

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACOLOGICAS

Departamento de Química Inorgánica y Analítica

---



EFECTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE LAS  
PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE SUPERFICIES  
DE COLOIDES INORGANICOS NATURALES.

TESIS PARA OBTENER  
EL GRADO DE  
DOCTOR EN QUIMICA

Aldo Mauricio Escudey Castro

SANTIAGO - CHILE

1979

---

Doc. de  
E 749

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACOLOGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA Y ANALITICA

EFFECTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS  
DE SUPERFICIES DE COLOIDES INORGANICOS NATURALES

ALDO MAURICIO ESCUDEY CASTRO

TESIS DOCTORAL

Comisión Examinadora:

Dr. Hugo Zunino V. - Presidente

Dr. Eduardo Besoain M.

Dra. Ligia Gargallo G.

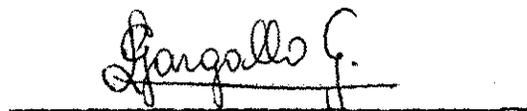
Prof. Carmen Ibarra C.

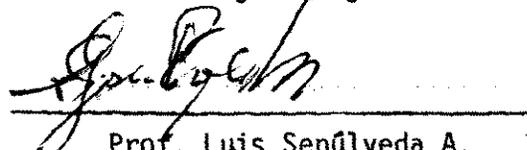
Dr. Luis Sepúlveda A.

La Tesis Doctoral de Aldo Mauricio Escudey Castro es aprobada:

  
Dr. Eduardo Besoain M.

  
Prof. Carmen Ibarra C.

  
Prof. Ligia Gargallo G.

  
Prof. Luis Sepúlveda A.

  
Prof. Hugo Zunino V.  
Presidente Comisión.



Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacológicas

Enero, 1979



A mis padres

A Georgie y Daniela Paz



Deseo agradecer a las autoridades de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacológicas que en el período 1974 - 1978 me han otorgado las facilidades necesarias para cumplir con las exigencias del Programa de Doctorado de la Facultad. En forma especial el reconocimiento para el ex-Decano Subrogante don Renato Guerrero A. y al Director del Departamento de Química Inorgánica y Analítica don Pedro Peirano V., quienes contribuyeron al financiamiento del presente trabajo.

Mis agradecimientos al Centro de Investigación Minera y Metalúrgica (CIMM), a la Empresa Nacional de Petróleos de Chile (ENAP), al Departamento de Minas de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas y al Departamento de Agrología del Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), instituciones que con su ayuda me permiten aportar datos que no habría sido posible obtener de otra manera; quiero destacar en especial el aporte del Dr. Eduardo Besoain, Ingeniero Agrónomo del SAG, quién me ayudó, tanto con bibliografía personal, como con valiosas sugerencias.

Mi reconocimiento también a la profesora Sra. Carmen Ibarra C., al Dr. Herber Appelt R. y muy especialmente al profesor don Pedro Fuhrmann E. por la gentileza de revisar el manuscrito y por las valiosas sugerencias que me hicieron.

He dejado intencionalmente para el final al Dr. Gerardo Galindo G., quién desde un comienzo ha seguido paso a paso y con gran interés el presente trabajo, contribuyendo notablemente en mi formación profesional.

## RESUMEN

### EFFECTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE SUPERFICIES DE COLOIDES INORGANICOS NATURALES

Aldo Mauricio Escudey Castro

En este trabajo se estudió el comportamiento superficial de los aluminosilicatos naturales y el efecto que sobre él tienen algunos recubrimientos tales como óxidos de hierro, para tal efecto se consideró la carga superficial, la superficie específica y el equilibrio de intercambio catiónico.

Las muestras están constituidas por coloides inorgánicos naturales y sintéticos de tamaño inferior a dos micrometros. Las de origen natural se extrajeron de los horizontes B de suelos chilenos derivados de cenizas volcánicas (Arrayán, Temuco y Puerto Octay) y están constituidas básicamente por aluminosilicato de baja cristalinidad denominado alofán. La metodología empleada en su preparación permitió obtenerlas con distintos tipos y grados de recubrimiento; todas ellas fueron homoionizadas en potasio y posteriormente caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X y análisis elemental.

La carga superficial se estudió analizando el punto de carga cero, parámetro que se calculó a partir de mediciones de velocidad de migración, para lo cual se utilizó un micrométodo.

Los coloides inorgánicos naturales utilizados en el presente trabajo poseen superficie porosa, ésta se estimó por diferencia entre la superficie total, calculada midiendo la adsorción de etilenglicol monoetil éter (EGME), y la superficie externa, calculada midiendo la

adsorción de nitrógeno en las cercanías de su punto de ebullición.

El equilibrio de intercambio K-Ca se estudió por medio de la teoría de Gaines y Thomas y la selectividad de intercambio se interpretó con la ayuda de una curva de igual preferencia que fue establecida teóricamente.

Los parámetros termodinámicos del equilibrio de intercambio,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , se obtuvieron a partir de las ecuaciones desarrolladas por Gaines y Thomas y se analizaron en base a un ciclo de Born-Haber, calculándose las energías de cohesión del sistema ion-coloidal; además se calcularon los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos.

La comparación de valores teóricos y experimentales de punto de carga cero para los distintos coloides, permitieron deducir que, el óxido de hierro se distribuye principalmente en la superficie externa de las partículas, posiblemente existe una capa de hidróxido de aluminio octaédrico y el recubrimiento más externo es el que regula en gran medida las características superficiales.

Los valores de superficie específica, total y externa, demostraron que existe una alta porosidad que se mantiene aún cuando las partículas estén recubiertas externamente por óxidos de hierro.

El equilibrio de intercambio K-Ca demostró que al pH de trabajo las muestras tienen una alta capacidad de intercambio de cationes y que siempre existe preferencia en la adsorción por el ion de menor tamaño (potasio); preferencia que es afectada por la temperatura. La presencia de recubrimientos externos de óxidos de hierro disminuye drásticamente la capacidad de intercambio de cationes y altera la selectividad en el equilibrio de intercambio.

Considerando la magnitud de las energías involucradas en el intercambio, calculadas a partir de  $\Delta H^\circ$ , se pudo deducir que la adsorción de iones es probablemente de tipo químico.

## SUMMARY

### COVERING OF NATURAL INORGANIC COLLOIDS AND ITS EFFECT IN THEIR SURFACE PHYSICAL CHEMISTRY PROPERTIES

Aldo Mauricio Escudey Castro

Surface behavior of natural alumino-silicates and the effect of coverings such as iron oxides were studied by determining surface charge, specific surface area and cation exchange equilibria.

Natural colloid samples were obtained from B horizons of Chilean soils derived from volcanic ash (Arrayán, Temuco and Puerto Octay); these samples were constituted basically by allophane (amorphous alumino-silicate). Samples containing different types and degrees of covering were prepared. After homoionization with potassium the samples were characterized by infrared spectroscopy, differential thermal analysis, X - ray diffraction and elemental analysis.

Synthetic amorphous iron oxide, silica and aluminium hydroxide were prepared and included in this work for comparative purposes.

Surface charge was studied by analyzing the zero point of charge, computed from particle microelectrophoretic mobility.

Natural inorganic colloids, used in this study, present internal surface and was estimated from the difference between total surface area, measured by ethylene glycol monoethyl ether (EGME), and external surface area measured by nitrogen adsorption near its boiling point.

Potassium-calcium exchange equilibria was studied by using the Gaines - Thomas theory and exchange selectivity was estimated from an theoretical isopreferential curve.

Thermodynamics parameters of exchange equilibria,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$

and  $\Delta S^\circ$  were obtained from equations developed by Gaines and Thomas, then they were analyzed on the basis of a Born-Haber cycle.

Cohesiveness energy of the ion-colloid system and activity coefficients of adsorbed ions were also computed.

From the comparison of theoretical and experimental values of zero point of charge it is concluded that, a) iron oxides are namely distributed on the external surface of particles, b) there would exist an octahedral aluminium hydroxide layer and c) the last external layer is the most important in regulating surface characteristics.

Total and external surface area figures, show that the particles are highly porous even when they are covered by iron oxides.

Samples present high cation exchange capacity and adsorb preferentially potassium over calcium; this behavior is affected by temperature. At the pH range tested, coverings of iron oxides drastically reduced cation exchange capacity and modified the selectivity of particles.

The magnitude of energies involved in the potassium-calcium exchange, computed from  $\Delta H^\circ$  values, shows that ions are probably chemically adsorbed.

## TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCION GENERAL .....	1
2. EFECTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL PUNTO DE CARGA CERO DE COLOIDES NATURALES .....	6
2.1. Introducción .....	6
2.1.1. Tratamiento de la doble capa difusa de Gouy-Chapman .....	6
2.1.2. Tratamiento de Stern de la doble capa .....	9
2.1.3. Clasificación de las superficies y de los iones en solución .....	11
2.1.4. Relaciones potencial - carga .....	12
a) Superficies de carga constante .....	12
b) Superficies de potencial constante .....	13
2.1.5. Punto de carga cero .....	15
2.1.6. Determinación del punto de carga cero .....	16
2.1.7. Mediciones de punto de carga cero por micro-migración electroforética .....	17
2.1.8. Relación composición - punto de carga cero..	20
2.2. Materiales y Métodos .....	23
2.2.1. Materiales .....	23
a) Coloides inorgánicos naturales .....	23
b) Coloides inorgánicos sintéticos .....	23
2.2.2. Métodos .....	23
a) Preparación de coloides homoiónicos en potasio .....	23
b) Preparación de óxidos sintéticos de baja cristalinidad .....	26
c) Análisis mineralógico .....	26
d) Análisis químico .....	27

TABLA DE CONTENIDO (Continuación)

	Página
e) Medición del punto de carga cero .....	27
f) Medición de superficie específica .....	30
2.3. Resultados y discusión .....	31
2.3.1. Efecto de los tratamientos preparativos ...	31
a) Destrucción de la materia orgánica ....	31
b) Efecto de la extracción de óxidos de hierro .....	32
c) Efecto del ultrasonido .....	32
2.3.2. Caracterización de las muestras .....	32
a) Análisis químico .....	32
b) Espectroscopía infrarroja .....	33
c) Difracción de rayos X .....	36
d) Análisis térmico diferencial .....	36
e) Superficie específica .....	38
2.3.3. Cálculo teórico y determinación experimen - tal del punto de carga cero .....	41
a) Cálculo del punto isoeléctrico de óxi - dos hidratados de hierro y aluminio ...	41
b) Cálculo del punto de carga cero de óxi - dos complejos .....	42
c) Determinación experimental del punto de carga cero de coloides inorgánicos natu rales y sintéticos .....	43
d) Comparación de los valores de punto de carga cero calculados con los valores determinados experimentalmente .....	47
2.3.4. Importancia de los recubrimientos en las pro piedades superficiales .....	47
a) Aluminio octaédricamente coordinado en alofán .....	47
b) Oxidos de hierro .....	48

TABLA DE CONTENIDO (Continuación)

	Página
c) Materia orgánica .....	50
2.3.5. Relación entre punto de carga cero y los fenómenos de floculación y dispersión .....	50
2.3.6. Comparación de diferentes métodos para determinar puntos de carga cero .....	51
3. EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO CATIONICO EN COLOIDES NATURALES	55
3.1. Introducción .....	55
3.1.1. Teorías que suponen un sistema formado por dos fases discretas .....	55
a) Modelos basados en la ley de acción de masas .....	55
b) Modelos basados en la teoría de Donnan.	59
c) Modelos basados en la termodinámica estadística .....	60
3.1.2. Teorías basadas en el modelo de la doble capa .....	61
3.1.3. Modelo de Gaines y Thomas .....	62
3.1.4. Cálculo de la entalpía y entropía estandar ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ ) .....	70
3.2. Materiales y métodos .....	72
3.2.1. Preparación de las muestras .....	72
3.2.2. Equilibrio de intercambio catiónico .....	72
3.3. Resultados y discusión .....	74
3.3.1. Factibilidad de aplicación del tratamiento de Gaines y Thomas al sistema bajo estudio.	74
3.3.2. Selectividad en el intercambio catiónico ..	76
a) Construcción de una curva teórica de igual preferencia .....	76
b) Adsorción preferencial .....	77
c) Análisis de los factores que afectan la selectividad .....	78

TABLA DE CONTENIDO (Continuación)

	Página
3.3.3. Interpretación de los parámetros termodinámicos $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ del equilibrio de intercambio K - Ca .....	83
a) Análisis de $\Delta G^\circ$ .....	84
b) Análisis de $\Delta H^\circ$ .....	85
c) Análisis de $\Delta S^\circ$ .....	91
3.3.4. Coeficientes de actividad de los iones adsorbidos .....	93
a) Interpretación de $f_K$ y $f_{Ca}$ .....	93
b) Análisis crítico de coeficientes de actividad calculados en base al modelo de Gaines y Thomas .....	99
4. CONCLUSIONES .....	100
5. LITERATURA CITADA .....	104

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.-	Efecto de la hidratación y la estructura en el P.I.E. de algunos óxidos .....	21
2.-	Análisis químico de las muestras .....	33
3.-	Máximos de absorción I.R. en micrometros .....	35
4.-	Superficie específica estimada total y externa de muestras liofilizadas .....	40
5.-	Valores teóricos y experimentales de P.C.C. para coloides con y sin recubrimientos de óxidos de hierro .....	43
6.-	Capacidad de intercambio catiónico de muestras sin óxidos de hierro, a dos temperaturas, como función de la fracción equivalente de potasio en solución .....	75
7.-	Capacidad de intercambio catiónico de muestras con óxidos de hierro, a dos temperaturas, como función de la fracción equivalente de potasio en solución .....	75
8.-	Valores teóricos calculados para la fracción equivalente de potasio adsorbido en función de la fracción equivalente de potasio en solución, suponiendo que no existe adsorción preferencial .....	77
9.-	Valores de la constante termodinámica de equilibrio para las muestras con y sin óxidos de hierro, a dos temperaturas .....	78
10.-	Valores calculados de $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ para el equilibrio de intercambio K - Ca .....	85
11.-	Diferencias de energías (kcal/mol) involucradas en el ciclo de Born-Haber .....	90
12.-	Valores de $(S^\circ_{CaX_2} - 2 S^\circ_{KX})$ en unidades entrópicas ...	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.- Representación del mecanismo de creación de cargas por adsorción de iones H y OH .....	2
2.- Modelo de alofán propuesto por De Villiers y Jackson..	3
3.- Modelo de alofán propuesto por Cloos et al. ....	3
4.- Modelo de alofán propuesto por Okada et al. ....	4
5.- Representación esquemática del modelo de la doble capa difusa de Gouy-Chapman .....	7
6.- Representación esquemática de la teoría de Stern de la doble capa .....	10
7.- Distribución de los iones positivos y negativos en función de la distancia a la superficie, a distinta fuerza iónica (I) para una superficie de carga constante..	12
8.- Distribución del potencial eléctrico en la doble capa difusa a alta y baja fuerza iónica (I) en función de la distancia a la superficie cuando su carga es constante.....	13
9.- Distribución del potencial eléctrico en la doble capa difusa a fuerza iónica (I) alta y baja en función de la distancia a la superficie cuando su potencial es constante .....	14
10.- Distribución de los iones positivos y negativos en función de la distancia a la superficie, a distinta fuerza iónica (I) en una superficie de potencial constante	14
11.- Representación esquemática de la mantención de la neutralidad en un proceso de transporte .....	17
12.- Representación de la doble capa y de los distintos potenciales que allí existen .....	18
13.- Diagrama de extracción y preparación de muestras .....	24
14.- Conjunto de microscopio y celda para mediciones de velocidad de migración .....	28

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
15.-	Celda Riddick tipo II UVA para mediciones de velocidad de migración .....	29
16.-	Representación de los distintos flujos existentes en el interior de un tubo cilíndrico al aplicar un potencial eléctrico .....	29
17.-	Espectros I.R. de los compuestos sintéticos FeO(OH), Al(OH) <sub>3</sub> y SiO <sub>2</sub> y para las muestras T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> y T <sub>3</sub> ...	34
18.-	Diagramas de difracción de rayos X de las muestras O <sub>3</sub> y A <sub>3</sub> , esta última tratada por el método de Hashimoto y Jackson .....	36
19.-	Termogramas de las muestras sometidas a distintos tratamientos .....	37
20.-	Relación entre potencial zeta y pH para las muestras A <sub>3</sub> (○), T <sub>3</sub> (△) y O <sub>3</sub> (□) y óxido de hierro amorfo sintético (●) .....	44
21.-	Relación entre potencial zeta y pH para las muestras A <sub>2</sub> (○), T <sub>2</sub> (△) y O <sub>2</sub> (□) .....	45
22.-	Relación entre potencial zeta y pH para las muestras A <sub>1</sub> (○), T <sub>1</sub> (△) y O <sub>1</sub> (□) .....	46
23.-	Disposición esquemática de los distintos componentes de los coloides en estudio .....	49
24.-	Curvas de potencial zeta vs pH para partículas provenientes de los suelos Arrayán (○) y Temuco (△), a partir de medidas de migración electroforética, y de carga neta (expresada como meq/100g) vs pH para las mismas partículas (Arrayán, ●; Temuco, ▲), a partir de medidas de adsorción no específica de iones. .	54
25.-	Representación de los estados estandar y pasos de integración en la teoría de Gaines y Thomas .....	67
26.-	Isotermas de adsorción, a dos temperaturas, del equilibrio K - Ca para las muestras A <sub>1</sub> y A <sub>3</sub> . La línea punteada indica la no preferencia ( $\Delta G^\circ = 0$ ) .....	79
27.-	Isotermas de adsorción, a dos temperaturas, del equilibrio K - Ca para las muestras T <sub>1</sub> y T <sub>3</sub> . La línea punteada indica la no preferencia ( $\Delta G^\circ = 0$ ).....	80

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
28.-	Isotermas de adsorción, a dos temperaturas, del equilibrio K - Ca para las muestras O <sub>1</sub> y O <sub>3</sub> . La línea punteada indica la no preferencia ( $\Delta G^\circ = 0$ ) .....	81
29.-	Descomposición del pico endotérmico de las muestras con y sin óxidos de hierro .....	89
30.-	Coefficientes de actividad para los iones K y Ca adsorbidos, para las muestras A <sub>1</sub> , a 4,0°C (●) y 26,5°C (○) y A <sub>3</sub> a 4,0°C (▲) y 26,5°C (△) .....	94
31.-	Coefficientes de actividad para los iones K y Ca adsorbidos, para las muestras T <sub>1</sub> , a 4,0°C (●) y 26,5°C (○), y T <sub>3</sub> a 4,0°C (▲) y 26,5°C (△) .....	95
32.-	Coefficientes de actividad para los iones K y Ca adsorbidos, para las muestras O <sub>1</sub> , a 4,0°C (●) y 26,5°C (○), y O <sub>3</sub> a 4,0°C (▲) y 26,5°C (△) .....	96

## 1.- INTRODUCCION GENERAL

Los alumino-silicatos naturales se pueden dividir en dos grandes grupos: cristalinos y amorfos; a la última categoría pertenecen los alumino-silicatos denominados alofanos.

Los alofanos se caracterizan por una composición variable dentro de un amplio rango de la razón  $Al/(Al + Si)$ . En los suelos que normalmente tienen un alto contenido de alofán también se encuentra presente una gran cantidad de óxidos de hierro calificados también como amorfos. La naturaleza amorfa le confiere a este conjunto propiedades y características que dificultan el conocer e interpretar su estructura, composición y comportamiento. Entre las características y propiedades que han sido informadas se pueden citar a modo de ejemplo, la alta superficie específica de alrededor de  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . (Aomine y Otsuka, 1968); la presencia de grupos OH superficiales de alta reactividad (Wada, 1966); la gran acumulación de materia orgánica; la alta capacidad de adsorción específica y no específica de aniones (Yoshinaga y Yamaguchi, 1970; Appelt, Coleman y Pratt, 1977; Galindo y Bingham, 1977); la alta capacidad de adsorción de agua sin ordenamiento, debido al carácter amorfo del alofán (Yoshinaga, 1967) y una capacidad de intercambio de cationes variable, debido a la influencia del pH y de la concentración de electrólito en la distribución de cargas (G. Galindo, 1974).

En los sistemas naturales en que existe el alofán se encuentra también normalmente una cantidad apreciable de óxidos de hierro (7 - 14%), catalogados como amorfos, cuyo comportamiento sólo ha sido caracterizado en forma global, en conjunto con los alumino-silicatos y la materia orgánica.

