um sistema químico em equilíbrio, a composição do sistema deslocar-se-á no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeita*”. Ou seja, há uma pequena quantidade de H<sup>+</sup> na solução e, quando estes são consumidos, a fase sólida os repõe, manifestando o poder tampão do solo.

Na Ciência do Solo, os principais cátions presentes no solo são agrupados em cátions básicos (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>) e cátions ácidos (H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>). Como pode-se suspeitar, um solo com alta concentração de cátions ácidos terá um pH ácido. Por outro lado, um solo rico em cátions básicos terá um pH mais elevado. Por isso, dois parâmetros são frequentemente utilizados para

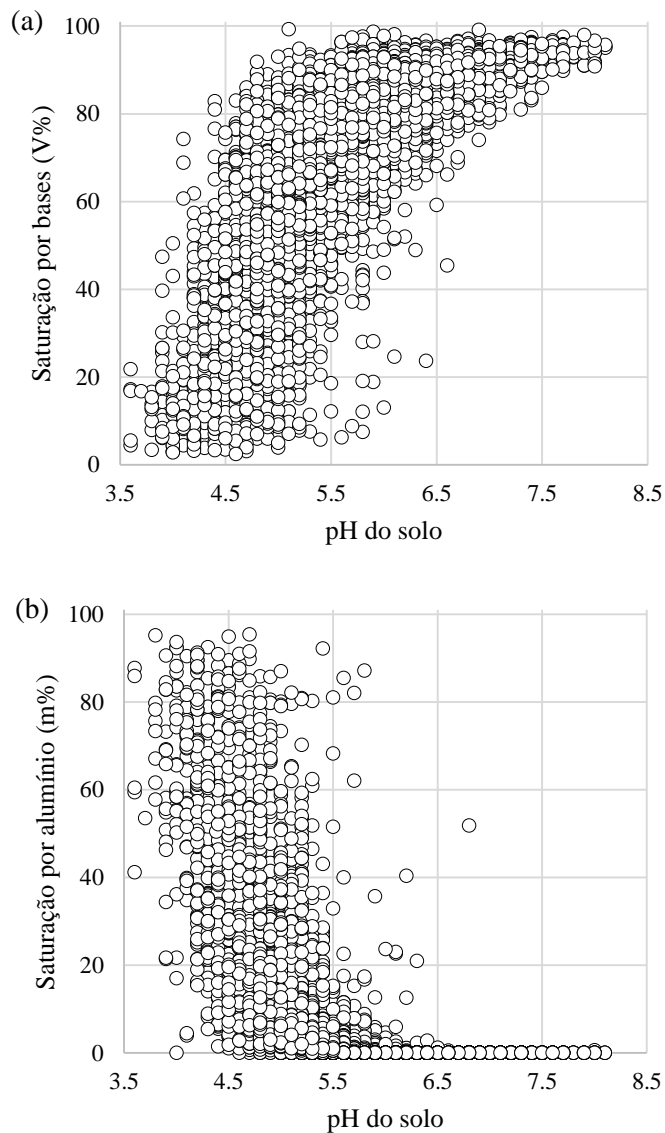
<sup>3</sup> Henri Louis Le Chatelier (Paris, 8 de outubro de 1850 — Miribel-les-Échelles, 17 de junho de 1936) foi um químico e metalurgista francês que contribuiu significativamente para o desenvolvimento da termodinâmica. É conhecido pela descoberta da lei do equilíbrio químico (1888).

avaliar a fertilidade do solo baseado na sua proporção de cátions básicos e ácidos – a **saturação por bases** (V%) e a **saturação por alumínio** (m%). A saturação por bases é obtida pela fórmula:

$$V(\%) = \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+)}{(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + Al^{3+} + H^+)} \times 100$$

enquanto que a saturação por alumínio é obtida pela fórmula:

$$m(\%) = \frac{(Al^{3+})}{(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + Al^{3+})} \times 100$$

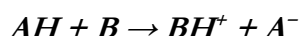


**Figura 33.** Relação entre o pH do solo e a saturação por bases (a) e a saturação por alumínio de 38.690 amostras de solo analisadas no Laboratório de Análise de Solo da URI-FW entre os anos de 2008 e 2015.

A saturação por bases e a saturação por alumínio têm estreita relação com o pH do solo. Como pode ser visto na Figura 33a, solos com pH 5,5 apresentam V% próximo de 65%; solos com pH 6,0 apresentam V% próximo de 80%; e solos com pH 6,5 apresentam V% próximo de 85%. É baseado nessa relação pH vs. V% que é feita a recomendação de calagem para o estado de São Paulo. Como pode ser visto ainda na Figura 33b, solos com pH superior a 5,5 apresentam saturação por Al inferior a 10%, valor em que a toxidez por Al para as plantas é considerado baixa. Por isso a CQFS-RS/SC (2004) considera como critérios de tomada de decisão da necessidade de calagem o pH menor que 5,5 e a saturação por Al maior que 10%.

## 2 ÁCIDO-BASE DE BRØNSTED-LOWRY

A definição de ácido-base de Brønsted-Lowry foi formulada independentemente por Johannes Nicolaus Brønsted e Martin Lowry<sup>4</sup>, em 1923. Essa definição se baseia na ideia da protonação das bases através da desprotonação dos ácidos, ou seja, a capacidade dos ácidos de "doar" íons hidrogênio (H<sup>+</sup>) às bases, que por sua vez, os "aceitam". Dessa forma, ácido-base de Brønsted-Lowry é definido como a capacidade de perder ou doar prótons. É importante ressaltar que isso não se refere à eliminação de um próton do núcleo de um átomo, o que requereria níveis de energia não alcançáveis através da simples dissociação dos ácidos, mas refere-se a eliminação de um íon hidrogênio (H<sup>+</sup>). A eliminação de um próton (íon hidrogênio) de um ácido produz sua base conjugada, que é o ácido com um íon hidrogênio eliminado, e a recepção de um próton por uma base produz seu ácido conjugado, que é a base com um íon hidrogênio adicionado. A fórmula geral para as reações ácido-base de acordo com a definição de Brønsted-Lowry é:

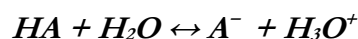


onde AH representa o ácido, B representa a base, e BH<sup>+</sup> representa o ácido conjugado de B e A<sup>-</sup> representa a base conjugada de AH.