Algunas de las propiedades de estos sistemas son función de la carga superficial que puede originarse de diversas maneras, a saber:

I) Sustituciones isomórficas en la red cristalina. Es posible que se produzca la sustitución del  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  en estructuras tetraédricas, o del  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+2}$  en estructuras octaédricas creando cargas negativas que se han denominado cargas estructurales (no son afectadas por variaciones de pH). Este mecanismo es el más importante en aluminosilicatos cristalinos tipo 2 : 1.

II) Ruptura de enlaces terminales en cualquier tipo de estructuras, por ejemplo, para un sistema octaédrico según Rich (1968)



III) Adsorción de iones determinantes del potencial ( $\text{H}^{+}$  y  $\text{OH}^{-}$  para la mayor parte de los sistemas naturales) en superficies de sesquióxidos tanto cristalinos como amorfos y en los bordes que presentan ruptura de enlace terminal.

Parks y De Bruyn (1962) han señalado que este tipo de cargas se generan por una hidratación seguida de una disociación en la superficie. Esta situación se puede esquematizar de la siguiente manera:

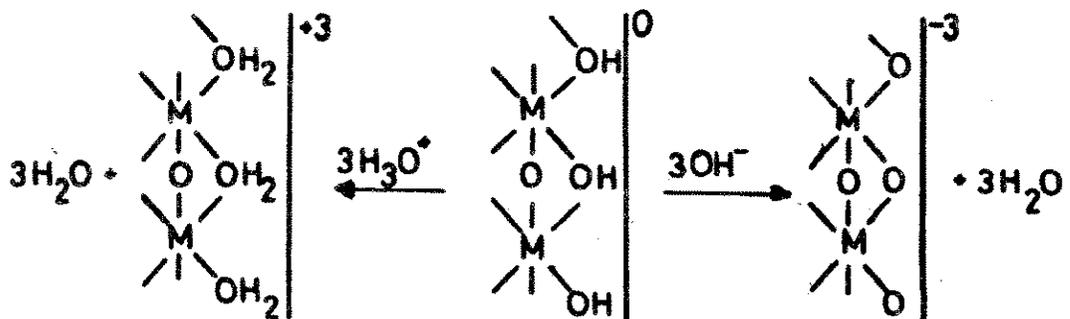


Figura N° 1. Representación del mecanismo de creación de cargas por adsorción de iones  $\text{H}^{+}$  y  $\text{OH}^{-}$ .

Diversos modelos han sido planteados con el objeto de representar una estructura que permita explicar las características y propiedades del alofán. Basándose en datos experimentales de capacidad de intercambio catiónico, De Villiers y Jackson (1967) propusieron una es-

estructura constituida por una parte central de Si, tetraédricamente coordinado, y recubierto en algunas zonas por hidróxido de Al, octaédricamente coordinado. La sustitución isomórfica de Si por Al en las posiciones tetraédricas originaría una carga de tipo estructural y los recubrimientos presentarían una carga variable de acuerdo con las características de la solución en equilibrio con el sistema.

En el trabajo original se propone el siguiente esquema:

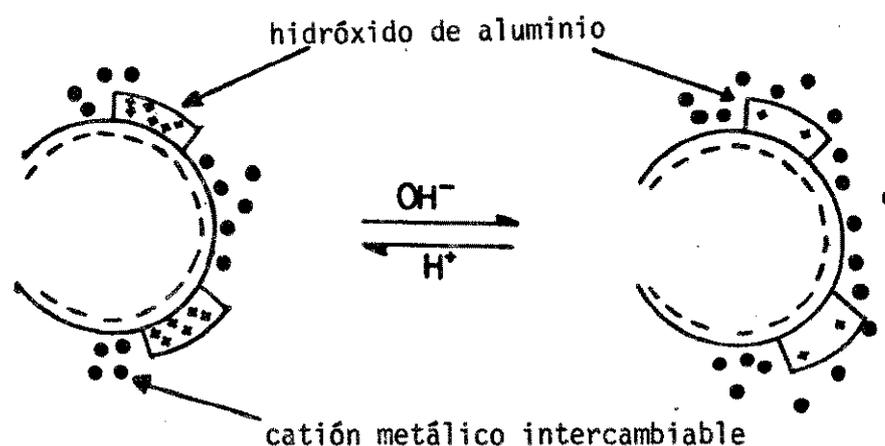


Figura N° 2. Modelo de alofán propuesto por De Villiers y Jackson.

En forma independiente Cloos, Herbillon y Echeverría (1968) diseñaron un modelo semejante a partir de datos de capacidad de intercambio catiónico y factores de carga de aluminosilicatos amorfos sintéticos. El modelo presentado en la fig. N° 3, fue publicado por Cloos, Leonard, Moreau, Herbillon y Fripiat (1969).

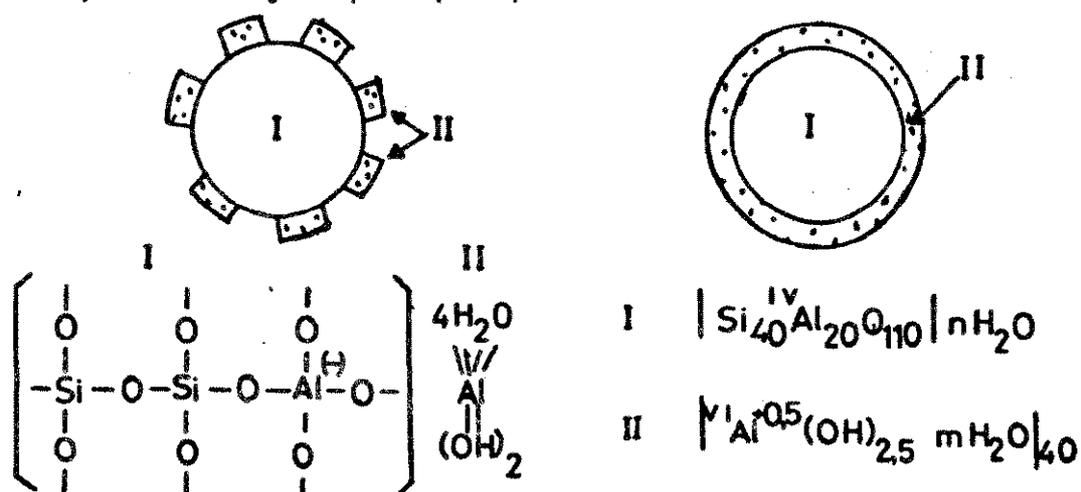


Figura N° 3. Modelo de alofán propuesto por Cloos et al.

Posteriormente, a partir de observaciones de distribución radial de Rayos X y de fluorescencia de Rayos X, Okada, Morikawa e Iwai (1975) presentaron un modelo laminar que permite explicar la coexistencia de Al tetra y octaédricamente coordinado.

La estructura propuesta es de tipo caolínítico, cuyas características principales son la existencia de Al en posiciones tetraédricas sustituyendo isomórficamente al Si, la variación de la composición química y una disposición de grupos OH concordante con observaciones de RMN (Resonancia Magnética Nuclear). El modelo propuesto se aprecia en la figura N° 4.

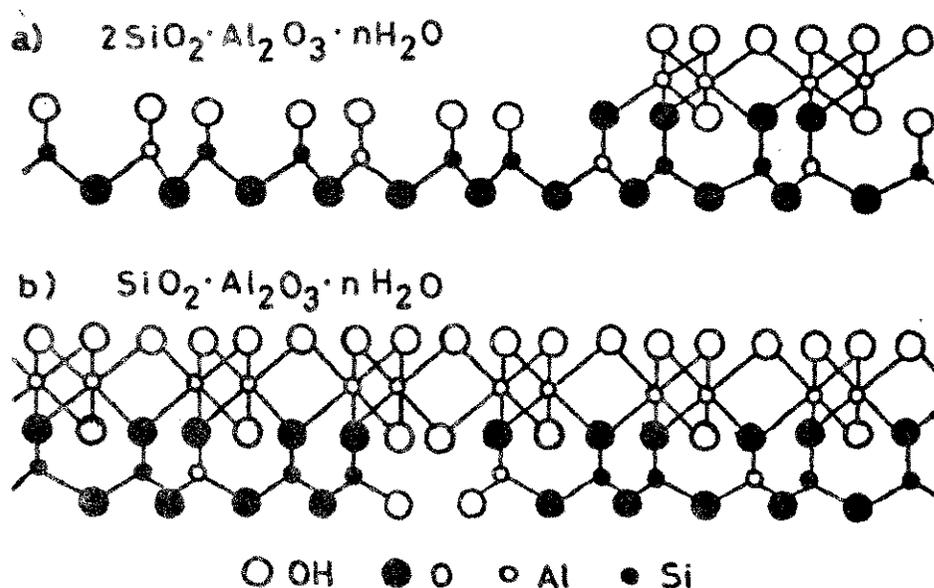


Figura N° 4. Modelo de alofán propuesto por Okada et al.

Henmi y Wada (1976) se basaron en observaciones hechas mediante microscopio electrónico para concluir que todas las partículas de alofán son morfológicamente semejantes y que el carácter amorfo depende de la agrupación de las partículas individuales. Estos investigadores observaron formas anulares que tridimensionalmente tienen aspecto de esférulos o poliedros, cuyo diámetro estaría en el rango de 35 a 50 Å y cuyas paredes tendrían un espesor de menos de 10 Å. En dichos esférulos

- $n_{i0}$  = concentración de la solución a distancia infinita,  
 $z$  = valencia con signo incluido,  
 $e$  = carga del electrón.

La densidad de carga, considerando un electrólito simétrico, está dada por la suma de las cargas iónicas por unidad de volumen, de acuerdo con

$$\rho = ze (n_+ - n_-) = \sum z_i e n_i \quad (3)$$

a distancias infinitas de la superficie  $n_+ = n_- = n_0$ . Combinando estas tres ecuaciones se obtiene

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sum z_i e n_{i0} \exp(-z_i e\psi/kT) \quad (4)$$

cuya primera integración es

$$\frac{d\psi}{dx} = - \frac{8\pi nkT}{\epsilon} = \left[ \exp(ze\psi/2kT) - \exp(-ze\psi/2kT) \right] \quad (5)$$

cuando

$$x \longrightarrow \infty, \quad \psi \longrightarrow 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\psi}{dx} \longrightarrow 0.$$

Con esta ecuación se puede establecer una relación entre el potencial de la superficie y la densidad superficial de carga. La electro-neutralidad requiere que la carga superficial esté neutralizada exactamente por la carga espacial de la solución, siendo iguales, pero de signo opuesto, se tiene que

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx \quad (6)$$

Usando la ecuación de Poisson para  $\rho$ , se obtiene

$$\sigma = \frac{\epsilon nkT}{2\pi} \left[ \exp(ze\psi_0/2kT) - \exp(-ze\psi_0/2kT) \right] \quad (7)$$

también el Al se encuentra octaédricamente coordinado y ocupando posiciones tetraédricas ( que se designarán como Al tetraédricamente coordinado) de acuerdo con la información obtenida por fluorescencia de rayos X.

Henmi y Wada consideran que sus apreciaciones son concordantes con el modelo caolínico presentado por Okada et al., puesto que la estructura lineal puede llegar a conformar esférulos debido a curvaturas originadas por tensiones, fallas geométricas y crecimientos no balanceados.

Se puede apreciar que aún falta mucha información para definir la estructura del alofán, no se ha establecido claramente su importancia relativa sobre las propiedades de los suelos que lo contienen, como por ejemplo capacidad de intercambio de cationes, asociación con materia orgánica, carga superficial, pH, etc.

Se han presentado diversos puntos de vista para estudiar los suelos derivados de cenizas volcánicas, pero los investigadores habitualmente no han considerado el efecto de los óxidos de hierro, quizás por su baja cantidad relativa, que implicaría una escasa influencia en el comportamiento fisicoquímico, ya sea del alofán o del suelo completo.

Esta situación ha motivado el presente trabajo que pretende contribuir al conocimiento de las características propias del alofán a través del estudio de la carga superficial y de los parámetros termodinámicos que controlan el equilibrio de intercambio y el efecto que sobre dichos parámetros y la carga superficial ejercen los recubrimientos, principalmente los de óxidos de hierro.

---

## 2.- EFFECTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL PUNTO DE CARGA CERO DE COLOIDES NATURALES.

### 2.1. Introducción

La carga superficial que presentan los alumino-silicatos y los sesquióxidos de hierro y aluminio amorfos en suspensión acuosa induce la formación de una doble capa eléctrica al distribuirse en la solución una cantidad de cargas eléctricas equivalente a la carga superficial, pero de signo opuesto (Overbeek, 1952a y Van Olphen, 1963).

La distribución de la carga en la solución ha sido descrita por diversos investigadores; en este trabajo sólo se presentarán los tratamientos de Gouy-Chapman y Stern.

#### 2.1.1. Tratamiento de la doble capa difusa de Gouy-Chapman.

Este tratamiento permite conocer la distribución de cargas en la solución y da información relacionada con carga superficial, potencial eléctrico, efecto de la concentración de electrólito y espesor de la doble capa.

En el ejemplo que a continuación se presenta se ha considerado una superficie cargada negativamente.

Se supone que la carga del sólido está uniformemente distribuida sobre una superficie plana de extensión infinita, considerando que los contraiones son cargas puntuales atraídas solamente por fuerzas coulombicas. Los contraiones tienden a difundir debido a una gradiente de concentración. Esta situación se presenta en el gráfico N° 5 donde se aprecia que los cationes son atraídos disminuyendo su concentración en función de la distancia; lo inverso ocurre con los aniones. El solvente es considerado un medio continuo que sólo influye por su constante dieléctrica.

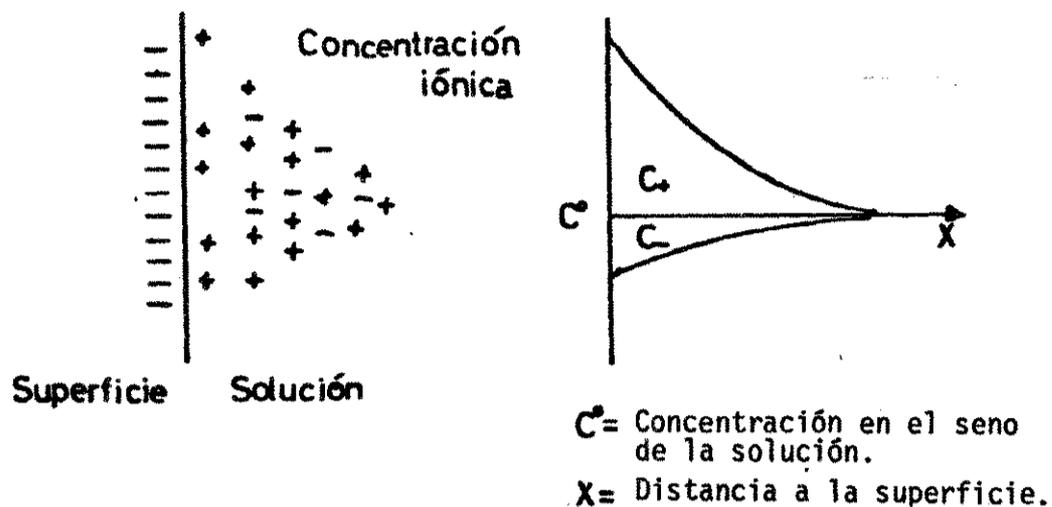


Figura N° 5. Representación esquemática del modelo de la doble capa difusa de Gouy-Chapman.

La ecuación de Poisson describe el cambio de potencial desde un potencial  $\psi_0$  a una distancia cero hasta un potencial  $\psi$  en el seno de la solución basándose en las interacciones coulombicas

$$\nabla \psi = - \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (1)$$

siendo  $\psi$  = potencial

$\epsilon$  = constante dieléctrica

$\rho$  = densidad de carga

$$\nabla = \sum \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$$

Sólo se considera la variación de potencial en el eje  $X$ , dado que la superficie es plana. Una expresión tipo Boltzmann rige la distribución de los iones en la solución, en la cual

$$n_i = n_{i0} \exp(-z_i e \psi/kT) \quad (2)$$

y  $n_i$  = concentración de iones  $i$  correspondiente a un potencial  $\psi$  expresado en número de iones por centímetro cúbico,

Si los potenciales son pequeños, de tal manera que  $ze\psi_0/2kT$  es menor que uno, los exponenciales se pueden expandir en serie, con lo que

$$\sigma = \frac{\epsilon nkT}{2\pi} \times \frac{ze\psi_0}{kT} = \frac{e\kappa}{4\pi} \psi_0 \quad \text{cuando } x = 0 \quad (8)$$

en que

$$\kappa = \frac{8\pi n z^2 e^2}{\epsilon kT}$$

La carga y el potencial son proporcionales entre sí y la doble capa se comporta como un condensador cuya distancia entre placas o espesor de la doble capa es  $1/\kappa$ .

La segunda integración de la ecuación (4), considerando valores pequeños de potencial, conduce a

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (9)$$

que indica la variación exponencial del potencial con la distancia y el efecto de la concentración y carga de los iones.

Para una superficie cargada positivamente son válidas las mismas deducciones haciendo los cambios de signo pertinentes.

El tratamiento de Gouy-Chapman no es adecuado para describir sistemas en los cuales los potenciales superficiales son muy grandes o las soluciones son muy concentradas, ya que la expresión exponencial sitúa los iones más cerca de la superficie de lo que en realidad están, dado que los considera como cargas puntuales.

### 2.1.2. Tratamiento de Stern de la doble capa.

Este tratamiento considera el tamaño iónico y la posibilidad de adsorción específica en un sistema coloide-solución.

Supone dos distribuciones de los iones en la solución: la primera formando una capa de iones denominada capa de Stern, en la cual el potencial decae lineal y rápidamente desde la superficie (distancia cero)

hasta una distancia  $\delta$ , la segunda desde  $\delta$  hasta  $\infty$  en la cual la distribución de iones y la variación del potencial se describen por el tratamiento de Gouy-Chapman. El modelo de Stern se puede apreciar en la figura N° 6.

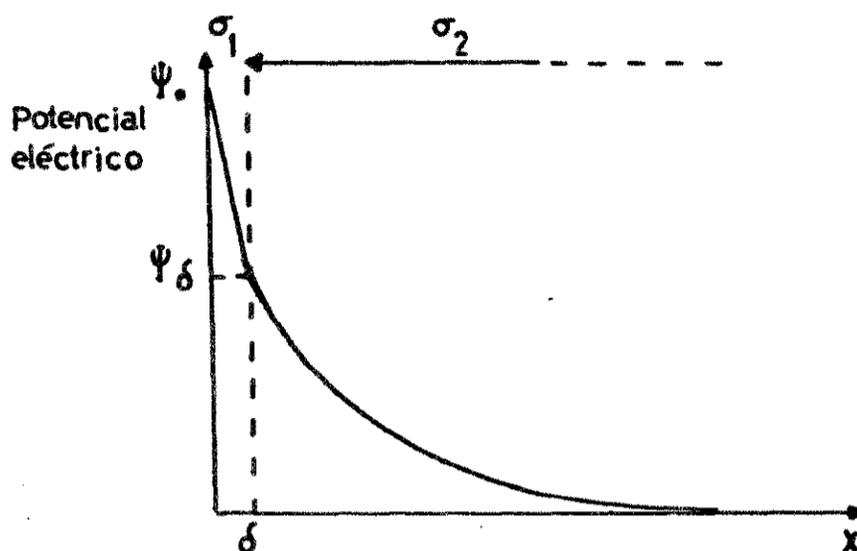


Figura N° 6. Representación esquemática de la teoría de Stern de la doble capa.

La carga superficial es

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (10)$$

donde  $\sigma_1$  = carga en la capa de Stern

$\sigma_2$  = carga en la capa difusa

La carga  $\sigma_1$  se obtiene por medio de aproximaciones estadísticas

siendo:

$$\sigma_1 = \frac{N_1 z e}{1 + (N_A \rho / nM) \exp\{(-ze\Psi_\delta + \phi)/kT\}} \quad (11)$$

con  $N_1$  = N° de sitios de adsorción disponibles por  $\text{cm}^2$

$N_A$  = N° de Avogadro

$\rho$  = densidad del líquido

$M$  = peso molecular del solvente

$\phi$  = potencial químico introducido en la expresión para incluir la adsorción específica y fuerzas adicionales sobre los

contraiones.

La expresión de  $\sigma_2$  es la dada por Gouy-Chapman (ecuación 8) en la que se reemplaza  $\psi_0$  por  $\psi_\delta$ .

### 2.1.3. Clasificación de las superficies y de los iones en solución.

El análisis cualitativo de las variaciones del potencial y de la carga en la doble capa sólo se puede hacer si se consideran los tipos de iones en solución y las superficies con las cuales interactúan.