Dado um ácido fraco HA, sua dissolução em água está sujeito a um equilíbrio:

---

<sup>4</sup> Thomas Martin Lowry nasceu em Bradford, West Yorkshire, na Inglaterra, em 26 de Outubro de 1874 e faleceu em 2 de Novembro de 1936. Foi um físico-químico britânico que se notabilizou principalmente por haver formulado independentemente, porém simultaneamente, com o colega físico-químico dinamarquês Johannes Nicolaus Brønsted (físico-químico dinamarquês) uma nova teoria ácido-base com fundamento em doação/recepção protônica, teoria que veio a receber o nome conjugado de Teoria ácido-base de Brønsted-Lowry. Lowry estudou Química sob a direção de Henry Armstrong e tornou-se seu assistente em 1896. Brønsted realizou também expressivas contribuições na termodinâmica, notadamente na termoquímica, porém, formular a teoria ácido-base protônica que leva também o seu nome é que efetivamente o imortalizou na comunidade científica.



A constante de acidez ou constante de dissociação ácida ( $pK_a$ ) de HA/ $A^-$  é definida por:

$$pK_a = -\log \left[ \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} \right]$$

onde [HA] indica a concentração molar do ácido HA numa solução aquosa.

Ácidos e bases de Brønsted-Lowry são caracterizados por sua força. Ácidos fortes são os que têm valores de constante de dissociação ( $pK_a$ ) negativos e dissociarão as moléculas de água de solvatação completamente. O ácido clorídrico (HCl) é um ácido forte, porque tem um valor negativo de  $pK_a$  e está completamente dissociado em solução aquosa (Tabela 17).

**Tabela 17.** Constantes de dissociação (valores de  $pK_a - 25^\circ\text{C}$ ) para alguns ácidos orgânicos e inorgânicos encontrados em solos.

Reação ácida	$pK_a$		
<i>Ácidos inorgânicos fortes</i>			
$HCl^0 \rightarrow H^+ + Cl^-$	-3,00		
$H_2SO_4^0 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$	-3,00		
$HNO_3^0 \rightarrow H^+ + NO_3^-$	-1,00		
<i>Ácidos inorgânicos fracos</i>			
$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	2,00		
$H_3PO_4^0 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	2,15		
$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	7,20		
$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	12,35		
$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$	6,35		
$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	10,33		
$H_4SiO_4^0 \rightarrow H^+ + H_3SiO_4^-$	9,86		
<i>Ácidos orgânicos</i>			
	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$
Fórmico	3,75		
Acético	4,76		
Oxálico	1,25	4,27	
Tartárico	3,04	4,37	
Cítrico	3,13	4,76	6,40

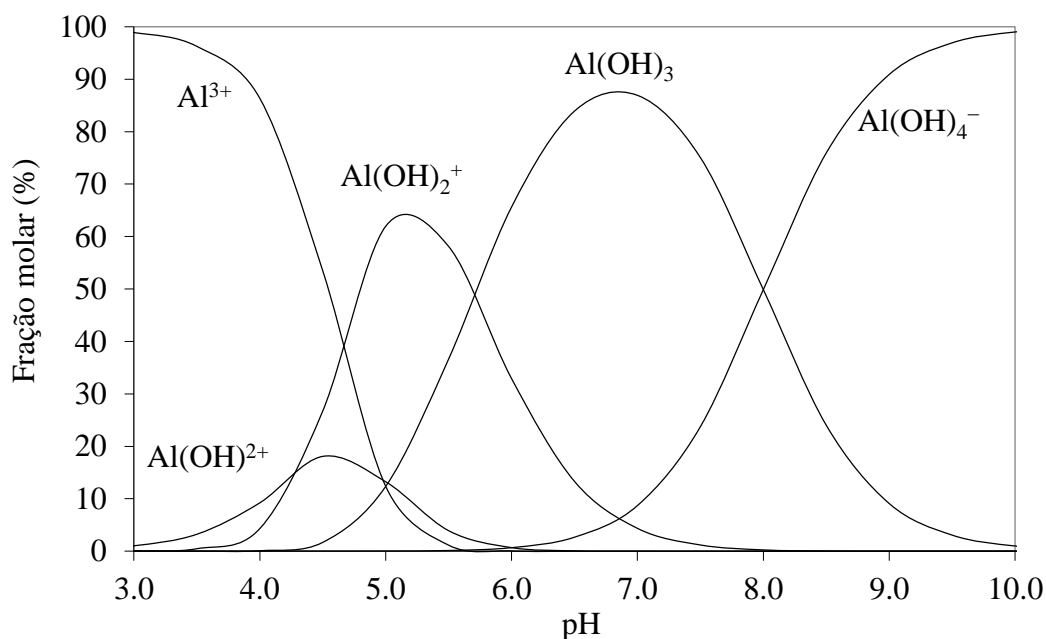
**Fonte:** Dados compilados de Essington (2003); IUPAC (2009).

$HCl^0$  não existe em solução, somente  $H^+$  e  $Cl^-$ . Ácidos fracos são aqueles que apresentam valores de  $pK_a$  entre 0 e 14. Quanto maior o  $pK_a$ , mais fraco é o ácido. Quanto menor o  $pK_a$ , mais forte é o ácido. Ácido fluorídrico (HF) é um ácido fraco com um  $pK_a$  de 3,45. Em valores de pH

menores que 3,45, a espécie  $\text{HF}^0$  predomina em relação ao  $\text{F}^-$ . Já em valores de pH maiores que 3,45, o  $\text{HF}^0$  se dissocia e a espécie  $\text{F}^-$  predomina.

Vários ácidos possuem a habilidade de doar mais do que um próton para a solução. Esses ácidos são chamados de polipróticos. O  $\text{Al}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  são ácidos polipróticos. Para alguns ácidos polipróticos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), a deprotonação inicial é uma reação ácida forte. Os ânions da base conjugada resultante ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSeO}_4^-$  e  $\text{HCrO}_4^-$ ) são ácidos fracos e deprotonam para formar oxianions divalentes que predominam em soluções ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  para pH maior que 6,5). As formas de Al na solução do solo pode ser estimada utilizando-se os valores das suas constantes de dissociação e plotados em um gráfico chamado diagrama de distribuição que mostra a especiação do metal como função do pH a 25°C (Figura 34).

Ácidos orgânicos fracos são onipresentes na solução de solo, apresentando concentração que variam de menos de  $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$  até mais de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os valores de  $\text{p}K_a$  de alguns ácidos orgânicos de baixo peso molecular já identificados em soluções do solo são apresentados na Tabela 17. Assim como os ácidos inorgânicos, os ácidos orgânicos têm a capacidade de doar (ou consumir) de um até vários prótons da solução do solo, dependendo do composto e do pH da solução. Os ácidos fórmico e acético são monopróticos, onde cada molécula contém um grupo carboxílico. Os ácidos oxálico e succínico são exemplos de ácidos dipróticos, onde cada molécula contém dois grupos carboxílicos. O ácido cítrico é um exemplo de um ácido triprótico.

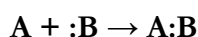


**Figura 34.** Diagrama de distribuição das espécies de Al na solução do solo em função da variação do pH.

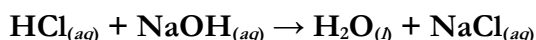
### 3 ÁCIDO-BASE DE LEWIS

A teoria criada pelo químico americano Gilbert Newton Lewis<sup>5</sup> (1875-1946) introduz um conceito novo mais abrangente, mas não invalida a teoria de Brønsted-Lowry, pois todo ácido de Lewis é um ácido de Brønsted-Lowry e, conseqüentemente, toda base de Lewis é uma base de Brønsted-Lowry. Sua teoria foi criada em 1916, mas aceita somente em 1923.

Ao invés de definir as reações ácido-base em termos de prótons ou de outras substâncias relacionadas, a proposta de Lewis define uma base (conhecida como base de Lewis) ao composto que pode doar um par de elétrons, e um ácido (um ácido de Lewis) como um composto que pode receber este par de elétrons. Esse conceito considera a seguinte reação geral:



onde A é o ácido de Lewis, :B é a base de Lewis, e A:B é o complexo ácido-base. Como exemplo prático, consideremos a clássica reação aquosa ácido-base:



Pela definição de Lewis, esta reação não é considerada como a formação de um sal e água ou a transferência de H<sup>+</sup> do HCl ao OH<sup>-</sup>. Pela definição de Lewis, o ácido é o próprio íon H<sup>+</sup>, e a base o íon OH<sup>-</sup> que tem um par eletrônico não compartilhado. Dessa forma, a reação ácido-base de acordo com a definição de Lewis é a doação do par eletrônico do íon OH<sup>-</sup> ao íon H<sup>+</sup>, formando uma ligação covalente entre H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, que produz água (H<sub>2</sub>O).

A vantagem da definição de Lewis sobre a de Brønsted-Lowry é que podemos identificar substâncias como ácidos ou bases mesmo quando não há transferência de prótons. Por outro lado, na definição de Brønsted-Lowry o papel do próton é essencial, porque a definição de um ácido ou uma base depende do envolvimento de prótons.

---

<sup>5</sup> Gilbert Newton Lewis nasceu em Weymouth, estado de Massachusetts, EUA, em 23 de outubro de 1875, e faleceu em Berkeley, estado da Califórnia, EUA, 23 de março de 1946. Foi um físico-químico americano conhecido pela descoberta de uma ligação covalente e o seu conceito de pares de elétrons. Suas estruturas de pontos de Lewis e outras contribuições para a teoria de ligação de valência moldaram modernas teorias da ligação química. Embora foi indicado 35 vezes, nunca ganhou o Prêmio Nobel de Química. Em 23 de março de 1946, foi encontrado morto em seu laboratório em Berkeley, onde tinha vindo a trabalhar com o cianeto de hidrogênio; muitos postularam que a causa de sua morte foi suicídio.



O conceito de ácido-base de Lewis é muito importante para compreendermos as reações de oxirredução em solos alagados a dinâmica de sorção e dessorção de nutrientes pelos grupos funcionais de superfície orgânicos e inorgânicos do solo, que será abordada no próximo capítulo.