Si bien en una solución en equilibrio con un coloide existen coiones y contraiones, por conveniencia, los iones en solución los clasificaremos como:

- I) Iones indiferentes. Los iones indiferentes actúan como contraiones, su energía de interacción es de tipo coulombica y es del orden de 2 kcal/mol.
- II) Iones específicamente adsorbidos. Estos tienen una alta energía de interacción con las superficies, llegándose incluso a la formación de enlaces covalentes.
- III) Iones determinantes del potencial. Son iones que pasan en forma reversible a través de la interfase entre el coloide y la solución, interfase que actúa como una membrana semipermeable para los iones indiferentes. El fenómeno está controlado por la concentración de la solución.

Las superficies se pueden definir, en forma arbitraria, como:

- I) Superficies de carga constante. Poseen cargas que provienen de sustituciones isomórficas. Un cambio de la concentración de electrólito indiferente en la solución en equilibrio con el coloide sólo origina una variación del potencial de la superficie.
- II) Superficies de potencial constante. Sus cargas provienen de la adsorción de iones determinantes del potencial y de la ruptura de

enlaces terminales. Cambios en la concentración de electrólito indiferente hacen variar la carga de la superficie.

#### 2.1.4. Relaciones potencial-carga.

Las variaciones del potencial y la carga en ambos tipos de superficies, causadas por los cambios de concentración de la solución en equilibrio con el coloide han sido analizadas, a nuestro saber, solamente en forma comparativa (Van Olphen 1963; Stumm y Morgan 1970), pero no a través de un análisis lógico como el que se desarrolla en el presente trabajo. Las variaciones de potencial y carga se pueden analizar a partir de la relación establecida por la ecuación (8), reordenada de la siguiente manera:

$$\Psi_0 = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon\kappa} \quad (12)$$

##### a) Superficies de carga constante.

Un aumento en la concentración de electrólito indiferente provoca un aumento de  $\kappa$  y por lo tanto una disminución del potencial de la superficie; además se comprime la doble capa, pero por definición, se mantiene la carga. La situación se aprecia con mayor claridad en los gráficos N° 7 y 8.

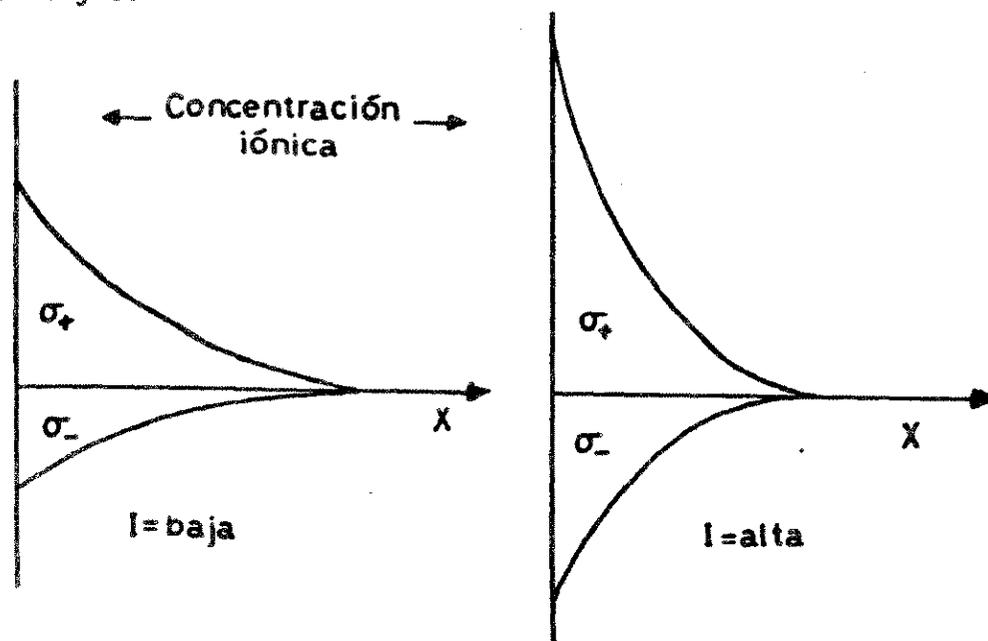


Figura N° 7. Distribución de los iones positivos y negativos en función de la distancia a la superficie, a distinta fuerza iónica (I) para una superficie de carga constante.

Dado que la carga es constante, se cumple que:

$$\sigma_{I \text{ baja}} = \sigma_+ + \sigma_- = \sigma_{I \text{ alta}}$$

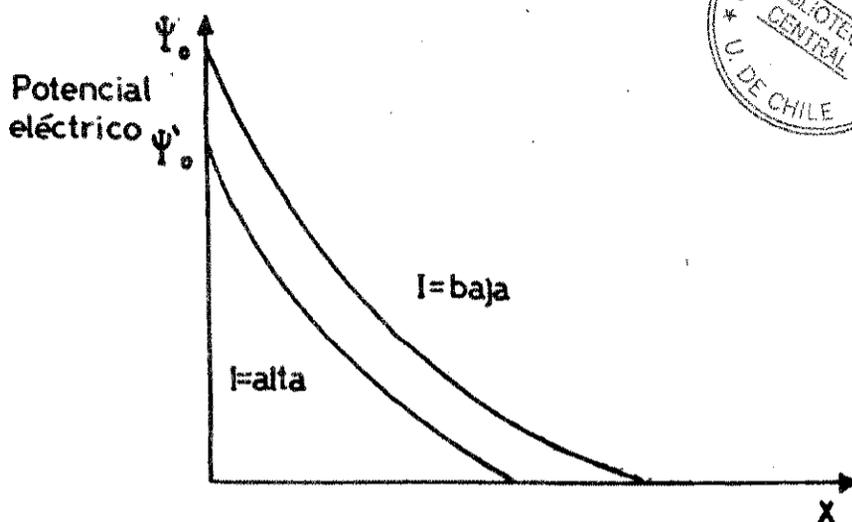


Figura N° 8. Distribución del potencial eléctrico en la doble capa difusa a alta y baja fuerza iónica (I) en función de la distancia a la superficie cuando su carga es constante.

b) Superficies de potencial constante.

Estas interactúan con los iones determinantes del potencial y por lo tanto la mantención de un potencial implica mantener constante la actividad de dichos iones en la solución; pero estos iones generarían en la superficie una carga de su mismo signo.

Si se mantiene constante en la solución la actividad de los iones determinantes del potencial y se aumenta la fuerza iónica;  $\psi$  decae más rápidamente por compresión de la doble capa, ya que - por definición -  $\psi$  es constante. El efecto es representado en la figura N° 9.

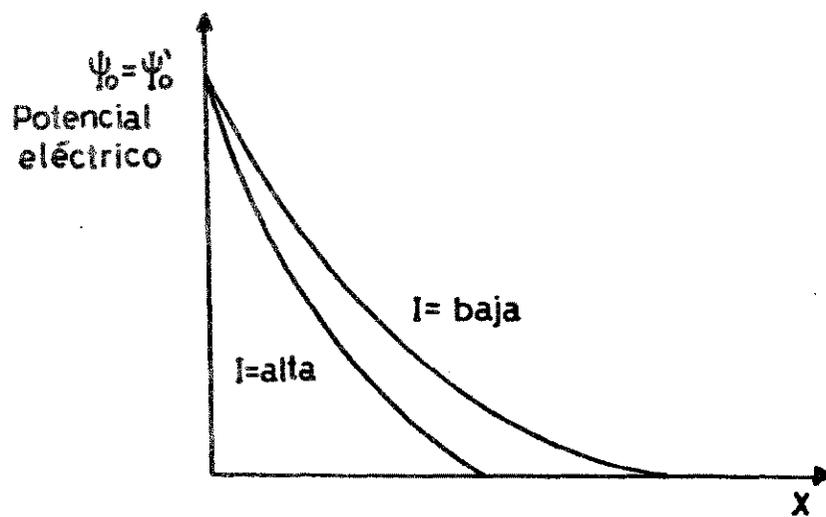


Figura N° 9. Distribución del potencial eléctrico en la doble capa difusa a fuerza iónica (I) alta y baja, en función de la distancia a la superficie cuando su potencial es constante.

De acuerdo con la ecuación (12), la única manera de mantener constante  $\psi_0$  frente a un incremento de  $\kappa$  en función de la concentración, es que la carga también aumente; relación que está representada en la figura N° 10.

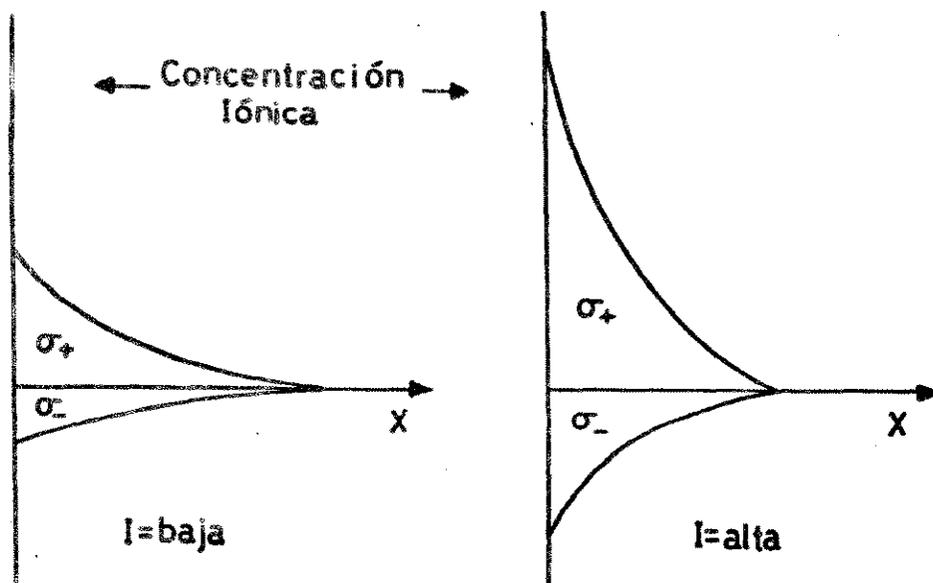


Figura N° 10. Distribución de los iones positivos y negativos en función de la distancia a la superficie, a distinta fuerza iónica (I) en una superficie de potencial constante.

Dado que el potencial es constante,

$$\sigma_{I \text{ alta}} > \sigma_{I \text{ baja}}$$

Para explicar esta situación se debe tener en cuenta que un aumento de la fuerza iónica provoca una disminución de la actividad de los iones determinantes del potencial. Por lo tanto, para mantener la actividad de los iones en el mismo nivel se debe aumentar su concentración en la solución, lo que produce un mayor depósito de los iones determinantes del potencial en la superficie, aumentando de esta forma la carga de la partícula coloidal.

#### 2.1.5. Punto de carga cero.

La presencia de iones determinantes del potencial origina una doble capa reversible, cuya carga superficial está dada por la relación

$$\sigma_S = F(z_+ \Gamma_+ + z_- \Gamma_-), \quad (13)$$

en que  $F$  = constante de Faraday

$z$  = valencia con signo

$\Gamma$  = densidad de adsorción de los iones determinantes del potencial.

En el caso de los sesquióxidos de hierro y aluminio y del alofán, los iones determinantes del potencial son  $H^+$  y  $OH^-$  y la ecuación (13) se presenta como

$$\sigma_S = e(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}). \quad (14)$$

En la ecuación (14) y en la figura N° 1 se observa claramente que hay una situación en la cual  $\sigma_S = 0$ , que es función de los iones determinantes del potencial. Al valor de pH, en el cual esto sucede, se le denomina Punto de Carga Cero (P.C.C.) y en algunos casos especiales Punto Isoeléctrico (P.I.E.). Parks (1967) ha definido el P.C.C.

para cualquier superficie sólida compleja como el valor de pH en el cual la carga superficial proveniente de todas las fuentes es cero, y P.I.E. como un P.C.C. que se origina por la interacción de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , el sólido y agua; sin embargo, de acuerdo con otros conceptos presentados, el mismo autor define al P.I.E. como el P.C.C. de una superficie simple.

Lo anteriormente expuesto señala que estos coloides se comportan como electrodos reversibles tal como lo hacen los de AgI y AgCl, extensamente usados en determinaciones químicas. Por esta razón, el potencial de la doble capa se puede plantear de la misma manera como se hace con cualquier electrodo reversible, por lo tanto

$$\Psi_0 = E - E_0, \quad (15)$$

donde  $E_0$  es el potencial de la pila en el P.C.C., con lo cual

$$\Psi_0 = \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_+}{a_+ \text{ en PCC}} = \frac{RT}{z_- F} \ln \frac{a_-}{a_- \text{ en PCC}}. \quad (16)$$

Esta es una expresión tipo Nernst, cuya completa validez para óxidos metálicos no ha sido comprobada; sin embargo algunas experiencias de Marshall (1964), utilizando membranas de arcilla, han tenido cierto éxito.

#### 2.1.6. Determinación del punto de carga cero.

De entre los métodos propuestos para determinar el P.C.C. quiéramos destacar los siguientes:

##### I) Titulación potenciométrica de una suspensión finamente dividida,

descrito por Overbeek y Bungenberg (1952). Está basada en la titulación seriada de la suspensión de un coloide homoiónico, en la que se determina la cantidad de  $H^+$  u  $OH^-$  necesarios para llevar el sistema a valores de pH dados y graficando posteriormente carga neta vs pH, previa corrección.

II) Adsorción no específica de iones, propuesto por Schofield (1949).

Se establece un equilibrio entre un coloide homoiónico y una solución de electrólito indiferente de una determinada concentración, abarcando el rango de pH adecuado. Los iones adsorbidos se desplazan y se procede a determinar sus cantidades. Estos valores se consideran equivalentes a las cargas positivas y negativas, lo que permite graficar carga vs pH.

III) Determinaciones basadas en propiedades electrocinéticas (Mysels, 1959).

Se pueden citar a modo de ejemplo las mediciones de velocidad de sedimentación con potencial aplicado y la medición de la velocidad de migración electroforética.

2.1.7. Mediciones de punto de carga cero por micromigración electroforética.

Dado que en el presente trabajo se empleó la micromigración electroforética para la determinación del P.C.C., es necesario referirse más detalladamente a las características de estas mediciones.

Si se aplica un campo eléctrico a una suspensión de partículas cargadas, éstas se mueven acompañadas por una parte de los contraiones que mantienen la electroneutralidad. Mysels (1959) lo describió mediante el esquema presentado en la figura N° 11.

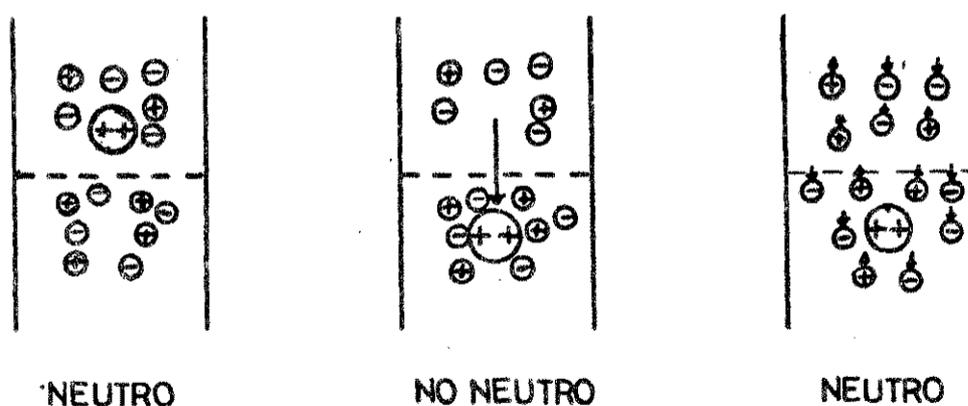


Figura N° 11. Representación esquemática de la mantención de la neutralidad en un proceso de transporte.

Considerando las teorías de la doble capa se puede sostener que la partícula coloidal se mueve junto con la capa de Stern y una pequeña parte de la capa difusa de Gouy-Chapman; este conjunto se ha denominado capa hidrodinámica. El potencial de la capa hidrodinámica, también denominado Potencial Zeta (P.Z.), es distinto del potencial de la capa de Stern, pero representa una buena aproximación de ella. Considerar  $\psi_\delta = \text{P.Z.}$  involucra un error menor que un 10% (Lyklema 1966). Esta situación se representa en la figura N° 12.

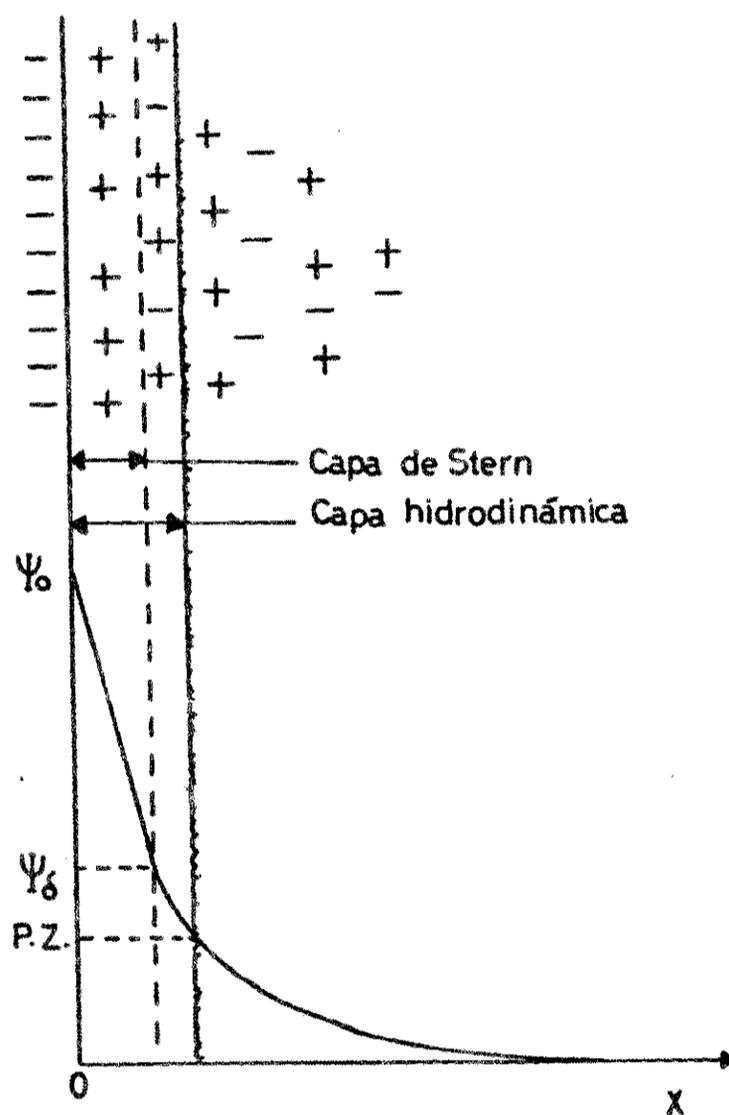


Figura N° 12. Representación de la doble capa y de los distintos potenciales que allí existen.

Las mediciones de migración sólo informan acerca de la velocidad, pero esta magnitud puede ser transformada en medida de P.Z. mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (ecuación 17), aplicable a partículas microscópicamente visibles. Con ayuda del concepto de condensador de placas paralelas, con una distancia igual al espesor de la doble capa, se ha establecido la relación

$$P.Z. = M.E. \times \frac{4\pi\eta}{D} \quad (17)$$

P.Z. = unidades electrostáticas, en Volt

M.E. = velocidad de migración electroforética de la partícula en cm/seg por Volt/cm

$\eta$  = viscosidad del medio en poise.

D = constante dieléctrica del medio.

Esta expresión se transforma en

$$P.Z. = 113.000 \frac{\eta}{D} M.E. \quad (18)$$

cuando se expresa P.Z. en milivoltios y la M.E. en micrones por segundo.

Fundamentalmente el potencial zeta y la velocidad de migración están relacionados por medio de una constante; en forma análoga Henry estableció que la carga de la partícula es función de la velocidad de migración. Por lo tanto, los valores de P.Z. en función del pH informan indirectamente acerca de la carga de las partículas.

En las ecuaciones (17) y (18) hay algunos puntos que necesitan ser justificados:

- I) No consideran la forma de la partícula; Henry (1931) demostró su validez en esferas y cilindros y recientemente Morrison (1970) la hizo válida para cualquier forma de partícula.
- II) Consideran iguales las constantes dieléctricas del medio y de la superficie de las partículas; Lyklema y Overbeek (1961) establecieron más tarde que el efecto de una variación de D es muy pequeño.

III) Consideran iguales las viscosidades del medio y de la superficie de las partículas; Lyklema y Overbeek (1961) determinaron que trabajando con electrolitos 1 : 1 en baja concentración los errores son pequeños; Hunter (1966) considera que este efecto es aún menor cuando las medidas de P.Z. son menores de 60 mV.