# Capítulo VIII

---

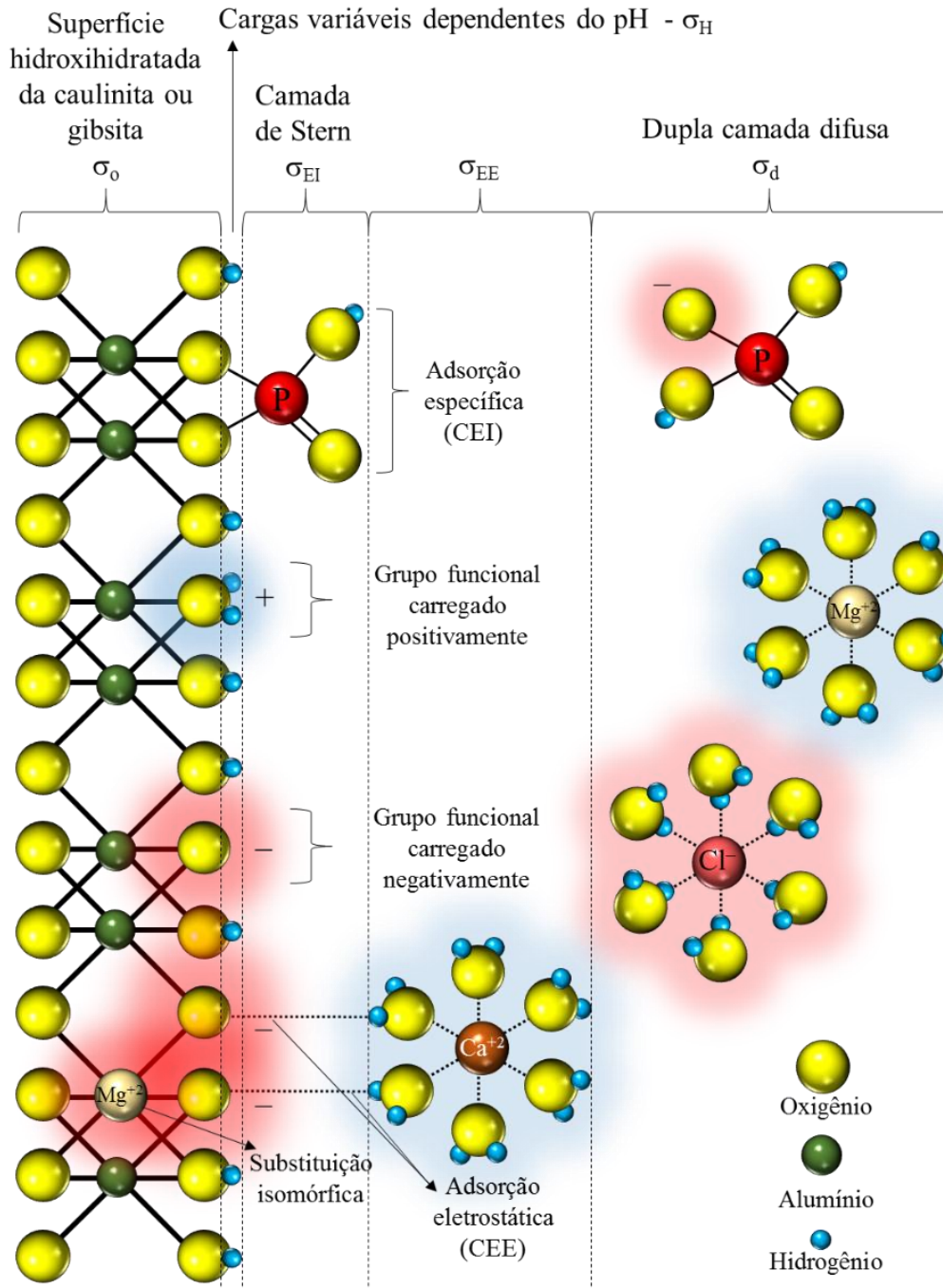
## Grupos funcionais de superfície

Nesse capítulo, as cargas elétricas do solo serão discutidas utilizando o modelo de Garrison Sposito (SPOSITO, 2008), onde a carga total de uma partícula de solo ( $\sigma_T$ ) é representada pelo somatório das cargas elétricas permanentes ( $\sigma_o$ ), das cargas variáveis dependentes do pH ( $\sigma_H$ ), das cargas originadas pela formação dos complexos de adsorção de esfera interna ( $\sigma_{EI}$ ), e das cargas originadas pela formação dos complexos de adsorção de esfera externa ( $\sigma_{EE}$ ). O residual de carga da partícula é finalmente contrabalanceado por íons presentes na camada difusa ( $\sigma_d$ ). A representação gráfica das cargas presentes no solo pode ser vista na Figura 35. A carga total do solo pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\sigma_T = \sigma_o + \sigma_H + \sigma_{EI} + \sigma_{EE} + \sigma_d = 0$$

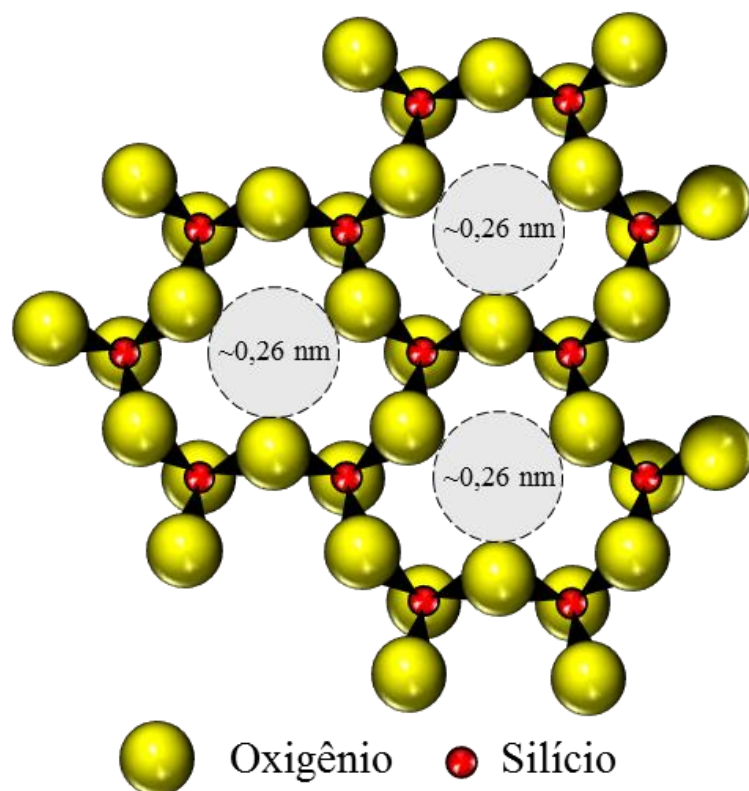
### 1 CARGAS PERMANENTES ( $\sigma_o$ )

Independentes do pH do solo, as cargas permanentes são originadas na substituição isomórfica de argilominerais. Durante a formação dos argilominerais, alguns íons  $Si^{4+}$  são substituídos por íons de menor valência como o  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  na cavidade interna dos tetraedros, e alguns íons  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  são substituídos por outros de menor valência, como o  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  na cavidade interna dos octaedros. Para haver a substituição isomórfica entre íons centrais é necessário cumprir 3 requisitos: (i) a diferença do raio dos cátions não deve ser superior a 15%, (ii) a diferença de valência não deve ser superior a uma unidade e (iii) os íons devem apresentar mesmo número de coordenação. Em ambos casos é gerado um déficit de carga e o mineral que deveria apresentar carga líquida nula, passa a apresentar carga negativa. Na lâmina da bruscita  $[Mg(OH)_2]$  das entrecamadas da clorita, a substituição isomórfica do  $Mg^{2+}$  pelo  $Fe^{3+}$  pode gerar carga permanente positiva. Contudo, esse mineral não é comum em solos brasileiros. Em solos altamente intemperizados, é possível haver carga permanente positiva devido à substituição isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Ti^{4+}$  em óxidos de Fe.



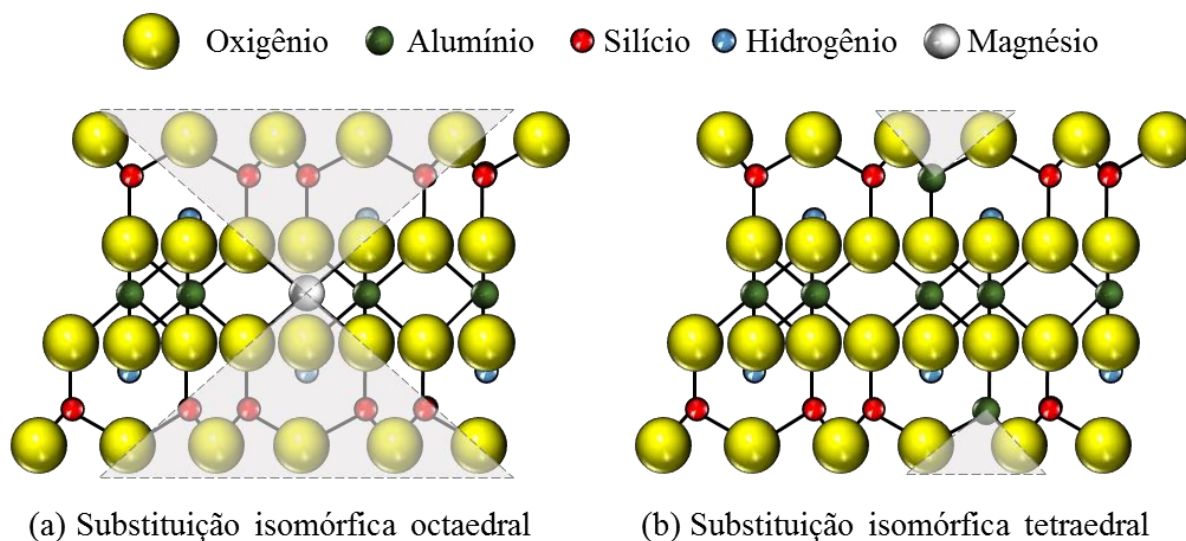
**Figura 35.** Representação gráfica das cargas da superfície hidroxihidratada da caulinita ou gibsita.