Mayores consideraciones teórico-prácticas se encuentran en los trabajos de Stigter y Mysels (1955) y Overbeek (1952b) y en la obra de Mysels (1959).

#### 2.1.8. Relación Composición - Punto de carga cero.

El punto de carga cero de cualquier estructura es función de su composición; basándose en ello Parks (1965, 1967) ha propuesto un método que permite calcular teóricamente este valor para óxidos simples y complejos.

En estructuras simples tales como  $Al_2O_3$  u  $Fe_2O_3$ , se usa por definición el concepto de punto isoelectrico, reservándose punto de carga cero para óxidos complejos. Ambos tipos de valores se encuentran afectados por los siguientes factores de acuerdo con Parks (1965 y 1967):

I) Carga del catión. En general, existe una relación inversa: a mayor estado de oxidación corresponde un menor punto isoelectrico, por ejemplo:

$M_2O$	P.I.E. > pH 11,5
$M_2O_3$	P.I.E. entre pH 6,5 - 10,7

II) Hidratación del óxido. En los valores presentados en la tabla N° 1 se observa un aumento del P.I.E. con la hidratación, excluyendo la sílice, que es una de las excepciones.

Tabla N° 1. Efecto de la hidratación y la estructura en el P.I.E. de algunos óxidos

	P.I.E. anhidro	P.I.E. hidratado
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ octaédrico	6,7	8,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$ octaédrico	6,7	9,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$ tetraédrico	4,7	6,8
$\text{SiO}_2$ tetraédrico	2,4	1,8

III) Geometría de la estructura. Los valores de la tabla N° 1 permiten apreciar la influencia de la geometría del sistema, que se manifiesta indistintamente en estado anhidro o hidratado.

IV) Efecto de las impurezas. Pueden estar ocupando posiciones estructurales o encontrarse específicamente adsorbidas; tienen la tendencia a desplazar los P.I.E. hacia sus propios valores.

Considerando estos factores y suponiendo que los iones son cargas puntuales, Parks (1965 y 1967) ha propuesto la siguiente expresión para el cálculo del P.I.E.:

$$\text{P.I.E.} = A - B (z/R) - C (\text{EECC}) \quad (19)$$

en que A y B son constantes que entre otros factores incluyen estados de hidratación e interacciones coulombicas;

z es la valencia del catión, R representa el radio del catión más el doble del radio del oxígeno y C(EECC) representa una corrección por energía de estabilización de campo cristalino (EECC).

El P.C.C. de los óxidos complejos se calcula como un promedio ponderado de los P.I.E. correspondientes a cada uno de los óxidos simples que lo componen. Parks (1965 y 1967) ha establecido la siguiente relación para determinar el P.C.C. de un óxido binario:

$$P.C.C. = - \frac{\sigma_i(x)}{K} + \frac{1}{1+x} (P.I.E._A) + \frac{x}{1+x} (P.I.E._B). \quad (20)$$

Siendo  $\sigma_i/K$  una expresión relacionada con la carga estructural que - de existir - le confiere sólo un valor cualitativo a la expresión.

Como se ha visto a través del análisis previo, el punto de carga cero es el parámetro más importante para describir el comportamiento de la doble capa eléctrica en una superficie de carga variable, ya que permite relacionar composición y estructura con carga, cuyas variaciones regulan importantísimos fenómenos coloidales como por ejemplo floculación, dispersión y capacidad de intercambio.

El P.C.C. ha sido ampliamente estudiado, existiendo una diversidad de maneras para determinarlo. Desafortunadamente, para aluminio-silica amorfos existe poca información y los valores conocidos son bastante discordantes. Por otra parte, en la determinación del P.C.C. de alofán y compuestos que lo contienen se ha empleado principalmente métodos químicos; existe por lo tanto un doble interés en estudiar el comportamiento de la carga superficial de estos coloides amorfos utilizando el método físico de la migración electroforética. Este método, por la naturaleza de las muestras, es el más apropiado para tratar de esclarecer el papel que, sobre el comportamiento superficial del alofán, tienen recubrimientos tales como óxidos de hierro amorfo y materia orgánica.

## 2.2. Materiales y Métodos

### 2.2.1. Materiales.

#### a) Coloides inorgánicos naturales.

Constituidos por partículas cuyo diámetro aparente es menor que dos micrometros, los coloides inorgánicos naturales corresponden fundamentalmente a alumino-silicatos de carácter amorfo que han sido sometidos a diferentes tratamientos para obtener muestras con distintos tipos y grados de recubrimientos.

Estos materiales se obtuvieron de los horizontes B de suelos chilenos derivados de cenizas volcánicas. Los suelos empleados fueron Arrayán, Temuco y Puerto Octay, cuya caracterización ha sido descrita por G. Galindo (1974).

#### b) Coloides inorgánicos sintéticos.

Son óxidos de hierro y de aluminio y sílice de baja cristalinidad que han sido preparados por precipitación en los medios adecuados.

### 2.2.2. Métodos.

#### a) Preparación de coloides homoiónicos en potasio.

Los procesos de extracción y preparación de las muestras se resumen en la figura N° 13. Estos procesos se detallan a continuación:

I) Destrucción de materia orgánica. Se aplicó el método descrito por Kunze (1965), basado en la oxidación con peróxido de hidrógeno al 30%. La adición del oxidante se prolonga hasta que no se observen residuos oscuros. Posteriormente se hace un lavado con agua destilada para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno.

II) Extracción de óxidos de hierro "libres". Se empleó el método de Mehra y Jackson (1960) que consiste en un tratamiento de las partículas

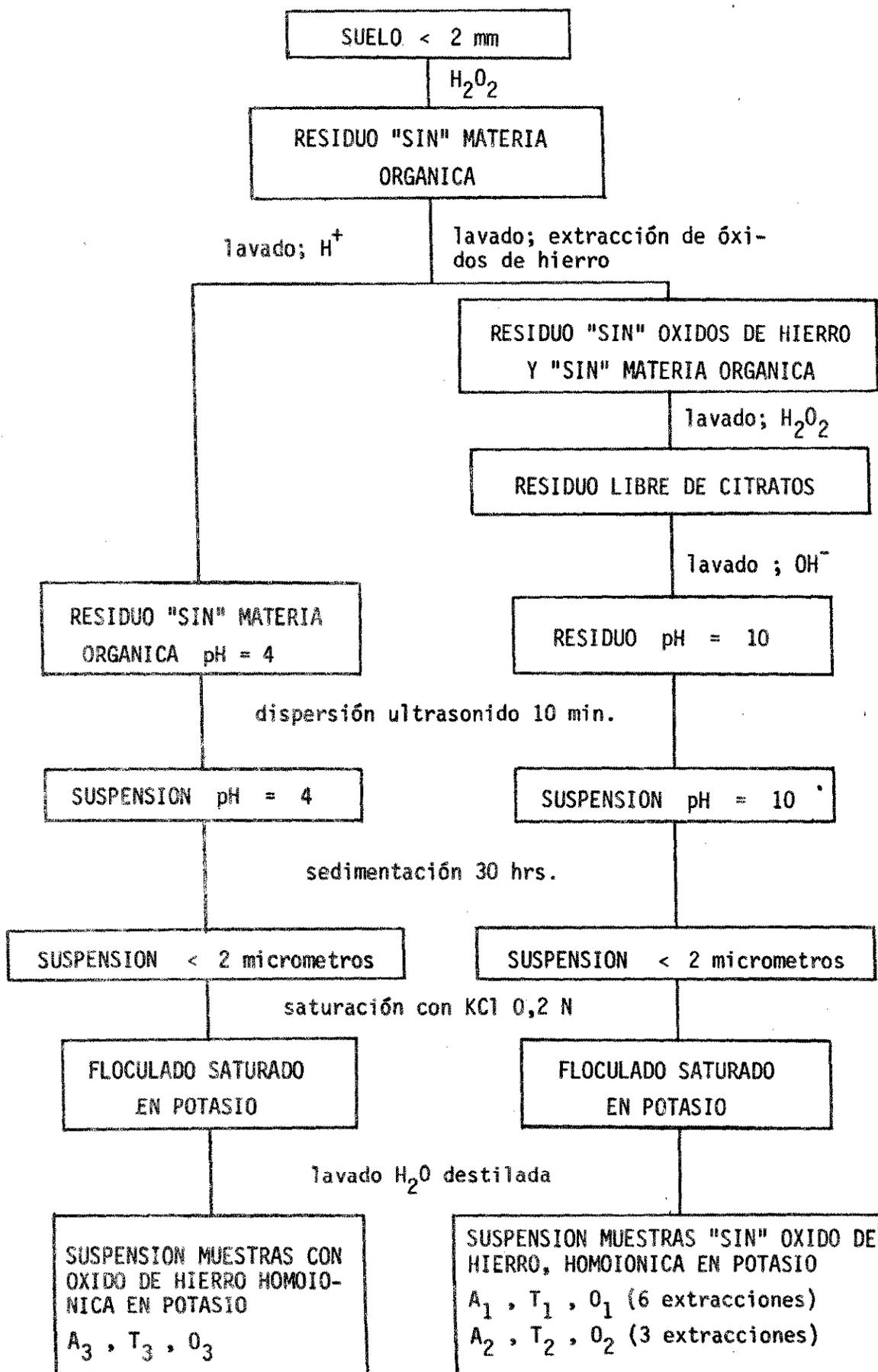


Figura N° 13. Diagrama de extracción y preparación de muestras.

con una solución reductora complejante (ditionito-citrato) en medio tamponado (bicarbonato). De acuerdo con la naturaleza de las muestras que se deseaba obtener, el procedimiento se aplicó tres o seis veces. Los citratos que hubiesen podido quedar adsorbidos fueron eliminados por destrucción con peróxido de hidrógeno, seguida de lavados con agua destilada.

III) Obtención de la fracción menor de 2 micrometros. Las fracciones menores de 2 micrometros de las muestras sometidas a los distintos tratamientos se obtuvieron por sedimentación basándose en la ley de Stokes, que relaciona el diámetro de la partícula con la velocidad de sedimentación. La dispersión de las partículas se efectuó por aplicación de ultrasonido (U.S.) en un medio óptimo en dependencia de las características de la carga superficial. En todos los casos se hicieron dos aplicaciones de U.S. con un tiempo total de 10 minutos. Para evitar el aumento excesivo de la temperatura se recurrió, además de la discontinuidad de la aplicación de U.S., al uso de un baño termorregulador. El equipo empleado fue un Biosonik IV .

Las muestras que fueron tratadas sólo con peróxido de hidrógeno se dispersaron a  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$  logrado por adiciones de ácido clorhídrico 0,1 N. Las muestras con tres o seis extracciones de óxidos de hierro se dispersaron a  $\text{pH} 10,0 \pm 0,2$  obtenido por adición de hidróxido de potasio 0.1 N. Las dispersiones así obtenidas se diluyeron con soluciones de  $\text{pH} = 4$  o  $\text{pH} = 10$  respectivamente, en probetas de un litro y se dejaron sedimentar por 30 horas. Luego se separaron los líquidos sobrenadantes conteniendo las partículas menores de 2 micrometros con ayuda de un sifón colocado a una profundidad de 20 cm.

Las muestras menores de 2 micrometros sometidas sólo a la destrucción de materia orgánica se denominaron  $A_3$  ;  $T_3$  y  $O_3$  para las derivadas de los suelos Arrayán, Temuco y Puerto Octay respectivamente. Las

muestras que fueron sometidas además, a 3 o 6 extracciones, las hemos de signado  $A_2$ ,  $T_2$ ,  $O_2$  y  $A_1$ ,  $T_1$ ,  $O_1$  respectivamente.

IV ) Homoionización de las muestras. Todas las muestras se saturaron en potasio, empleando volúmenes de una solución de cloruro de potasio 0,2 N equivalente a 50 veces la capacidad de intercambio catiónico de la muestra. Posteriormente se procedió a lavar con agua destilada, hasta ausencia de cloruros en el sobrenadante. Para evitar los efectos que produce el secado sobre las propiedades físicas y químicas de las muestras (Kubota, 1972; Schalscha et al. 1965), se las guardó como suspensiones (aproximadamente 40 g/l) en envases de polietileno.

En toda la metodología que involucra equilibrios, saturaciones o lavados se empleó la secuencia: dispersión por U.S., agitación mediante un sistema recíproco y separación de fases por centrifugación a  $15.000 \times G$ .

b) Preparación de óxidos sintéticos de baja cristalinidad. El óxido de hierro hidratado [  $FeO(OH)$  ] se preparó de acuerdo con la técnica descrita por Brauer (1965), en la cual una solución 2M de nitrato férrico hidratado se vierte lentamente sobre una solución 2,3M de amoníaco, enfriando si es necesario.

El óxido hidratado de aluminio y la sílice se prepararon de acuerdo con las técnicas descritas por Watana (1963). El óxido hidratado de aluminio se preparó adicionando amoníaco 3 : 1 a una solución de sulfato de aluminio al 30%. La sílice se obtuvo llevando una solución de silicato de sodio a pH 6,5 - 7,0 con ácido clorhídrico 0.1N.

Los óxidos así sintetizados se lavaron con agua destilada siguiendo la secuencia señalada anteriormente.

c) Análisis mineralógico.

I) Espectroscopía infrarroja (I.R.). Todas las muestras se secaron a  $105^{\circ}C$ , se molieron en mortero de ágata y se comprimieron en mezcla

con bromuro de potasio; las mediciones se hicieron en el rango 2,5 a 19  $\mu\text{m}$  en un equipo Leitz.

II) Difracción de rayos X. Los diagramas de los coloides naturales se obtuvieron con muestras concentradas usando un equipo Philips-Norelco con filtro de Ni y anticátodo de Cu-K $\alpha$ .

III) Análisis térmico diferencial (ATD). Para efectuar este análisis los coloides naturales se pusieron en equilibrio durante 48 hrs. con una atmósfera de 56% de humedad relativa a presión reducida, sobre una solución saturada de nitrato de magnesio hidratado con seis moléculas de agua. El ATD se efectuó en atmósfera de nitrógeno, con termocuplas de Pt-Pt/Rh a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un aparato Natusch.

d) Análisis químico.

Previa fusión de los coloides naturales con carbonato de sodio en crisoles de Wolframio, se procedió a hacer las determinaciones de Al y Fe por espectrofotometría de absorción atómica y de Si por espectrofotometría de absorción en el rango visible.

e) Medición del punto de carga cero.

Estas determinaciones se hicieron por micromigración electroforética usando un equipo Zeta Meter (figura N° 14), constituido por un microscopio Zeiss y una celda Riddick tipo II UVA (figura N° 15) con cátodo de Pt-Ir y ánodo cilíndrico de Mo. El diseño del conjunto permite efectuar mediciones de velocidad de migración en una zona donde no existe flujo electroosmótico; se aprecia con más detalle en la ampliación presentada en la figura N° 16. Los problemas derivados de la interacción de las partículas se obviaron usando suspensiones diluidas de alrededor de 20 mg por 100 ml. Estas suspensiones se llevaron a diferentes valores de pH por adición de hidróxido de potasio o ácido clorhídrico 0,1 N, cubriendo

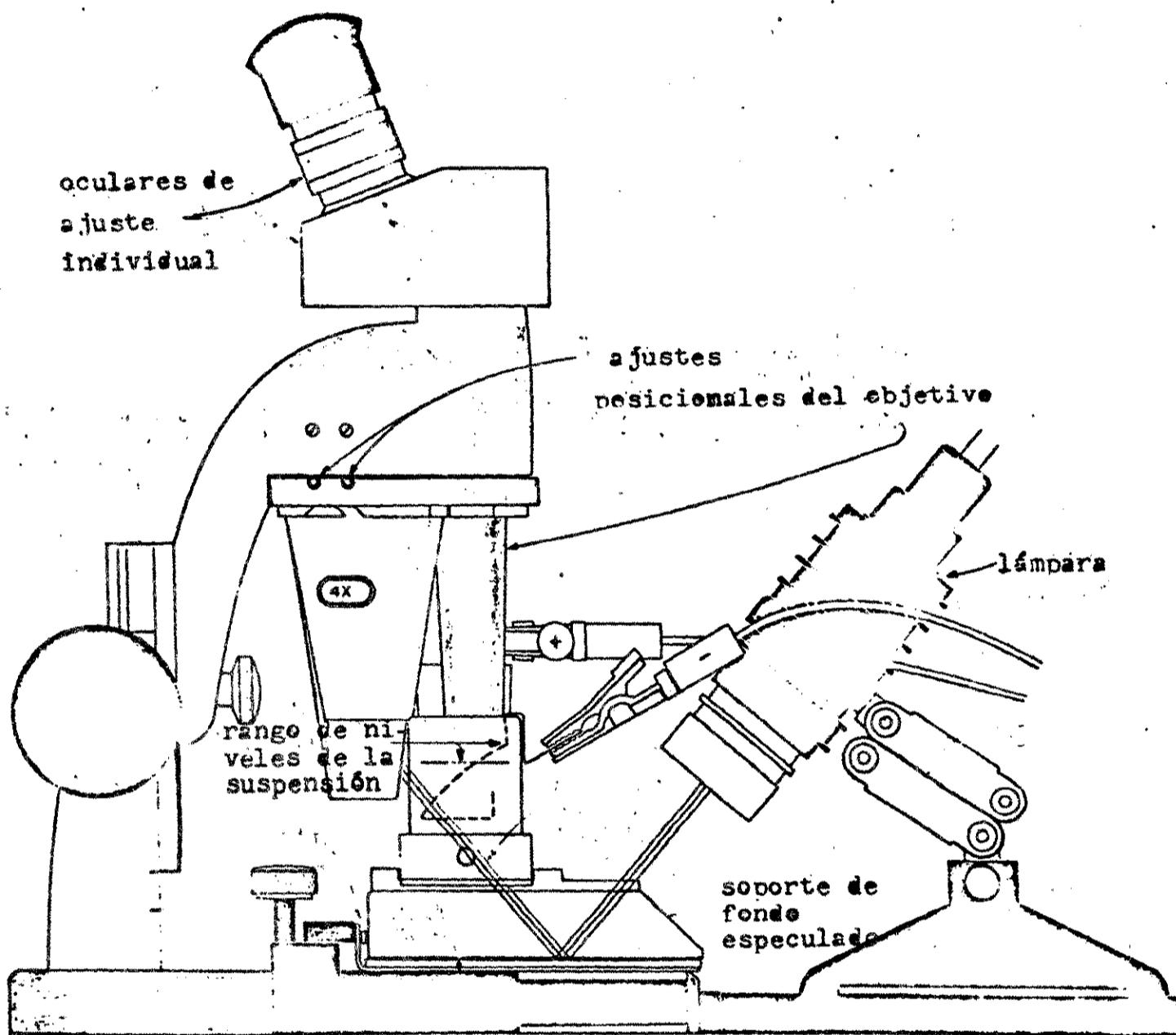


Figura N° 14. Conjunto de microscopio y celda para mediciones de velocidad de migración.

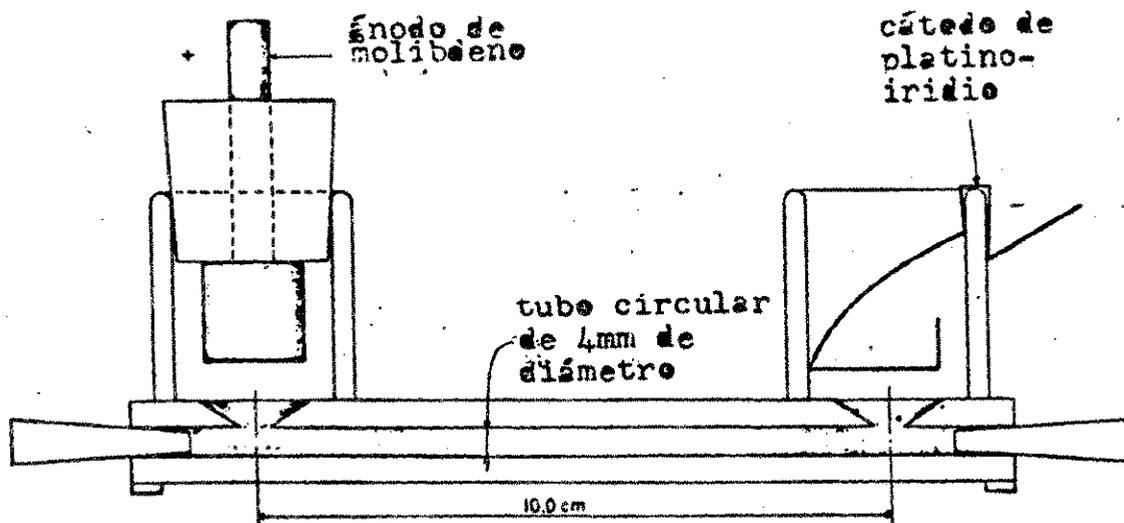


Figura N°15. Celda Riddick Tipo II UVA para mediciones de velocidad de migración.

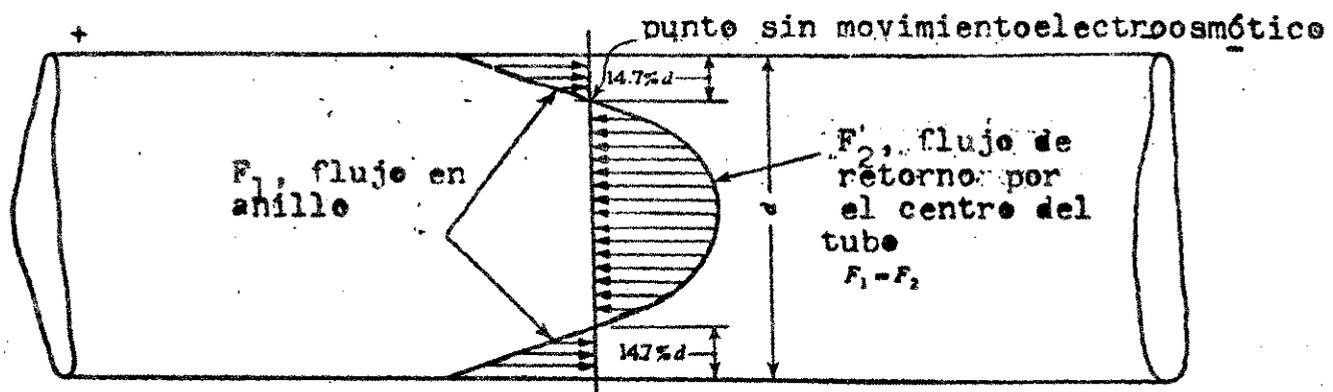


Figura N° 16. Representación de los distintos flujos existentes en el interior de un tubo cilíndrico al aplicar un potencial eléctrico.

un rango entre pH 2 y pH 11. La fuerza iónica varió entre  $8 \times 10^{-4}$  y  $1.2 \times 10^{-3}$  moles/litro lo que implica que prácticamente no hay efecto sobre el potencial zeta.

f) Medición de superficie específica.

Muestras de suspensión homoiónica en potasio fueron secadas por liofilización y se les determinó el área superficial mediante el uso de etilen glicol monoetil eter (EGME) y nitrógeno.

I) Método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (método B.E.T.)

Este procedimiento está basado en la adsorción de nitrógeno a temperaturas cercanas a su punto de ebullición. Las mediciones se hicieron en un Sorbsómetro Perkin Elmer modelo 212-D.

II) Método propuesto por Heilman, Carter y González (1965). Este método

está basado en la adsorción de EGME a una presión de vapor de 0,25 mm de Hg sobre cloruro de calcio impregnado de EGME.

## 2.3. Resultados y Discusión

### 2.3.1. Efecto de los tratamientos preparativos.

#### a) Destrucción de la materia orgánica.

El tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno ha sido criticado por no ser lo bastante enérgico como para destruir toda la materia orgánica y porque origina oxalatos que pueden quedar adsorbidos en la superficie de las partículas. Estos hechos han sido demostrados por Farmer y Mitchell (1963) y Lavkulich y Wiens (1970), quienes han informado que el contenido de carbono residual varía entre un 0,1 y un 1%. Los efectos de la materia orgánica residual y la presencia de oxalatos hay que considerarlos desde dos puntos de vista, uno relacionado con el análisis mineralógico y el otro con los fenómenos de superficie. La destrucción incompleta de la materia orgánica y la presencia de oxalatos ocasiona problemas en la interpretación del A.T.D. La adsorción específica de oxalatos altera la carga y por lo tanto afecta cualquier medición que está basada en ella.

Los espectros infrarrojos de las muestras no presentan las bandas de absorción características a 5,9 y 7,75 micrometros lo que permite descartar la presencia de oxalatos. La materia orgánica residual, que alcanzó valores menores de 1% de carbono en los análisis elementales efectuados en las muestras provenientes de suelos con mayor contenido de materia orgánica, no incidió en los A.T.D., ya que se efectuaron en atmósfera de nitrógeno.

Sin lugar a dudas, la materia orgánica residual puede afectar en alguna medida la superficie de la matriz inorgánica, pero al no existir una metodología más adecuada, se debe suponer que el comportamiento de los coloides lo determinan mayoritariamente las propiedades de la parte inorgánica.

b) Efecto de la extracción de óxidos de hierro.

El método propuesto por Mehra y Jackson (sección 2-2-2 a II) somete los coloides a un tratamiento bastante drástico, disolviendo no sólo los óxidos de hierro sino que también compuestos de silicio y aluminio. Los compuestos de aluminio se disuelven en mayor proporción que los de silicio. El aluminio extraído se supone que proviene mayoritariamente de compuestos amorfos, a diferencia de los óxidos de hierro, que pueden ser tanto amorfos como cristalinos (Aomine y Kawasaki, 1963; Follett, McHardy, Mitchell y Smith, 1965; Kawai, 1969; Galindo, 1974). Aún cuando se ha observado que este tratamiento origina un aumento de la capacidad de intercambio de cationes, no han sido propuestos aún los mecanismos que lo originan (Aomine y Kawasaki, 1963 y Kawai, 1969).

Además este tratamiento puede originar la adsorción específica de citrato, incidiendo en la carga y por lo tanto en el comportamiento de las partículas. Por este motivo, las muestras fueron posteriormente tratadas con peróxido de hidrógeno y la suspensión fue llevada a pH = 10 a fin de destruir y desorber el citrato que eventualmente pudiera haber quedado adsorbido.

c) Efecto del ultrasonido.

Se debe recurrir al ultrasonido para evitar el uso de agentes químicos dispersantes que pudieran reaccionar con los coloides, el U.S. ha sido recomendado por Kanno y Arimura (1967), pues lo consideran un excelente método de dispersión, especialmente para la separación y determinación cuantitativa de la fracción menor de dos micrometros.

2.3.2. Caracterización de las muestras.

a) Análisis químico.

Los datos correspondientes a los análisis de Fe, Al y Si de todas las muestras están incluidos en la tabla N° 2. Las muestras que sólo han sido sometidas a la destrucción de materia orgánica presentan un

contenido de óxidos de hierro entre un 9% y un 13%, expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La extracción de óxidos de hierro por el procedimiento de Mehra y Jackson (1960) no es exhaustiva ya que, después de seis extracciones sucesivas, los coloides residuales, aún poseen un promedio de 2,9% de óxidos de hierro.

Tabla N° 2. Análisis químico de las muestras.

MUESTRA	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{SiO}_2$
A <sub>1</sub>	3,2	30,0	35,0
T <sub>1</sub>	2,9	28,3	39,1
O <sub>1</sub>	2,5	29,7	30,5
A <sub>2</sub>	4,1	30,0	33,0
T <sub>2</sub>	5,0	27,9	37,0
O <sub>2</sub>	4,3	29,5	25,1
A <sub>3</sub>	9,0	32,0	21,5
T <sub>3</sub>	13,0	28,1	23,9
O <sub>3</sub>	12,6	29,7	19,5

Diferentes autores han demostrado que el procedimiento mencionado-además de óxidos de hierro - disuelve compuestos de silicio y aluminio, siendo este último extraído en mayor cantidad. Esta misma situación se puede apreciar al comparar la variación composicional, esto es, el aumento relativo de sílice con respecto a alúmina, a medida que aumenta el número de tratamientos.

b) Espectroscopía infrarroja.

En la figura N° 17 se incluyen los espectros I.R. correspondientes a los coloides extraídos del suelo Temuco. Los espectros I.R. correspondientes a los coloides extraídos de los otros dos suelos no se incluyen por ser similares. La figura se complementa con los datos de

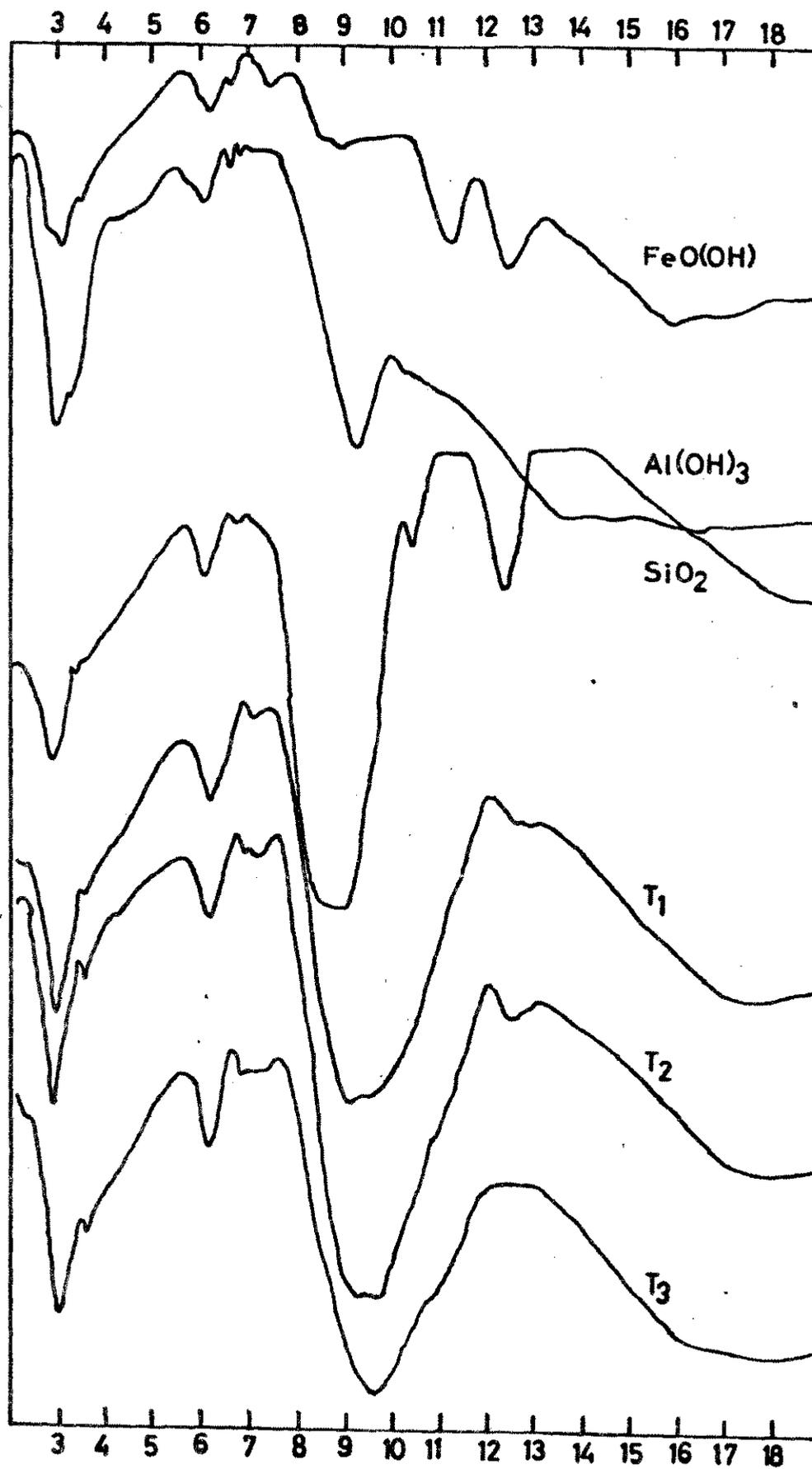


Figura N° 17. Espectros I.R. de los compuestos sintéticos  $\text{FeO(OH)}$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  y  $\text{SiO}_2$  y para las muestras  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$ .

máximos de absorción, en micrometros, presentados en la tabla N° 3.

Tabla N° 3.- Máximos de absorción I.R. en micrometros .

SiO <sub>2</sub>	2,8 - 3,0 f	3,5 d	5,8 d	6,2 m	6,8 d	7,2 d	9,0 f	10,3 m	12,5 m
FeO(OH)	2,9 - 3,0 f	3,2 d	3,5 d	6,2 m		7,6 d	9,0 f	11,2 m	12,5 m
Al(OH) <sub>3</sub>	2,9 - 3,0 f	3,2 d		6,2 m			9,5 m		
MUESTRAS	2,9 - 3,0 f	3,5 d		6,2 m		7,2 d	9,0 - 9,5 f		

Los máximos observados corresponden a los que han sido informados en la literatura para materiales amorfos constituidos por aluminio-silicatos y óxidos de hierro (White, 1971; Besoain, Serratosa e Hidalgo, 1964; De Mumbrum y Chesters, 1964).

La banda ancha que se encuentra entre 2,7 y 3,4  $\mu\text{m}$  con un máximo en aproximadamente 3,0  $\mu\text{m}$  corresponde a las vibraciones de tensión del enlace O—H y la banda en 6,2  $\mu\text{m}$  a la vibración de deformación del enlace O—H. Entre 8 y 12  $\mu\text{m}$  se encuentra en las muestras una gran banda ancha que corresponde a la superposición de las vibraciones de los enlaces Si—O, Al—O y Fe—O, siendo ésta una banda característica de alofán. Una banda débil entre 6,8 y 7,2  $\mu\text{m}$  podría atribuirse a SiO<sub>2</sub> o a la presencia de materia orgánica sin destruir. Cualquiera de estas alternativas puede ser posible, puesto que la presentan la sílice sintetizada así como los polímeros orgánicos sintetizados a partir de polifenoles (síntesis hecha siguiendo el método descrito por Haider y Martin, 1975).

Del estudio de los espectros de las muestras de los coloides naturales se puede concluir que éstas están formadas mayoritariamente por aluminio-silicatos y óxidos de hierro amorfos, pudiendo incluir sílice de baja cristalinidad y materia orgánica.

c) Difracción de rayos X.

Dado el carácter esencialmente amorfo de los coloides, los difractogramas prácticamente no presentan líneas de difracción; por esta razón y debido a su similitud la figura N° 18 presenta sólo los difractogramas correspondientes a las muestras O<sub>3</sub> y A<sub>3</sub>.

En la muestra O<sub>3</sub> sólo se aprecia un pequeño pico a 4,04 Å, atribuido a α cristobalita. La muestra A<sub>3</sub> fue sometida, además, al tratamiento de Hashimoto y Jackson (1960), con el objeto de disolver los componentes amorfos y acentuar los picos correspondientes a los constituyentes cristalinos; de esta manera es posible apreciar tres pequeños picos en 2,52 Å: 3,33 Å y 4,04 Å atribuidos a goethita, cuarzo y α cristobalita respectivamente. Los resultados son similares a los presentados por Shoji y Masui (1969) para materiales amorfos de origen japonés. La difracción de rayos X permite concluir, en general, que existe un predominio de los componentes amorfos de las muestras.

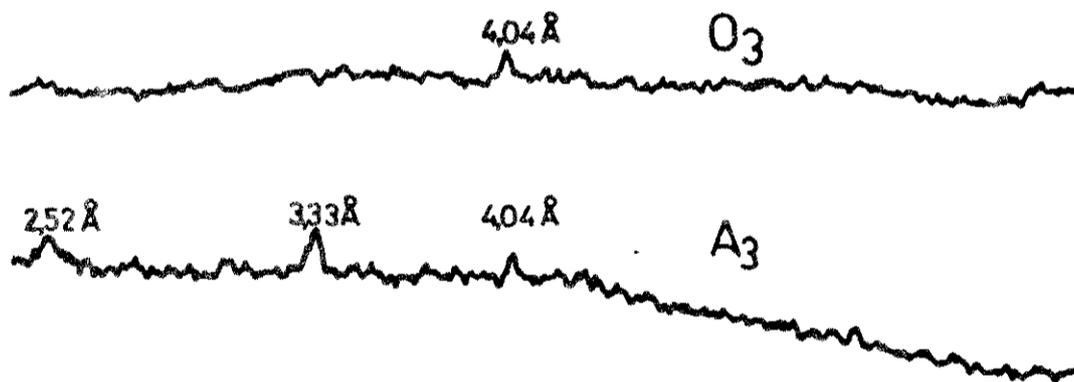


Figura N° 18. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras O<sub>3</sub> y A<sub>3</sub>, esta última tratada por el método de Hashimoto y Jackson.

d) Análisis térmico diferencial.

En la figura N° 19 se presentan los termogramas de los coloides naturales sometidos a los diversos tratamientos. Con la excepción de las muestras O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, que sólo presentan un hombro, todas las demás

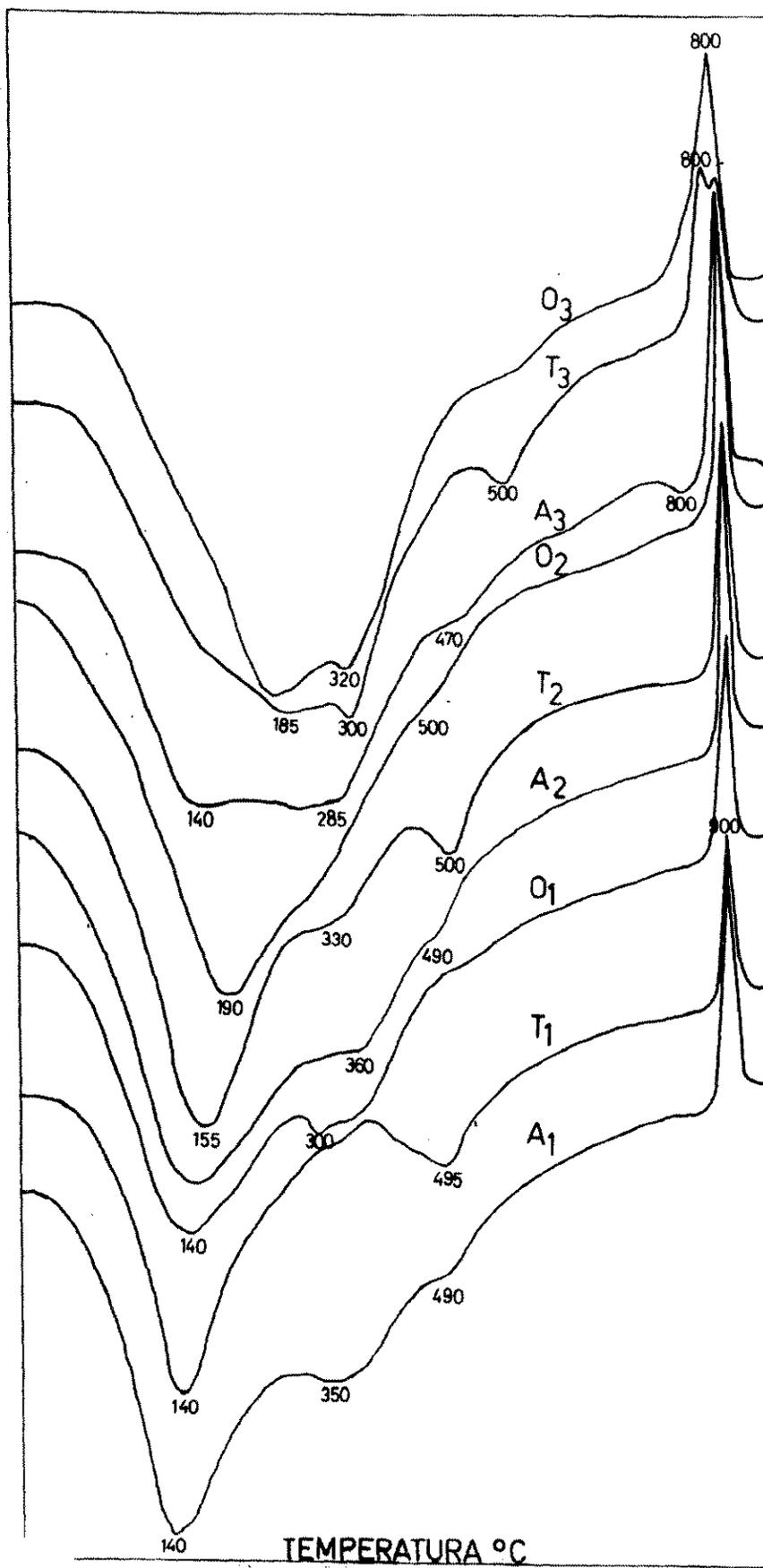


Figura N° 19. Termogramas de las muestras sometidas a distintos tratamientos.

muestras presentan un pico endotérmico bien manifiesto, entre 140 y 160°C, correspondiente al agua adsorbida. Las muestras también presentan un pico exotérmico entre 840 y 940°C, que se ha atribuido a una reacción de ordenamiento de los compuestos de aluminio. Tanto Yoshinaga y Aomine (1962) como Miyauchi y Aomine (1966) han señalado que estos dos picos son característicos del alofán.