As cargas permanentes decorrentes da substituição isomórfica definem a expansividade dos argilominerais silicatados 2:1. O grupo funcional que resulta da substituição isomorfa fica localizado na superfície siloxana intersticial (na região entrecamadas) dos filossilicatos 2:1. Também conhecida como cavidade siloxana, é a cavidade hexagonal distorcida formada pelos seis Si tetraédrico que compartilham oxigênios em suas arestas. Devido à natureza deformada da cavidade ditrigonal, apenas três dos átomos de oxigênio no interior da cavidade irão coordenar os íons adsorvidos. O diâmetro da cavidade siloxana é  $\sim 0,26$  nm (Figura 36).



**Figura 36.** Cavidade siloxana na lâmina tetraédrica dos argilominerais.

A reatividade da cavidade siloxana depende da distribuição da localização e extensão da substituição isomórfica. Se a substituição isomórfica ocorre na lâmina octaédrica, como na montmorilonita, a carga negativa ( $-1$ ) é distribuída ao longo de aproximadamente 18 átomos de oxigênios superficiais sobre as duas superfícies da estrutura de camada 2:1 do argilomineral (Figura 37a). Uma carga de  $-0.5$  será distribuída em nove átomos de oxigênio em uma das lâminas tetraédricas, e uma carga igual de  $-0.5$  será distribuída em nove átomos de oxigênio na lâmina tetraédrica oposta. Por outro lado, se a substituição isomórfica ocorre na lâmina tetraédrica, como na vermiculita, a carga negativa fica localizada e distribuída em somente três átomos de oxigênio (Figura 37b). A maior densidade de carga associada com os átomos de oxigênio da superfície em minerais com substituição tetraédrica irá resultar em complexos de superfície mais fortes. A ocupação octaédrica também influenciará a reatividade da cavidade de siloxana. Em argilominerais dioctaédricos, o próton no OH estrutural da camada octaédrica é deslocado para o espaço octaédrico vazio. Já em minerais trioctaédricos, o próton do OH estrutural aponta diretamente na direção da superfície entrecamada, resultando numa força de repulsão entre um cátion adsorvido e o próton estrutural.



**Figura 37.** Substituição isomórfica octaedral (a) e tetraedral (b) em argilominerais.

Em solos de clima temperado ricos em argilominerais 2:1, as cargas permanentes representam a maior parte das cargas elétricas do solo. Em solos altamente intemperizados de clima tropical e subtropical pobres em argilominerais 2:1, as cargas permanentes são incipientes (presentes em quantidades expressivas somente em alguns solos da campanha do RS), e a maior parte das cargas elétricas do solo são originadas em sítios de carga variável de óxidos e matéria orgânica (Tabela 18).

**Tabela 18.** Capacidade de troca de cátions (CTC) dos principais componentes orgânicos e inorgânicos dos solos.

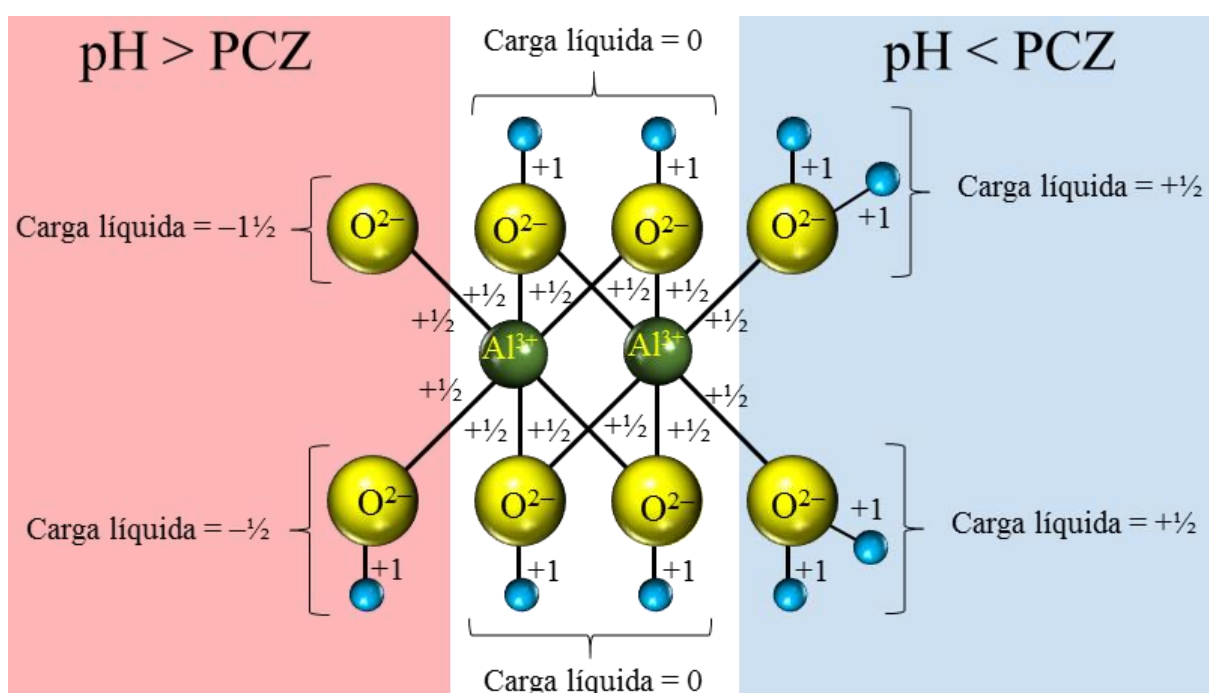
Componente sólido do solo	CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )
Óxidos	0–3
Caulinita	2–15
Mica (ílita)	10–15
Vermiculita	80–120
Montmorilonita	150–200
Matéria orgânica do solo	200–400

**Fonte:** Dados compilados de Essington (2003); Sposito (2008).

## 2 CARGAS VARIÁVEIS DEPENDENTES DO PH ( $\sigma_H$ )

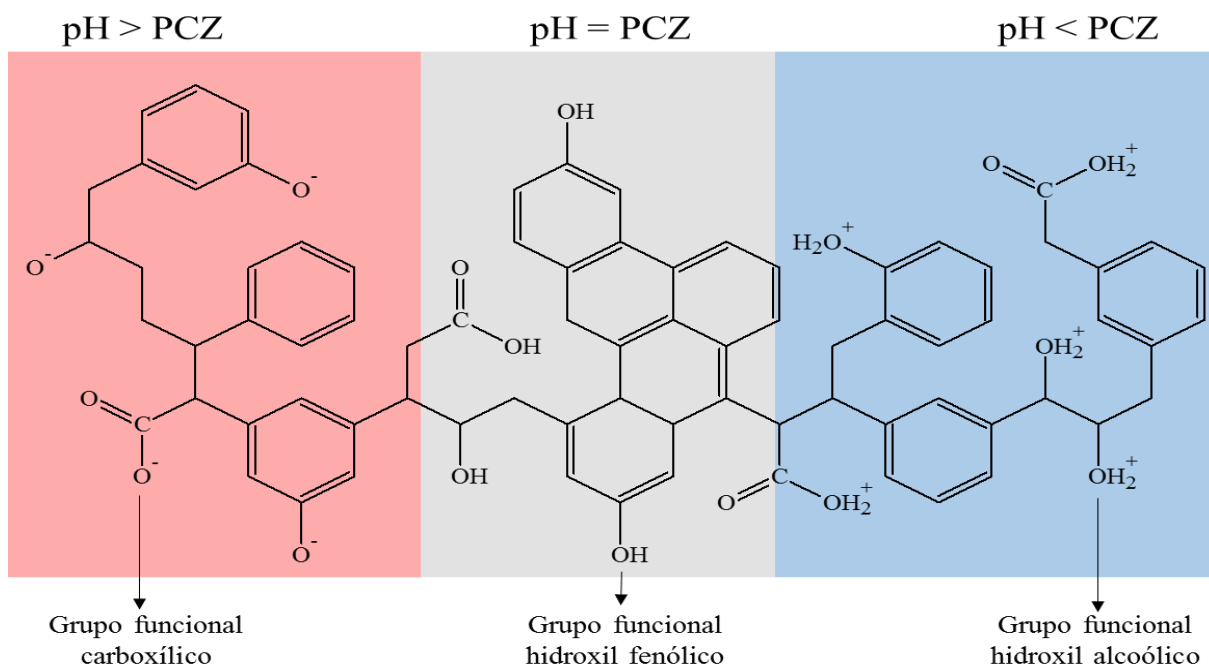
As cargas variáveis são dependentes do pH do solo. Encontram-se nas bordas dos argilominerais e principalmente nos óxidos/hidróxidos e na matéria orgânica do solo. A variação na quantidade e no tipo de carga desses constituintes do solo ocorre devido à adsorção e dessorção de íons determinantes do potencial elétrico (IDPE - H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>). Em solos ácidos (pH baixo), existe

grande concentração de íons  $H^+$  que migram da solução para a superfície dos sólidos. Os íons  $H^+$  ligam-se covalentemente aos grupos funcionais orgânicos e inorgânicos, passando a integrar a estrutura da fase sólida. Isso confere carga positiva ao solo (Figura 38). Por outro lado, com o aumento do pH (diminuição da concentração de íons  $H^+$  na solução do solo) ocorre a dessorção dos íons  $H^+$  gradativamente. O excesso de elétrons nos grupos funcionais confere então cargas elétricas negativas. Quando o pH do solo for maior que o ponto de carga zero (PCZ), o grupo funcional apresentará carga negativa de  $-1/2$  até  $-1$  (lado esquerdo da (Figura 38). Por outro lado, quando o pH do solo for menor que o PCZ, o grupo funcional apresentará carga positiva igual a  $+1/2$  (lado direito da Figura 38).



**Figura 38.** Vista lateral da gibsita (octaedro de Al) em diferentes condições de pH.

Na matéria orgânica (MO) do solo, a carga variável é predominantemente negativa e tem sua origem na dissociação de hidroxilas de grupamentos carboxílicos, fenólicos, enólicos e outros (Figura 39). As cargas negativas da MO ocorrem em valores de pH bem mais baixos do que nos óxidos e argilominerais. Alguns grupos funcionais da MO começam a deprotonar em valores de pH inferiores a 3,0 e outros somente acima de pH 9,0. Dessa forma, a MO assume papel fundamental em solos ácidos altamente intemperizados como os encontrados no Brasil como a principal fonte de carga elétrica negativa, representando uma grande porção da capacidade de troca de cátions (CTC) nesses solos.

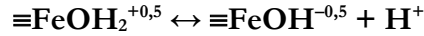


**Figura 39.** Representação simplificada da matéria orgânica do solo exibindo os seus principais grupos funcionais de superfície (carboxílico, fenólico e alcoólico) sob diferentes condições de pH.

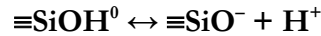
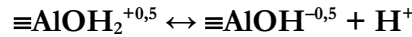
As cargas variáveis na fase mineral do solo originam-se da protonação e deprotonação (dissociação de prótons) de grupos hidroxila de superfície (grupos  $\equiv\text{MOH}$  na superfície, onde  $\equiv\text{M}$  representa um metal ligado na estrutura cristalina). A carga dependente do pH associada com o grupo funcional de superfície  $\equiv\text{M}$  pode ser negativo, neutro ou positivo. A reatividade do grupo hidroxila de superfície com os prótons é uma função: (i) do número de átomos metálicos estruturais ligados à hidroxila de superfície, e (ii) da valência e da coordenação dos átomos metálicos estruturais. Na goethita (óxido de Fe –  $\alpha\text{FeOOH}$ ) existem três tipos de grupos hidroxila de superfície, e cada uma apresenta reatividade distinta com prótons. O grupo Tipo A consiste de um grupo hidroxila de superfície coordenado com um cátion  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\equiv\text{FeOH}^{-0,5}$ ) e é também chamado de hidroxila terminal). A hidroxila do grupo Tipo B é coordenada com três cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+0,5}$ ). Já a hidroxila do Tipo C é coordenada com dois cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_2\text{OH}^0$ ). Assim, os grupos funcionais do Tipo C só podem deprotonar, e os grupos funcionais do Tipo B não podem ser protonados na faixa de pH normal dos solos. Isto ocorre devido à grande quantidade de carga de cátions (2 ou 3  $\text{Fe}^{3+}$ ) associada com o grupo hidroxila e à medida em que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  polarizam os átomos de oxigênio superficiais.