Pero las muestras, además evidencian otras reacciones endotérmicas: una en el rango de 290 a 350°C, que correspondería a una gibbsita de baja cristalinidad, y otra en el rango de 470° a 530°C, que correspondería a metahalloisita, de acuerdo con Besoain (1969).

Los termogramas indican que las muestras de los coloides naturales están formados principalmente por alofán pudiendo coexistir también pequeñas cantidades de otros compuestos de baja cristalinidad.

Del conjunto de resultados obtenidos por análisis químico elemental, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial se concluye que las muestras están constituidas básicamente por alofán, óxidos de hierro amorfos y cantidades variables de goethita,  $\alpha$  cristobalita, gibbsita y metahalloisita.

e) Superficie específica.

En la literatura se ha citado la influencia que el secado ejerce sobre las propiedades físicas y químicas en partículas de baja cristalinidad (Kubota, 1972 y Schalscha, González, Vergara, Galindo y Schatz, 1965), situación que hace imprescindible escoger el método de secado más inocuo. Rousseaux y Warkentin (1976) encontraron que las muestras de suelos alofánicos liofilizadas, secadas al aire y secadas a 500°C presentaban valores decrecientes de área superficial en este mismo orden, medidos con nitrógeno; una situación similar se observa al comparar en la tabla N° 4 nuestros datos correspondientes a la muestra A<sub>3</sub>, liofilizada y secada al aire. Los resultados de Rousseaux y Warkentin también señalan

que la capacidad de intercambio de cationes de las muestras secadas al aire, es inferior a la de las muestras liofilizadas y éstas, a su vez, presentan valores ligeramente inferiores o iguales a muestras húmedas. De lo anterior se puede inferir que la liofilización es el método de secado más adecuado para estudiar algunas propiedades de este tipo de partículas. Sin embargo, de las experiencias realizadas en el presente trabajo, se desprende que el secado por liofilización tiene algunos efectos muy particulares. Así por ejemplo, la facilidad de dispersión del sistema es notoriamente alterada, hecho que hace pensar en un proceso lento de rehidratación de las partículas.

Originalmente todos los métodos usados en la determinación de superficie específica han sido desarrollados y aplicados usando minerales cristalinos que, si son alumino-silicatos de estructura laminar, pueden presentar uno o dos tipos de superficie: una es la superficie correspondiente a la parte exterior de la estructura, que se ha denominado superficie externa (los alumino-silicatos no expandibles poseen sólo este tipo de superficie) y otra, que se ha llamado superficie interna, existente en los espacios interlaminares. Los minerales de tipo expandible presentan un área total dada por la suma de ambos tipos de superficies. La metodología para distinguirlos está basada en el uso de moléculas de distinto tamaño y polaridad. Los resultados correspondientes a la superficie total (medida con el éter etílico del etilen glicol, E.G.M.E.) y a la superficie externa (medida con nitrógeno) se presentan en la tabla N° 4.

Estos resultados indican que la mayor parte de la superficie de los alofanos extraídos de suelos chilenos es de carácter interno y guardan entre sí una proporción similar a la informada por Aomine y Otsuka (1968) para alofanos extraídos de suelos japoneses; se aprecia también que el carácter poroso se mantiene, cualquiera que sea el tipo de recubrimiento inorgánico.

Tabla N° 4. Superficie específica estimada total y externa de muestras liofilizadas.

MUESTRA	Superficie total en m <sup>2</sup> /g	Superficie externa en m <sup>2</sup> /g
A <sub>1</sub>	290	61
T <sub>1</sub>	316	65
O <sub>1</sub>	235	34
A <sub>3</sub>	309	54
T <sub>3</sub>	384	85
O <sub>3</sub>	319	61
A <sub>3</sub> *	159	37

\* Secada al aire

Es indudable que, al trabajar con minerales cristalinos, la superficie calculada sobre la base de cantidades adsorbidas, se ajusta a la realidad; estos resultados, por lo demás, han sido avalados por cálculos teóricos basados en información obtenida mediante difracción de rayos X. Para determinar la superficie específica de compuestos de baja cristalinidad se hace una extrapolación de los sistemas anteriormente citados suponiendo, al igual que en los minerales cristalinos, la formación de una monocapa recubriendo la superficie. No obstante, aún cuando los resultados de las mediciones de superficie son una demostración concluyente de la existencia de poros en los alofanos, consideramos que la extrapolación antedicha conduce necesariamente a errores, porque las superficies internas vienen dadas por poros de variadas dimensiones (Rousseaux y Warkentin, 1976) y diámetros desuniformes, por tratarse de materiales amorfos.

Por estas razones creemos que es difícil establecer a que tipo de superficie corresponden los valores medidos ya que la accesibilidad

de las moléculas a las superficies internas y la formación de la monocapa en dichas superficies dependen del tamaño y de la uniformidad de los poros.

### 2.3.3. Cálculo teórico y determinación experimental del punto de carga cero.

#### a) Cálculo del punto isoeléctrico de óxidos hidratados de hierro y aluminio.

El cálculo se realiza usando la ecuación (19); las constantes A y B se calcularon empleando los P.I.E. de  $Al_2O_3$  y MgO hidratados que no requieren los valores de EECC, obteniéndose  $A = 18,6$  y  $B = 11,5$ . La constante C fue evaluada arbitrariamente para óxidos hidratados octaédricos usando el P.I.E. del  $Ni(OH)_2$ ; el valor así calculado es  $C = 0,033$ . Con los valores calculados para las distintas constantes se tiene la expresión

$$P.I.E. = 18,6 - 11,5 [(z/R + 0,0029(EECC) + a)], \quad (21)$$

válida para compuestos hexacoordinados. Siendo  $a$  una constante relacionada con el número de coordinación y estado de hidratación, su valor es cero para coordinaciones octaédricas.

Los valores de A, B, EECC,  $a$  y  $r_M^{+n}$  han sido tabulados por Parks (1965 y 1967). Los valores de las constantes están informados en unidades arbitrarias a fin de que el P.I.E. se pueda obtener en unidades de pH.

Para calcular el P.I.E. del óxido de hierro octaédrico hidratado se considera

$$\begin{array}{ll} EECC = 0 & r_{Fe^{+3}} = 0,92 \text{ \AA} \\ a = 0 & r_{O^{-2}} = 1,40 \text{ \AA} \\ z = +3 & \end{array}$$

$$\text{por lo tanto } \text{P.I.E.}_{\text{FeO(OH)}} = 18,6 - 11,5 \times 0,8$$

$$\text{P.I.E.}_{\text{FeO(OH)}} = 9,3.$$

Con los mismos valores de EECC, a, z y considerando que

$r_{\text{Al}^{+3}} = 0,85 \text{ \AA}$  se obtiene para el hidróxido de aluminio octaédrico

$$\text{P.I.E.}_{\text{Al(OH)}_3} = 9,2.$$

b) Cálculo del punto de carga cero de óxidos complejos.

Para hacer estos cálculos se debe recurrir a la ecuación (20) modificada suponiendo que no existe carga estructural, obteniéndose la expresión general

$$\text{P.C.C.} = \sum f_i (\text{P.I.E.}), \quad (22)$$

donde  $f_i$  corresponde a la fracción de la especie  $i$ . Para calcular los valores de  $f_i$  se recurrió a los valores presentados en la tabla N° 2, pre via transformación de los porcentajes en moles.

Los P.I.E. de los óxidos simples hidratados componentes de los coloides naturales, empleados en el cálculo de los P.C.C. son los valores teóricos calculados en la sección 2.3.3a para los óxidos hidratados de hierro y aluminio; para la sílice hidratada se utilizó el valor 1,8 que es el más conveniente según Parks (1967). Los P.C.C. se han obtenido su poniendo que todo el aluminio se encuentra en coordinación octaédrica. Como ejemplo se presenta a continuación el cálculo del P.C.C. de la mues tra  $A_1$ .

Moles	Moles	Moles
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
0,583	0,294	0,020

$$\text{P.C.C.}_{A_1} = \frac{1,000}{1,538} \times 1,8 + \frac{0,504}{1,538} \times 9,2 + \frac{0,034}{1,538} \times 9,3$$

$$\text{P.C.C.}_{A_1} = 4,4.$$

Los valores calculados teóricamente están incluidos en la tabla N° 5.

c) Determinación experimental del punto de carga cero de coloides inorgánicos naturales y sintéticos.

Los puntos de carga cero de los coloides naturales y sintéticos se obtuvieron de los gráficos de velocidad de migración, transformada en potencial zeta, en función del pH. Las curvas se presentan en las figuras N° 20, 21 y 22 y los valores de P.C.C. están incluidos en la tabla N° 5.

Tabla N° 5. Valores teóricos y experimentales de P.C.C. para coloides con y sin recubrimiento de óxidos de hierro.

MUESTRA	P.C.C. teórico	P.C.C. experimental
A <sub>1</sub>	4,4	4,9
T <sub>1</sub>	4,1	4,3
O <sub>1</sub>	4,6	4,5
A <sub>2</sub>	4,5	7,0
T <sub>2</sub>	4,2	5,7
O <sub>2</sub>	5,0	8,1
A <sub>3</sub>	5,5	9,3
T <sub>3</sub>	5,2	8,7
O <sub>3</sub>	5,7	9,9
FeO(OH)	9,3	9,2

Los resultados muestran claramente un agrupamiento de los valores de P.C.C., que es función de los tratamientos a los cuales han sido sometidas las muestras, pero dichos valores de P.C.C. son independientes del origen de la muestra. Los valores de P.C.C. determinados en las muestras con mayor contenido de óxido de hierro son semejantes al valor obtenido para el óxido de hierro amorfo sintético.

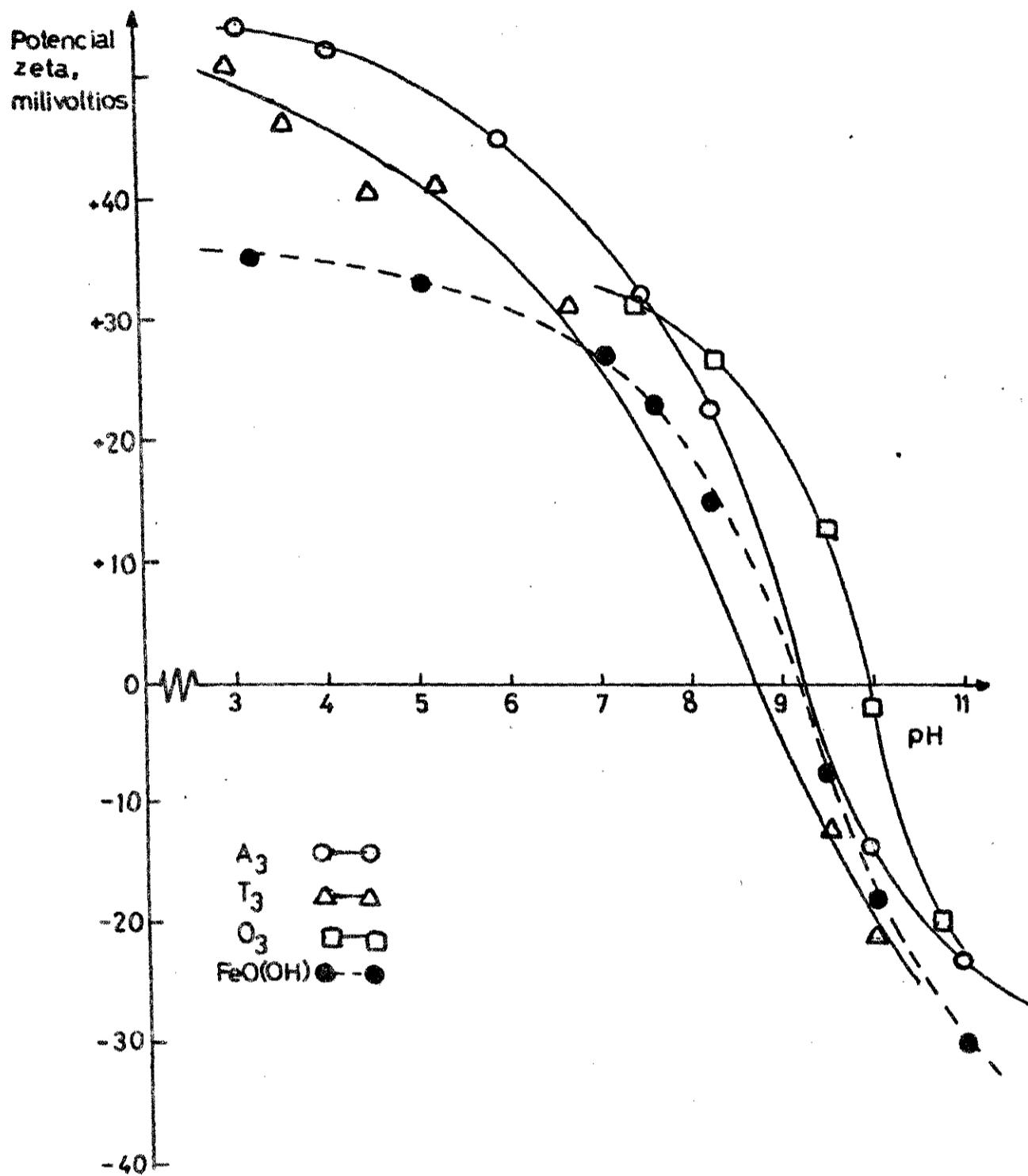


Figura N° 20. Relación entre potencial zeta y pH para las muestras A<sub>3</sub> (○), T<sub>3</sub> (△) y O<sub>3</sub> (□) y óxido de hierro amorfo sintético (●).

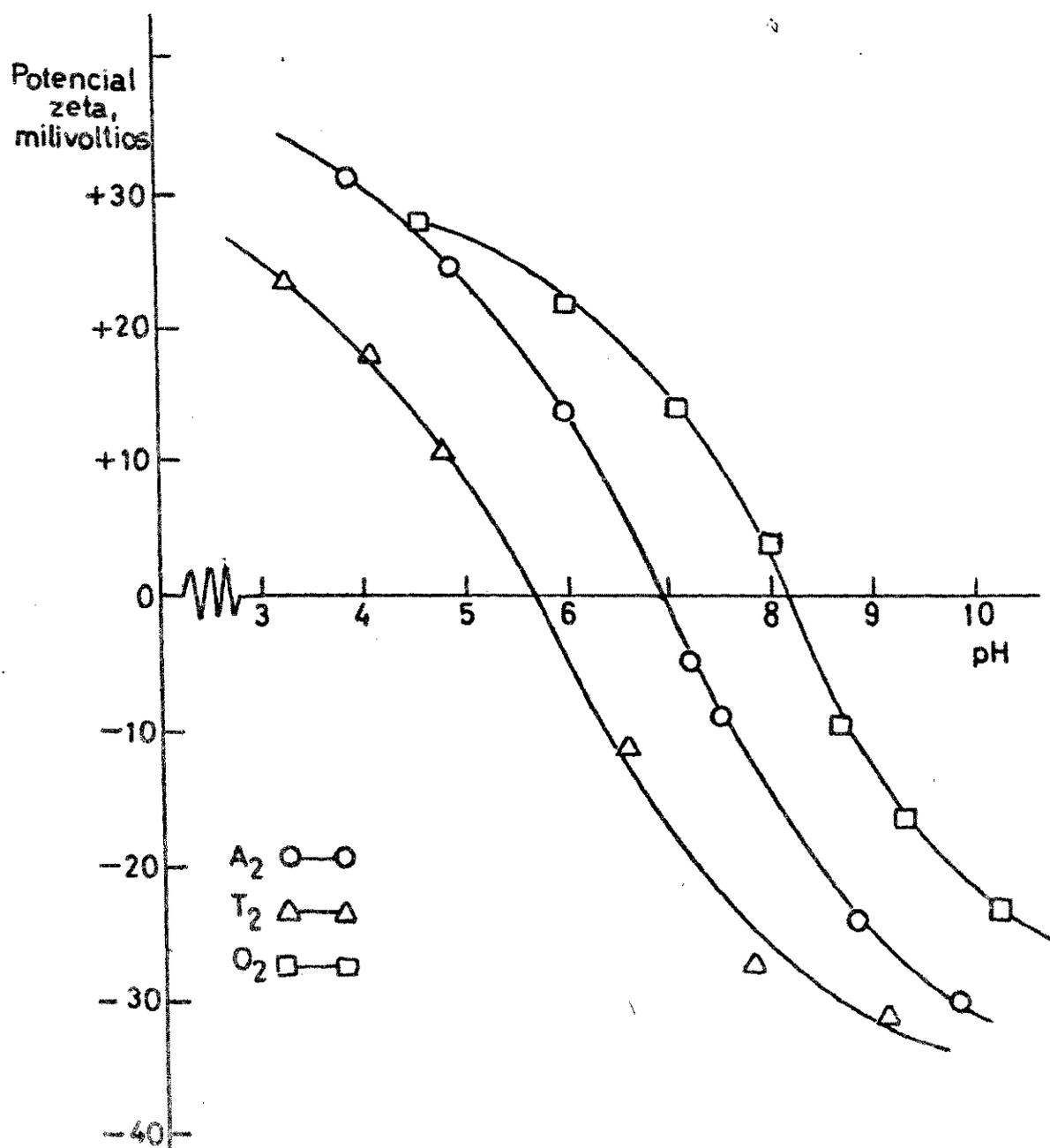


Figura N° 21. Relación entre potencial zeta y pH para las muestras A<sub>2</sub> (○), T<sub>2</sub> (△) y O<sub>2</sub> (□).

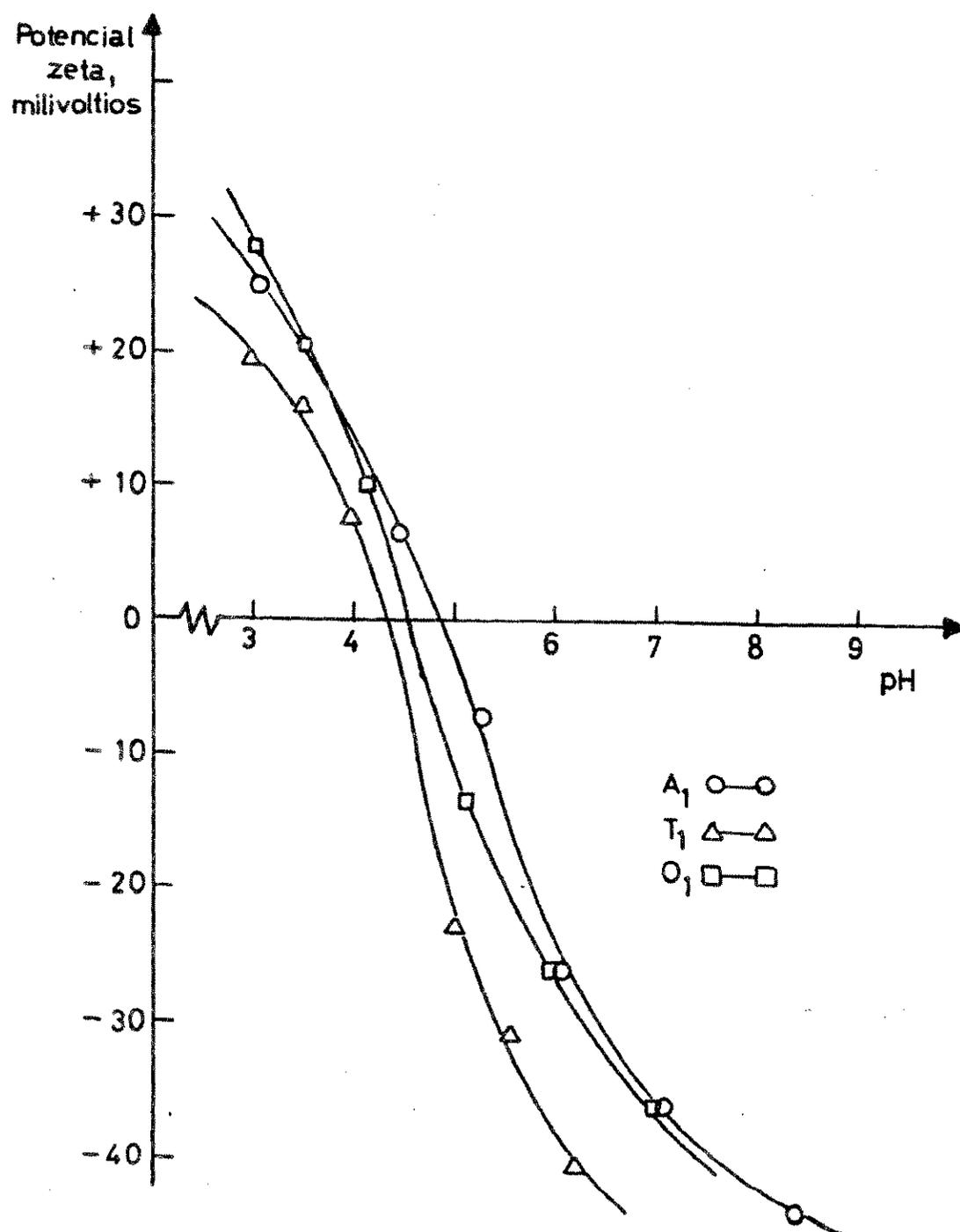


Figura N° 22. Relación entre potencial zeta y pH para las muestras A<sub>1</sub> (○), T<sub>1</sub> (△) y O<sub>1</sub> (□).

d) Comparación de los valores de punto de carga cero calculados con los valores determinados experimentalmente.