De acordo com o princípio eletrostático de valência da Segunda Regra de Pauling, em uma estrutura estável, a força total ( $f$ ) de cada ligação que irradia a partir de um cátion coordenado é

igual à carga catiônica ( $Z$ ) dividido pelo número de coordenação ( $NC$ ), ou seja,  $f = Z/NC$ . Na estrutura da goethita, o  $Fe^{3+}$  está numa coordenação octaedral ( $NC = 6$ ), e a força de cada ligação do Fe com o O (Fe–O) é igual a +0,5 (+3/6). Por isso um grupo funcional de superfície do Tipo A da goethita é apenas parcialmente neutralizado pelo  $Fe^{3+}$  estrutural, resultando em um grupo funcional  $FeOH^{-0,5}$ . O  $pK_{s,H}$  da reação abaixo é igual a 8,5, ou seja, no pH igual a 8,5 a concentração dos grupos funcionais  $\equiv FeOH_2^{+0,5}$  e  $\equiv FeOH^{-0,5}$  é igual.



A capacidade de protonar e deprotonar dos grupos hidroxila de superfície é também uma função do cátion metálico presente na estrutura. A acidez do grupo funcional de superfície varia conforme: (i) o metal de coordenação e sua valência (força de ligação metal–O), (ii) da relação entre a força de ligação e o comprimento de ligação M–OH ( $f/r_{M-OH}$ ), e (iii) da eletronegatividade. Por exemplo, os grupos Tipo A do  $\alpha-Al_2O_3$  ( $\equiv AlOH_2^{+0,5}$  e  $\equiv AlOH^{-0,5}$ ) e do  $\alpha-SiO_2$  ( $\equiv SiOH^0$  e  $SiO^-$ ) tem caráter ácido-base muito diferentes.



A força de ligação Al–O é +0,5 e a relação  $f/r_{M-OH}$  é  $1,7 \text{ nm}^{-1}$ . O  $pK_{s,H}$  para essa reação é igual a 8,95 ( $pK_{s,1} = 6,1$  e  $pK_{s,2} = 11,8$ , logo  $pK_{s,H} = 8,95$ ) (Tabela 19). Já o grupo Tipo A da sílica, como o encontrado no quartzo ( $\alpha-SiO_2$ ), a força de ligação Si–O é +1 e a relação  $f/r_{M-OH}$  é  $3,8 \text{ nm}^{-1}$ . O  $pK_{s,H}$  para essa reação é igual a 3,0 ( $pK_{s,1} = -1,2$  e  $pK_{s,2} = 7,2$ , logo  $pK_{s,H} = 3,0$ ). A maior força de ligação (+1 para Si–O vs.  $+1/2$  para Al–O), a maior relação  $f/r_{M-OH}$  e a maior eletronegatividade, são características que permitem que o átomo de Si tenha maior atração dos elétrons em relação ao Al, polarizando a superfície O. Como resultado,  $\equiv SiOH^0$  é mais ácido e o próton é retido com menor força comparado ao grupo  $AlOH_2^{+0,5}$ . É importante destacar que o grupo  $\equiv SiOH_2^+$  é um ácido forte e não existe em ambientes aquosos no solo devido ao forte efeito de polarização do  $Si^{4+}$  que resulta na falta de carga de elétrons suficiente para ligar eficazmente um segundo próton.

### 3 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Solos com predomínio de carga variável dependentes do pH apresentam um valor de pH onde a quantidade de cargas negativas (incluindo as permanentes -  $\sigma_o$  e variáveis -  $\sigma_H$ ) é igual à quantidade de cargas positivas, ou seja, a carga líquida do solo é zero. Esse valor de pH é conhecido como o **ponto de carga zero** (PCZ) (Tabela 20). Cada constituinte do solo possui um PCZ característico. O PCZ do solo é uma média ponderada do PCZ dos seus constituintes (Tabela 21).



Já o valor de pH no qual o solo (ou algum constituinte do solo – orgânico ou mineral) apresenta cargas permanentes dependentes do pH igual a zero é chamado de **ponto isoelétrico** (PIE –  $\sigma_H = 0$ ). O PIE também é conhecido como ponto de carga protônica líquida zero (Tabela 20).

**Tabela 19.** Valência, número de coordenação (NC),  $f_{M-O}$ , relação  $f/r_{M-OH}$ , eletronegatividade e constantes de dissociação ( $pK_i$ ) de alguns minerais presentes no solo.

Mineral	Valência	NC	$f_{M-O}$	$f/r_{M-OH}$	EN	$pK_{s,1}$	$pK_{s,2}$	$pK_{s,H}$
Quartzo [ $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ]	4	4	+1	3,8	1,9	-1,2	7,2	3,0
Corindo [ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	3	6	+1/2	1,7	1,6	6,1	11,8	8,95
Hematita [ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	3	6	+1/2	1,6	1,8	5,7	11,3	8,5

**Fonte:** Dados compilados de Essington (2003).

**Tabela 20.** Conceitos de pontos de carga zero.

Símbolo	Nome	Condição
PCZ	Ponto de carga zero	$\sigma_T = 0$
PCLZ	Ponto de carga líquida zero	$\sigma_{ei} = 0$
PCPLZ ou PIE	Ponto de carga protônica líquida zero	$\sigma_H = 0$
PESN	Ponto de efeito salino nulo	$\partial\sigma_H/\partial I = 0$

**Fonte:** Sposito (2008).

**Tabela 21.** Ponto de carga zero (PCZ) dos principais componentes orgânicos e inorgânicos presentes no solo.

Constituinte	PCZ
Matéria orgânica	3,0–9,0
Corindo [ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	8,9–9,1
Goethita [ $\alpha$ -FeOOH]	7,8–9,0
Gibbsita [Al(OH) <sub>3</sub> ]	8,9
Magnetita [Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	6,9
Hematita [ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	6,7–8,5
Caulinita [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]	4,6–4,7
Quartzo [ $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ]	2,0–2,9
Montmorilonita	2,5
Corindo [ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	8,9–9,1

**Fonte:** Dados compilados de Essington (2003); Sparks (2003); Sposito (2008).

Abaixo do PCZ do solo as cargas são predominantemente positivas e acima do PCZ são predominantemente negativas, mas em ambos os casos as cargas positivas e negativas coexistem. Em solos com predomínio de  $\sigma_o$  o PCZ não possui sentido pois, nas condições de pH do solo existentes, não haverá geração de cargas positivas ao ponto de igualar as negativas geradas pela

substituição isomórfica dos argilominerais. Por outro lado, em solos altamente intemperizados de carga variável ricos em argilominerais 1:1 e óxidos, o PCZ têm grande importância, pois indica a predominância de carga do solo para determinado pH.

#### 4 AUMENTO DAS CARGAS ELÉTRICAS DO SOLO

O aumento das cargas elétricas do solo pode ocorrer devido à: (i) elevação do pH, (ii) aumento do teor de MO, (iii) aumento da concentração da solução do solo, e (iv) pela adsorção específica de íons, mas somente as duas primeiras são expressivas (ERNANI, 2008).