El cálculo teórico supone una composición homogénea del óxido complejo, por lo que una disminución en un 10% del contenido de óxido de hierro escasamente se manifiesta como un decrecimiento en alrededor de una unidad de pH en el P.C.C. Todos los valores calculados para los coloides naturales presentan una diferencia mayor que 3,6 unidades de pH frente al valor teórico del óxido de hierro sintético. Haciendo un análisis de la situación, basándose solamente en consideraciones teóricas, se podría inferir que los óxidos de hierro, aún cuando se encontraren en un porcentaje relativamente alto, no tendrían una gran importancia en el tipo y distribución de las cargas de los coloides. Sin embargo los P.C.C. experimentales de las muestras con mayor contenido de óxido de hierro son coincidentes con el valor tanto experimental como teórico del óxido sintético, y a medida que los coloides se someten al proceso de extracción de óxidos de hierro los valores de P.C.C. experimentales tienden a igualarse con los valores calculados.

Este enfoque nos permite concluir que los recubrimientos son en gran medida responsables de las propiedades físicas y químicas superficiales de las partículas coloidales. Además demuestra la validez del cálculo teórico para establecer el P.C.C. de un coloide de composición homogénea, sea éste un óxido sintético,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , o una partícula sometida a un tratamiento exhaustivo de extracción de los recubrimientos (muestras  $A_1$ ,  $T_1$  y  $O_1$ ).

2.3.4. Importancia de los recubrimientos en las propiedades superficiales.

a) Aluminio octaédricamente coordinado en alofán.

De acuerdo con los resultados hasta aquí analizados, las muestras  $A_1$ ,  $T_1$  y  $O_1$  están formadas mayoritariamente por alofán. Deduciones teóricas (Fieldes y Schofield, 1960), trabajos experimentales realizados con

alofanes (Egawa, 1964) y aluminosilicatos sintéticos (Milliken, Mills y Oblad, 1950) permiten establecer que en los alofanos existe aluminio tetra y octaédricamente coordinado. El aluminio tetraédrico es estable solamente en presencia de silicio. Normalmente en los coloides naturales, incluyendo los estudiados en el presente trabajo, la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es menor que dos, valor insuficiente para estabilizar todo el aluminio en forma tetraédrica; por lo tanto es probable que dicho tipo de aluminio se encuentre en zonas internas de las partículas y que la mayor parte del aluminio octaédrico se encuentre distribuido en la superficie (Neall, 1977; Fieldes y Schofield, 1960). Toda vez que un tratamiento disolutivo alcance a la zona donde existe aluminio tetraédricamente coordinado, éste - debido a su labilidad - adoptará la coordinación octaédrica. Por estas razones podemos suponer en consecuencia que las tantas veces señaladas propiedades físicas y químicas y la reactividad que caracterizan a los alofanos están relacionadas con la presencia de aluminio octaédrico en la superficie de las partículas. La suposición se ve apoyada por la notable coincidencia entre los valores teóricos y los valores experimentales de P.C.C. de las muestras  $A_1$ ,  $T_1$  y  $O_1$ . En efecto, para el cálculo teórico se ha considerado que todo el aluminio está en coordinación seis y, siendo homogénea la composición de la partícula, la única manera de interpretar la coincidencia con las mediciones experimentales es suponiendo que el aluminio superficial se encuentra octaédricamente coordinado.

Finalmente, se puede dejar establecido que el P.C.C. de los alofanos está alrededor de pH 4,5.

#### b) Oxidos de hierro.

La comparación entre los valores experimentales del P.C.C. correspondientes a muestras sacadas de un mismo suelo, pero sometidas a distintos tratamientos y el  $\text{FeO}(\text{OH})$  sintético permiten apreciar en toda su extensión la influencia que el recubrimiento de óxido de hierro tiene en el

comportamiento superficial de las partículas coloidales. Un aumento de un 1,5% de óxido de hierro (al comparar muestras signadas con los subíndices 1 y 2) no es suficiente para explicar por sí sólo un aumento del P.C.C. en 2,5 unidades de pH, aún cuando se lo supusiera formando una capa monomolecular. A nuestro parecer este hecho implica la existencia de una capa adicional constituida principalmente por aluminio octaédricamente coordinado (cuyo P.I.E. es semejante al del óxido de hierro) en la superficie de las partículas, sin que necesariamente la cubra en su totalidad. Es este el tipo de aluminio que podría ser extraído por el método disolutivo de Mehra y Jackson (1960).

Las muestras signadas con el subíndice 3 presentan óxidos de hierro en cantidad teóricamente suficiente para cubrir toda la superficie de las partículas; esta suposición la creemos confirmada por los valores experimentales de P.C.C. que son en promedio similares al P.I.E. del óxido de hierro sintético, esto es alrededor de pH 9,3. Sin embargo, también es posible que las partículas ofrezcan hacia afuera mayoritariamente un recubrimiento de óxido de hierro y zonas con aluminio octaédricamente coordinado. Se puede concluir que las propiedades superficiales de las partículas coloidales naturales, en las que predominan el alofán y los óxidos de hierro, están determinados principalmente por los óxidos de hierro, seguido en importancia por el aluminio en coordinación seis.

Una disposición idealizada de los constituyentes de las partículas coloidales en estudio, que explica los comportamientos analizados, se presenta en la figura N° 23.

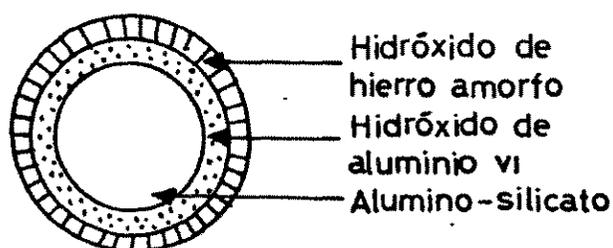


Figura N° 23. Disposición esquemática de los distintos componentes de los coloides inorgánicos en estudio.

c) Materia orgánica.

Es interesante referirse a la materia orgánica como recubrimiento de partículas coloidales ya que es así como se presentan estas partículas en la naturaleza. El efecto que pueda producir la materia orgánica va a depender fundamentalmente de su peso molecular y de la cantidad y tipo de sus grupos funcionales y su morfología. Debido a la dificultad para conocer exactamente sus características, es difícil hacer predicciones a través de cálculos teóricos y se hace necesario recurrir a las técnicas experimentales. En la figura N° 24 se incluyen las curvas de potencial zeta en función del pH correspondiente a partículas de suelos Arrayán y Temuco sin ser sometidas a la destrucción de la materia orgánica. Los P.C.C. encontrados para Arrayán y Temuco son 3,2 y 5,2 respectivamente, lo que permite deducir que la materia orgánica le confiere nuevas propiedades superficiales a las partículas, tal como lo hacen el óxido de hierro y el aluminio octaédricamente coordinado en los casos analizados anteriormente.

Las evidencias experimentales y los datos teóricos permiten suponer que los coloides naturales están conformados por una secuencia de recubrimientos, partiendo de un centro constituido por aluminio-silicato, en el que el aluminio está tetra y octaédricamente coordinado, seguido de recubrimientos conjuntos o sucesivos de aluminio octaédrico y óxidos de hierro y sobre estos últimos la materia orgánica. Además se ha probado que las propiedades superficiales tanto físicas como químicas dependen principalmente del último recubrimiento.

2.3.5. Relación entre punto de carga cero y los fenómenos de floculación y dispersión.

El punto donde la carga neta de la partícula es cero (P.C.C.) corresponderá al pH donde la velocidad de floculación es máxima; por lo tanto, para poder dispersar coloides sin la ayuda de agentes dispersantes

es necesario trabajar a un pH al cual las partículas tengan una alta densidad de carga superficial, lo que se logra cuando el potencial zeta es superior a 30 milivoltios. Debido a la naturaleza de los coloides es necesario considerar la fuerza iónica del medio, aún cuando se trabaje en el rango de pH adecuado (Aomine y Egashira, 1968). El Swaify (1976) ha informado que la goethita, cuyo P.I.E. es 8,0, se dispersa en agua destilada a pH menores que 7,0 y mayores que 9,5, pero en solución 0,04N de NaCl sólo se dispersa a pH menor que 5,0.

En las curvas de potencial zeta versus pH, incluidas en las figuras N° 20, 21 y 22, se observa que valores de potencial zeta del orden de 30 mV, necesarios para una buena dispersión, se alcanzan para óxidos de hierro o compuestos recubiertos por ellos a pH menor que 7,0 o mayor que 10,5; para aluminosilicatos este pH tiene que ser menor que 3,0 o mayor que 6,5.

#### 2.3.6. Comparación de diferentes métodos para determinar puntos de carga cero.

De todos los métodos que en diversas formas miden la migración frente a un campo (electroosmosis, campo eléctrico; velocidad de floculación, campo gravitacional; etc.) la micromigración electroforética presenta las mayores ventajas, ya que permite observar el comportamiento individual de las partículas y requiere, además, pequeñas cantidades de muestra. El método exige que las partículas sean homogéneas en composición y tamaño (no menores que 0,6  $\mu\text{m}$  ni mayores que 2,0  $\mu\text{m}$ ). Por razones operacionales sólo se puede trabajar con un rango de tamaño, por esto se debe hacer un gran número de determinaciones y promediar los valores de velocidad de migración. En este trabajo, cada punto de las curvas representa un promedio de 15 mediciones; las mediciones son rápidas por lo que el número de mediciones no representa un inconveniente. Cuando las partículas tienen diferente composición se puede tener una situación

en la cual existan partículas migrando en ambos sentidos o velocidades de migración notoriamente distintas; dado que ninguna de estas dos situaciones se observó en las mediciones correspondientes a los coloides inorgánicos, podemos asegurar la homogeneidad de la composición superficial.

Con respecto a métodos ampliamente usados en la determinación del P.C.C. tales como titulación potenciométrica y adsorción no específica de iones, la micromigración electroforética presenta las ventajas ya citadas, pero tiene la desventaja que no permite determinar, en forma directa, carga superficial neta ni distribución de cargas positivas y negativas. La principal diferencia que existe entre la migración electroforética y los otros dos métodos recién citados, es que la primera refleja principalmente un fenómeno superficial externo, Cornell, Posner y Quirk (1975), mientras que los otros representan fenómenos de superficie tanto interna como externa (ver la sección 2.3.2e. del presente trabajo).

El método de adsorción no específica de iones tiene la ventaja de entregar los valores de la distribución de cargas positivas y negativas, pero en cuanto a los valores de carga neta y de P.C.C. es coincidente con el método de la titulación potenciométrica (Van Raij, 1971; Carrasco, 1972; trabajando con coloides naturales de distintos tipos) y en consecuencia tampoco es apropiado para estudiar el comportamiento de las partículas en lo que se refiere a su superficie externa.

Se debe señalar que los recubrimientos de materia orgánica provocan en las partículas una mayor tendencia a la floculación y/o aglomeración, hecho que dificulta la determinación del P.C.C. por medio de la micromigración electroforética. Esto se debe a que un aumento de tamaño provoca una migración bidimensional, una en el sentido de la dirección de aplicación del campo eléctrico y otra en el sentido de la dirección del campo gravitacional. Además, la variabilidad de la composición de la materia orgánica, que influye en su carga, determina para las diversas

partículas distintos sentidos y velocidades de migración. Por estas razones, no fue posible medir por migración electroforética el P.C.C. de las partículas extraídas del suelo Puerto Octay (aluminio-silicato más óxidos de hierro más materia orgánica). En la figura N° 24 se incluye la distribución de potencial zeta en función del pH, de las partículas de los suelos Arrayán y Temuco. En esta figura, con fines de comparación, se incluyen además las curvas de distribución de carga en función del pH, obtenidas por Galindo (1974) para estas mismas partículas.

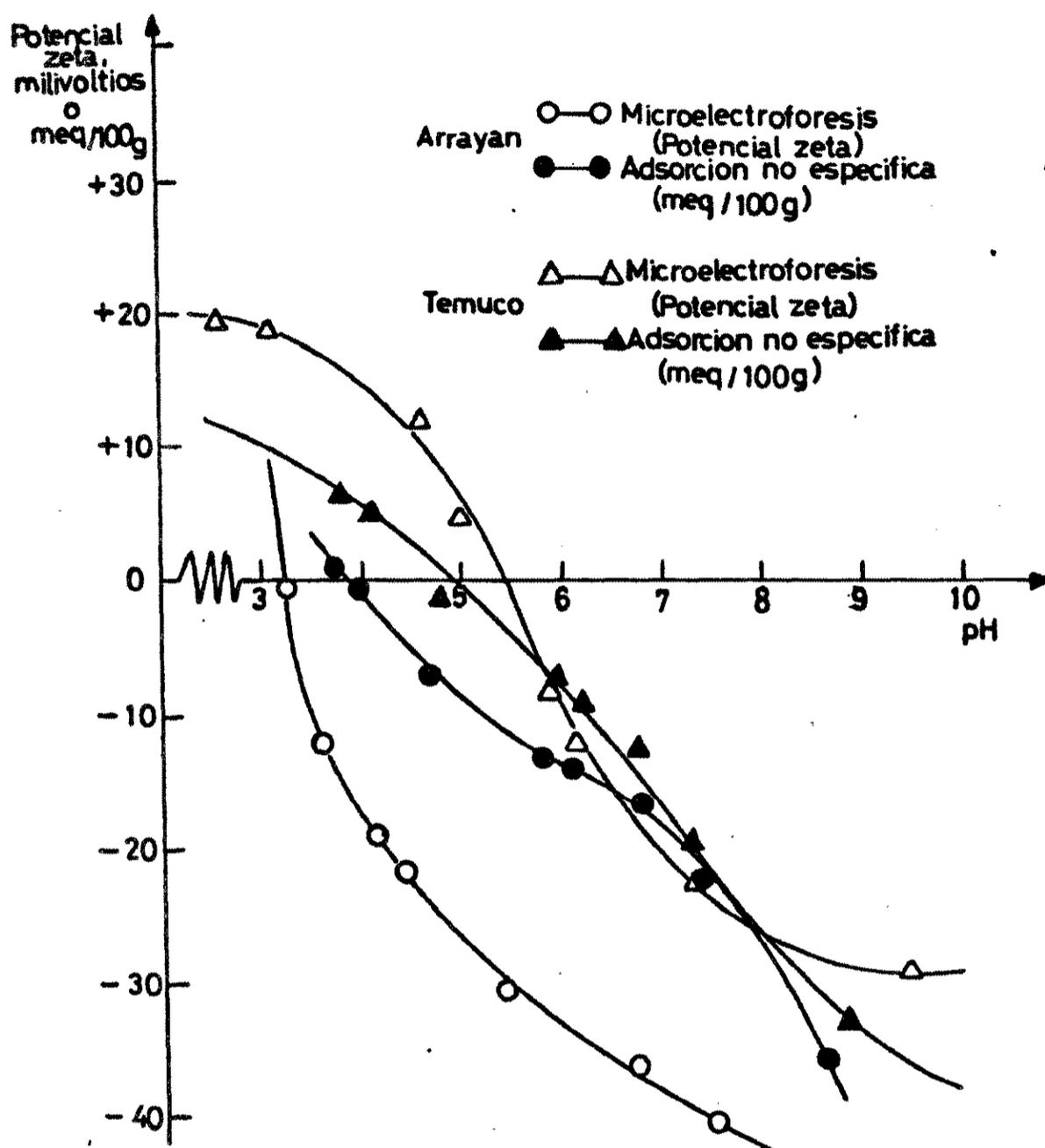


Figura N° 24. Curvas de potencial zeta vs pH para partículas provenientes de los suelos Arrayán (○) y Temuco (△); a partir de medidas de migración electroforética y de carga neta (expresada como meq/100g) vs pH para las mismas partículas (Arrayán, ●; Temuco, ▲), a partir de medidas de adsorción no específica de iones.

### 3.- EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO CATIONICO EN COLOIDES NATURALES

#### 3.1. Introducción

Hace más de 50 años que se están haciendo intentos para describir mediante ecuaciones el equilibrio de intercambio al poner en contacto un coloide homoiónico y una solución que contenga por lo menos dos cationes incluyendo el homoionizante.

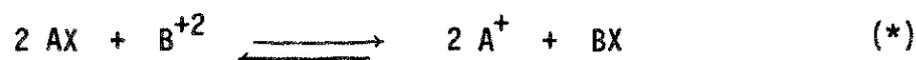
Los investigadores se han basado en distintas teorías y diferentes modelos para derivar estas ecuaciones y es oportuno hacer un breve análisis considerando sus ventajas y limitaciones.

##### 3.1.1. Teorías que suponen un sistema formado por dos fases discretas.

Estas teorías suponen que una fase está constituida por el coloi-de que contiene sólo los iones intercambiables y una cantidad infinitesimal de electrólito y la otra fase formada sólo por la solución de electrólito.

##### a) Modelos basados en la ley de acción de masas.

Kerr (1928) consideró el equilibrio



desde un punto de vista cinético, en el que las velocidades son iguales en el equilibrio. Este equilibrio, según Kerr, depende de la concentración de los cationes en solución y de la masa activa de los cationes en la fase sólida; consideró, además, que las actividades son iguales a la concentración en ambas fases y obtuvo para el equilibrio de intercambio

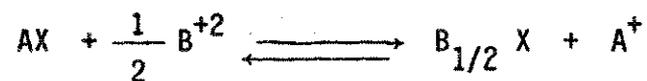
$$k_K = \frac{[BX] [A^{+}]^2}{[B^{+2}] [AX]^2} \quad (23)$$

(\*) A y B = cationes

X = intercambiador

en que  $[ ]$  = concentración.

Gapón (1933) representó la misma reacción como



obteniendo para el equilibrio de intercambio la expresión

$$k_G = \frac{[B_{1/2} X][A^+]}{[AX][B^{+2}]^{1/2}} \quad (24)$$

que es idéntica a la ecuación (23) si la reacción se escribe en forma lógica o si se trata de un equilibrio mono-monovalente. Estas expresiones han demostrado ser útiles solamente para un intercambio entre cationes monovalentes en sistemas de baja concentración (Babcock, 1963).

Vanselow (1932) introdujo el concepto de actividad y supuso que el intercambiador debía tratarse como una solución sólida ideal, por lo que consideró que las actividades de los iones adsorbidos son iguales a la fracción molar en el intercambiador. De la expresión general del equilibrio de intercambio



Vanselow obtuvo la siguiente expresión

$$k_V = \frac{M_B^{z_A} (ad) (A)^{z_B}}{M_A^{z_B} (ad) (B)^{z_A}} \quad (25)$$

donde se han omitido las valencias de los iones en solución y en que

$M$  = fracción molar en el intercambiador,

$( )$  = actividad de los iones en solución,

$z$  = valencia.

Reemplazando la fracción molar se obtiene

$$k_V = \frac{[B]_{(ad)}^{z_A} [A + B]_{(ad)}^{+z_B - z_A} (A)^{z_B}}{[A]_{(ad)}^{z_B} (B)^{z_A}} \quad (26)$$

La mayor dificultad está en establecer las condiciones estandar apropiadas para describir la situación de los iones adsorbidos.