O aumento do pH através da aplicação de corretivos da acidez do solo como o calcário promove aumento das cargas elétricas negativas do solo pela dissociação de  $H^+$  dos grupos funcionais de superfície e pela desobstrução das cargas negativas previamente existentes ocupadas pelo Al. Esse efeito pode ser visto no laudo de análise de solo onde, geralmente, para as condições de solos brasileiros, a CTC do solo estimada em solução tamponada a pH 7,0 ( $CTC_{pH7} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + H^+ + Al^+$ ) é superior à CTC efetiva ( $CTC_{efetiva} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + Al^+$ ). Entre tantos outros benefícios gerados pelo aumento da MO no solo, um dos mais importantes é o aumento da CTC do solo. A MO possui alta densidade de carga devido ao grande número de radicais carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos e enólicos, que apresentam valores variados de constantes de dissociação de prótons ( $pK_a$ ), gerando cargas negativas em uma ampla faixa de pH (3 até 9). Nos solos do Sul do Brasil, o incremento de  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  de carbono orgânico (ou 0,1724% de MO) representa um aumento médio de  $0,35 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  na  $CTC_{pH7}$  e um aumento médio de cerca de  $0,14 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  na CTC efetiva (BAYER et al., 2003). Isso demonstra o papel fundamental da MO em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados para manter sua fertilidade e produtividade.

A fertilização aumenta a concentração de íons no solo. Em solos com carga líquida negativa, o aumento da concentração de eletrólitos promove aumento das cargas negativas. Já se o solo possui carga líquida positiva, isso resulta no incremento das cargas positivas. O número de cargas devido ao aumento da concentração salina é baixo, mas é importante no solo próximo aos grânulos de fertilizantes do solo.

A adsorção específica de um íon pela fase sólida do solo irá deslocar uma molécula ou outro íon, com valência igual ou diferente da sua. Quando as valências são diferentes ocorre alteração na carga elétrica do sólido. Ligações específicas tem caráter covalente sem moléculas de água interpondo adsorvente e adsorbato. Nesse caso, os íons ou moléculas ligam-se diretamente aos grupos funcionais passando a integrar a estrutura sólida, conferindo o seu excesso de carga à

partícula. Quando um cátion polivalente ( $M^{2+}$  ou  $M^{3+}$  por exemplo) desloca o íon  $H^+$  de um grupo funcional ocorre aumento da carga positiva. Quando um ânion polivalente desloca íon  $OH^-$ , ou quando qualquer ânion (independente da valência) desloca uma molécula de água de um grupo funcional de superfície, ocorre aumento da carga negativa. Da mesma forma que o efeito do aumento da concentração da solução do solo sobre as cargas elétricas, a geração de cargas pela adsorção específica de íons também é pouco expressiva, mas pode ser significativa no solo próximo aos grânulos de fertilizantes.

## REFERÊNCIAS

- BAI, X. et al. Use of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  measurements on deposits in a karst depression to study the erosional response of a small karst catchment in Southwest China to land-use change. **Hydrological Processes**, v. 27, n. 6, p. 822–829, 15 mar. 2013.
- BAYER, C. et al. Incremento de carbono e nitrogênio num latossolo pelo uso de plantas estivais para cobertura do solo. **Ciência Rural**, v. 33, n. 3, p. 469–475, jun. 2003.
- BERGLUND, M.; WIESER, M. E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 2, p. 397–410, 14 jan. 2011.
- DU, J. et al. Use of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  tracers to the transport of surface sediments of the Changjiang Estuary, China. **Journal of Marine Systems**, v. 82, n. 4, p. 286–294, set. 2010.
- ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. [s.l.] Lages: O Autor, 2008. p. 230
- ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2003. p. 552
- IUPAC. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009. v. 8p. 9678550
- MARTINS, C. R.; SILVA, L. A.; ANDRADE, J. B. DE. Sulfetos: por que nem todos são insolúveis? **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2283–2286, 2010.
- MINELLA, J. P. G.; WALLING, D. E.; MERTEN, G. H. Establishing a sediment budget for a small agricultural catchment in southern Brazil, to support the development of effective sediment management strategies. **Journal of Hydrology**, v. 519, p. 2189–2201, nov. 2014.
- O'LEARY, M. H. Carbon Isotopes in Photosynthesis. **BioScience**, v. 38, n. 5, p. 328–336, maio 1988.
- OLLEY, J. et al. The application of fallout radionuclides to determine the dominant erosion process in water supply catchments of subtropical South-east Queensland, Australia. **Hydrological Processes**, v. 27, n. 6, p. 885–895, 15 mar. 2013.
- PORTO, P.; WALLING, D. E.; CALLEGARI, G. Using  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  measurements to investigate the sediment budget of a small forested catchment in southern Italy. **Hydrological Processes**, v. 27, n. 6, p. 795–806, 15 mar. 2013.
- RICHEMS, D. T. **The chemistry of aqua ions: synthesis, structure, and reactivity: a tour through the periodic table of the elements**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltda, 1997. p. 278
- SCHULLER, P. et al. Using  $(^{137}\text{Cs})$  and  $(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})$  and other sediment source fingerprints to document suspended sediment sources in small forested catchments in south-central Chile. **Journal of environmental radioactivity**, v. 124, p. 147–59, out. 2013.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1 set. 1976.

SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. DE. Por que todos os nitratos são solúveis? **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1016–1020, dez. 2004.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego, California: Elsevier, Academic Press, 2003. p. 352

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. [s.l.] Oxford University Press, Inc, New York, 2008. p. 342

URQUIAGA, S. et al. Aplicação de técnicas de  $^{13}\text{C}$  em estudos da dinâmica da Matéria Orgânica de Solos Agrícolas. In: SANTOS, G. A. et al. (Eds.). . **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**. [s.l.] Porto Alegre: Metropole, 2008. p. 571–580.

WILKINSON, S. N. et al. Fallout radionuclide tracers identify a switch in sediment sources and transport-limited sediment yield following wildfire in a eucalypt forest. **Geomorphology**, v. 110, n. 3-4, p. 140–151, set. 2009.

YEAGER, K. M.; SANTSCHI, P. H. Invariance of isotope ratios of lithogenic radionuclides: more evidence for their use as sediment source tracers. **Journal of environmental radioactivity**, v. 69, n. 3, p. 159–76, jan. 2003.

ZEBRACKI, M. et al. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. **The Science of the total environment**, v. 502, p. 122–32, 1 jan. 2015.

A presente edição foi composta pela URI,  
em caracteres Garamond,  
formato e-book, pdf, em dezembro de 2015.