Argersinger, Davidson y Bonner (1950) extendieron la teoría de Vanselow para los casos en que  $k_V$  no es constante (la situación más corriente). Definieron los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos como

$$f_i = \frac{a_i (ad)}{M_i (ad)} \quad (27)$$

donde  $a$  = actividad de los iones,

obteniendo

$$k_A = k_V \times \frac{f_B^{z_A}}{f_A^{z_B}} = \frac{f_B^{z_A} \times M_B^{z_A} \times a_{A+z_A}^{z_B}}{f_A^{z_B} \times M_A^{z_B} \times a_{B+z_B}^{z_A}} \quad (28)$$

Para calcular los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos Argersinger et al. aplicaron la ecuación de Gibbs-Duhem al intercambiador y obtuvieron

$$z_A d \ln f_B = z_B d \ln f_A - d \ln k_V \quad (29)$$

y

$$z_B d \ln f_A = N d \ln k_V \quad (30)$$

en que  $N$  es la fracción equivalente en el intercambiador, a saber

$$N = \frac{z_B M_B}{z_A M_A + z_B M_B} \quad (31)$$

Luego supusieron extratermodinámicamente que la actividad de los iones

adsorbidos está determinada sólo por su fracción molar en el intercambiador y supusieron también que los potenciales químicos standard están especificados al asignar el valor de 1 a  $M_i$ , como estado standard, con lo que  $f_i = 1$ . De esta manera se obtiene la expresión

$$\ln k_A = \int_0^1 \ln k_V dN, \quad (32)$$

que ha sido frecuentemente usada para intercambiadores sintéticos.

Las suposiciones planteadas por este modelo no son exactas, porque los potenciales químicos de los iones adsorbidos pueden depender de la concentración del electrólito en equilibrio con el intercambiador, por lo tanto  $f_A$ ,  $f_B$  y  $k_A$  pueden ser función de  $N$ . Jensen (1973) demostró que la razón  $f_A^{z_B} / f_B^{z_A}$  es independiente de la fuerza iónica, por lo que considera aceptables las suposiciones de Argersinger et al. para el sistema por él estudiado.

Un punto de vista más interesante fue presentado por Gaines y Thomas (1953), quienes refinaron el método de Argersinger et al. eligiendo adecuadamente los estados standard para los iones adsorbidos. Bolt (1967) consideró este tratamiento sólo como una buena manera de estandarizar los datos, pero admite que es el más adecuado de los basados en la ley de acción de masas; su mayor ventaja es que permite comparar diferentes sistemas, pero no es apropiado para hacer extensivas las predicciones hacia sistemas no estudiados. Otra ventaja de este tratamiento es la sencillez del diseño experimental, que si bien el procedimiento es tedioso, está compensado por la gran información que se extrae de los resultados. El tratamiento de Gaines y Thomas ha sido ampliamente usado y con mucho éxito en suelos completos, montmorillonitas, vermiculitas, etc. (Gaines y Thomas, 1955; Wild y Keay, 1964; Hutcheon, 1966; Deist y Talibudeen, 1967 a y b).

b) Modelos basados en la teoría de Donnan.

Eriksson (1952) consideró la interfase coloide-solución como una membrana semipermeable que separa el coloide (fase I) de la solución (fase II). Aplicó la teoría de Donnan que establece que

$$(\text{actividad})^I = (\text{actividad})^{II}$$

y consideró que los aniones no son afectados puesto que tienen la misma carga del coloide. De esta manera, Eriksson obtuvo la relación

$$\frac{(A)^{z_B} (B)^{z_A}_{(ad)}}{(A)^{z_B}_{(ad)} (B)^{z_A}} = 1, \quad (33)$$

donde las actividades en la fase I no son calculables.

El modelo de Eriksson supone una distribución uniforme de las cargas negativas, ausencia de difusión de los contraiones por impedirse la atracción electrostática y que los contraiones ocupan un volumen definido  $V$ . Las actividades de los iones adsorbidos se pueden calcular conociendo su cantidad, el volumen que ocupan y el coeficiente de actividad. Así obtuvo

$$k_E = \frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}} = \frac{(A)^{z_B} [B]_{(ad)}^{z_A}}{[A]_{(ad)}^{z_B} (B)^{z_A} V}. \quad (34)$$

Consideró  $x$  = carga en el volumen  $V$ , por lo tanto,

$V x$  = suma total de cationes expresados en equivalentes e igual a  $z_A [A] + z_B [B]$ . Reemplazando se llega a

$$k_E = \frac{[B]_{(ad)}^{z_A} [z_A A + z_B B]_{(ad)} (A)^{z_B}}{[A]_{(ad)}^{z_B} (B)^{z_A} x}. \quad (35)$$

Esta ecuación se diferencia de la obtenida por Vanselow en el factor  $x$  que, por ser constante, puede asimilarse a la capacidad de intercambio y

no afecta la constancia de  $k_E$  y, además, en el factor  $z_B$ , que tiene un valor de dos para un intercambio mono-divalente.

Las críticas más importantes hechas por Bolt (1955a) a este modelo son la distribución heterogénea de las cargas y que el impedimento de la difusión de los contraiones no sólo es función de la atracción electrostática. Además se ha demostrado en minerales cristalinos de la arcilla, que el volumen  $V$  no es constante.

c) Modelos basados en la termodinámica estadística.

Krishnamoorthy, Davis y Overstreet (1949) presentaron una teoría basada en los métodos de Fowler y Guggenheim (1939), que posteriormente fue desarrollada por Davis (1950) y Davis y Rible (1950). En general, este tipo de modelos considera que:

- I) la superficie está compuesta por sitios discretos idénticos con carga eléctrica unitaria;
- II) las cargas de la superficie son iguales al número de cargas opuestas, lo que implica la exclusión de aniones y la existencia de dos fases discretas;
- III) la energía de interacción entre un sitio y su ión adsorbido no está afectada por los iones vecinos;
- IV) la energía de interacción mutua de los iones adsorbidos es la misma para iones de igual valencia.

Davis obtuvo para el intercambio asimétrico

$$k_D = \frac{[B]^{z_A} [\sum q_i n_i]^{z_B - z_A} (A)^{z_B}}{[A]^{z_B} (B)^{z_A}} \quad (36)$$

donde  $n_i$  = número de iones adsorbidos y

$q_i = z_i - \frac{2 z_i}{y} + \frac{2}{y}$ , factor relacionado con la geometría de la superficie y la valencia del ión que reemplaza al ión monovalente. Aquí,

$z_i$  = valencia del ion polivalente que reemplaza al ion monovalente,  
 $y$  = número de sitios de adsorción vecinos a un sitio dado.

Para el reemplazo de un ion monovalente por uno divalente se obtiene

$$k_D = \frac{[B]^{z_A} [A + q B] (A)^{z_B}}{[A]^{z_B} (B)^{z_A}} \quad (37)$$

Davis considera tres tipos de superficies, una de las cuales es una disposición lineal de sitios de intercambio en que:

$y = 2$ ,  $q_i = 1$ , con lo que su ecuación se hace idéntica a la de Vanselow (ecuación 25). La disposición de empaquetamiento abierto de cargas superficiales también fue considerada por Krishnamoorthy y Overstreet (1950), de modo que  $y = 4$  y  $q_i = 1,5$ , con lo que se obtiene una expresión similar a la de Eriksson (ecuación 35). Babcock (1963) ha considerado que desde el punto de vista teórico la ecuación de Davis es la que mejor describe el equilibrio de intercambio en suelos completos debido a que entre otros factores incluye la adsorción específica.

### 3.1.2. Teorías basadas en el modelo de la doble capa.

La teoría clásica de la doble capa (Gouy-Chapman) se ha usado para derivar ecuaciones que predicen el comportamiento del intercambiador a partir de la composición del seno de la solución.

Una de las primeras expresiones fue obtenida por Eriksson (1952) para compararla con los resultados obtenidos al aplicar la teoría de Donnan. Debido a su carácter comparativo se introdujeron aproximaciones que limitan su uso. Esta expresión considera electrólitos simétricos ( $M^{++} - A^-$ ;  $M^{++} - A^{--}$ ) y un sistema ideal por lo que usa concentraciones en lugar de actividades. Para el intercambio sodio-magnesio, la expresión queda de la siguiente forma:

$$\frac{[Na]}{[Na + Mg]} = \frac{(Na)}{2 \sqrt{z} \sqrt{(Mg)}} \operatorname{sen} h^{-1} \frac{2 \sqrt{z} \sqrt{(Mg)}}{(Na) + (Mg) \mu d} \quad (38)$$

donde  $\frac{[Na]}{[Na + Mg]}$  representa la fracción de carga del ion monovalente con respecto al total,

$$z = k \sigma^2,$$

$\mu d$  = función del potencial de la superficie.

Esta expresión fue perfeccionada posteriormente por Bolt (1955a), Lagerwerff y Bolt (1959) y Bolt y Page (1965), quienes suponen un comportamiento ideal de los iones en la doble capa y sólo la presencia de fuerzas electrostáticas. La ecuación obtenida por Bolt (1955a) es

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma} = \frac{r}{r \sqrt{\beta}} \operatorname{sen} h^{-1} \frac{\Gamma \sqrt{\beta}}{r + 4V_c \sqrt{C_2}}, \quad (39)$$

donde

$\Gamma$  = densidad superficial de carga en  $\text{me/cm}^2$ ,

$\Gamma_1$  = densidad superficial de carga ocupada por el ion monovalente,

$\beta = 1,06 \times 10^{15} \text{ cm/mmol}$  a  $25^\circ\text{C}$ ,

$C_1/(C_2)^{1/2}$  en  $\text{mol}^{1/2} \text{ l}^{1/2}$ , siendo  $C_1$  y  $C_2$  las concentraciones en el seno de la solución de los iones monovalente y divalente respectivamente..

$V_c$  = constante adimensional, cuyo valor depende del sustrato.

Posteriormente Bolt (1955b) amplió esta expresión para un comportamiento no ideal considerando interacciones coulómbicas, repulsión de corto alcance entre iones, polarización de los iones y saturación del dieléctrico, que son las principales limitaciones de la ecuación (39).

### 3.1.3. Modelo de Gaines y Thomas.

Este modelo plantea una rigurosa formulación termodinámica para el equilibrio establecido entre un coloide y una solución que contiene dos o más cationes, lo que permite obtener una expresión del equilibrio en términos de cantidades que se pueden determinar directamente. Supone

un modelo en que el intercambiador tiene una capacidad de intercambio de cationes constante, que es capaz de adsorber cationes y solvente, pero incapaz de adsorber aniones.

Para presentar la formulación se supondrá una situación simple en la cual se intercambian dos cationes, A y B, de valencias  $z_A$  y  $z_B$  respectivamente, donde

fase sólida = ' ,

fase líquida = '' ,

fase vapor = ''' ,

N° de moles de fase sólida = n

N° de moles de fase líquida = m

N° de moles de fase vapor = 1

N° de sitios de intercambio = N

molalidad de la solución = M.

En términos de energía, la condición de equilibrio estable de un sistema es:

$$\delta E' + \delta E'' + \delta E''' = 0 \quad (40)$$

El modelo tiene las siguientes restricciones:

- I)  $\delta n_A + \delta m_A = 0$  El número de moles de A es constante considerando las fases líquida y sólida.
- II)  $\delta n_B + \delta m_B = 0$  El número de moles de B es constante considerando las fases líquida y sólida.
- III)  $z_A \delta m_A + z_B \delta m_B = 0$  El número de iones en la fase líquida es constante.
- IV)  $\delta n_s + \delta m_s + \delta l_s = 0$  El número de moléculas de solvente es constante.
- V)  $z_A \delta n_A + z_B \delta n_B = 0$  La capacidad de intercambio de cationes es constante.

En el trabajo original se establece en forma clara, aunque parezca

redundancia, que la capacidad de intercambio de cationes tiene que ser constante.

Si se considera



y se trabaja a P y T constantes, se pueden aplicar las condiciones para un equilibrio estable

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Sigma G_{\text{productos}} - \Sigma G_{\text{reactantes}} \quad (41)$$

Puesto que en el equilibrio  $\Delta G = 0$ ,

$$\Sigma G_{\text{productos}} = \Sigma G_{\text{reactantes}} \quad (42)$$

Siendo

$$G = \Sigma n_i \mu_i, \quad (43)$$

se obtiene la siguiente relación de potenciales químicos:

$$z_B \mu_A^s - z_A \mu_B^s = z_B \mu_A^{s'} - z_A \mu_B^{s'}. \quad (44)$$

Considerando

$$\mu_s^s = \mu_s^{s'} = \mu_s^{s''} \quad (45)$$

y que el potencial químico se puede expresar como

$$\mu_A^s = \mu_A^{s''} + RT \ln N_A f_A \quad (46)$$

$$\mu_A^{s'} = \mu_A^{s''} + RT \ln M_A \gamma_A \quad (47)$$

y que expresiones similares se obtienen para el ion B, al reemplazar en la ecuación (44) las expresiones para los potenciales químicos, se obtiene

$$K = \frac{N_B^{z_B} f_B^{z_B} M_A^{z_A} \gamma_B^{z_A}}{N_A^{z_A} f_A^{z_A} M_B^{z_B} \gamma_A^{z_B}} = \exp ( z_A \mu_B^{s''} - z_B \mu_A^{s''} + z_B \mu_A^{s''} - z_A \mu_B^{s''} ) / RT, \quad (48)$$

en que

$$N_A = \frac{z_A n_A}{z_A n_A + z_B n_B}$$

y

$$N_B = \frac{z_B n_B}{z_A n_A + z_B n_B}$$

$N$  = es la fracción equivalente; usando una masa de intercambiador que tenga un equivalente de intercambio,  $N = z n$  ya que

$$n_A z_A + n_B z_B = 1$$

$f$  = coeficiente de actividad del ion adsorbido

$M$  = molalidad

$\gamma$  = coeficiente de actividad del ion en solución

Para establecer el valor de  $K$  es necesario conocer el coeficiente de actividad de los iones adsorbidos. Para ello se aplica la ecuación de Gibbs-Duhem al "sólido húmedo" (ecuación 49)

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (49)$$

Si  $P$  y  $T$  constantes,  $\sum n_i d\mu_i = 0$  (50)

$$n_A d\mu_A^* + n_B d\mu_B^* + n_S d\mu_S^* = 0 \quad (51)$$

Derivando la ecuación (46) se obtiene

$$d\mu_A^* = RT d \ln N_A f_A \quad (52)$$

reemplazando los valores de  $d\mu_i^*$  en la ecuación (51) y poniendo  $n_i$  en función de  $N_i$ , se obtiene

$$N_A d \ln (N_A f_A)^{z_B} + N_B d \ln (N_B f_B)^{z_A} + z_A z_B n_S d \ln a_S = 0 \quad (53)$$

$n_S$  y  $a_S$  son el contenido y la actividad del solvente, respectivamente. Definiendo en forma adecuada los estados standard de los distintos componentes, la ecuación (53) se puede transformar en una integral definida. El estado

de referencia escogido para el solvente es aquel en el cual la actividad del agua es la misma en todas las fases; se elige un  $\mu_s^{\circ}$  de modo que  $a_s^{\circ} = 1$ . Para el solvente puro se considera  $\mu_s^{\circ} = \mu_s^{\circ} = \mu_s^{\circ}$  y para la fase sólida se escoge como estado de referencia el sólido homoiónico en equilibrio con una solución infinitamente diluida del ion, de modo que

$$\begin{aligned} N_A &= 1 \text{ y } a_s = 1, \text{ lo que implica } f_A = 1; \\ N_B &= 1 \text{ y } a_s = 1, \text{ lo que implica } f_B = 1. \end{aligned}$$

La ecuación (48) puede reordenarse de manera que

$$K = \frac{N_A^{z_B} M_B^{z_A} Y_B^{z_A}}{N_B^{z_A} M_A^{z_B} Y_A^{z_B}} \times \frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}}. \quad (54)$$

La primera parte de la expresión para K se puede redefinir como un coeficiente de selectividad  $K_C$ , en que todos sus factores son calculables por métodos conocidos, de modo que

$$K = K_C \times \frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}}. \quad (55)$$

Aplicando  $\ln$  y derivando, se obtiene

$$d \ln K = 0 = d \ln K_C + d \ln f_A^{z_B} - d \ln f_B^{z_A}. \quad (56)$$

Estableciendo un sistema con las ecuaciones (53) y (56) y considerando que

$$N_A + N_B = 1$$

$$dN_A = -dN_B$$

$$d \ln N = dN/N$$

se obtiene para  $d \ln f_A^{z_B}$  y para  $d \ln f_B^{z_A}$  las siguientes expresiones:

$$d \ln f_A^{z_B} = (z_A - z_B) d N_A - N_B d \ln K_C - z_A z_B n_s d \ln a_s \quad (57)$$

$$d \ln f_B^{z_A} = (z_A - z_B) d N_A + N_A d \ln K_C - z_A z_B^n d \ln a_s \quad (58)$$

Las expresiones para  $f$  se obtienen integrando las ecuaciones (57) y (58), considerando los estados de referencia y valiéndose de la figura N°25.

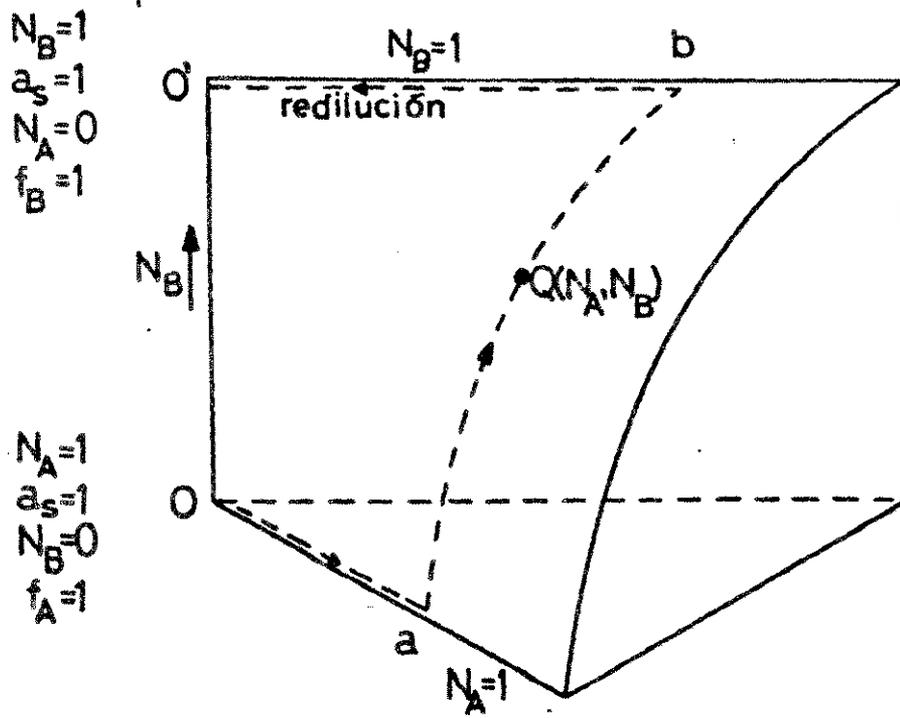


Figura N° 25. Representación de los estados estándar y pasos de integración en la teoría de Gaines y Thomas.

Los puntos  $O$  y  $O'$  corresponden a los estados de referencia para  $A$  y  $B$  respectivamente. El punto  $a$  representa un coloide homoiónico en  $A$  en equilibrio con una solución de molalidad finita en  $A$ . El punto  $b$  representa un coloide homoiónico en  $B$  en equilibrio con una solución de molalidad finita en  $B$ .

En el paso de  $a$  hacia  $b$  se debe cumplir que  $N_A + N_B$  debe ser constante. El punto  $Q$  representa una situación general de un intercambiador saturado en  $A$  y  $B$ . Para conocer la constante  $K$  en cualquier situación es necesario integrar el paso  $a$   $Q$   $b$ .

Integrando la ecuación (57) entre  $\underline{a}$  y  $Q$  se obtiene

$$\int_a^Q d \ln f_A^{z_B} = \int_a^Q (z_A - z_B) d N_A - \int_a^Q N_B d \ln K_C - \int_a^Q z_A z_B n_s d \ln a_s \quad (59)$$

Como  $dN_A = -dN_B$  y  $dN_B = 0$  en  $\underline{a}$ ,

$$\int_a^Q (z_A - z_B) dN_A = (z_A - z_B) N_B.$$

Haciendo  $u = N_B$ ,  $du = dN_B$

y  $dv = d \ln K_C$ ,  $v = \ln K_C$ ,

si  $K_C$  varía entre  $\underline{a}$  y  $Q$ ,  $N_B$  varía entre 0 y  $N_B$ , por lo tanto

$$\int_a^Q N_B d \ln K_C = N_B \ln K_C(Q) - \int_0^{N_B} \ln K_C d N_B$$

de modo que se obtiene

$$\ln \frac{f_A^{z_B}(Q)}{f_A^{z_B}(a)} = - (z_B - z_A) N_B - N_B \ln K_C(Q) + \int_0^{N_B} \ln K_C d N_B - z_A z_B \int_a^Q n_s d \ln a_s. \quad (60)$$

De la misma manera, al integrar entre  $Q$  y  $\underline{b}$  se obtiene

$$\ln \frac{f_B^{z_A}(Q)}{f_B^{z_A}(b)} = (z_A - z_B) N_A + N_A \ln K_C(Q) - \int_{N_B}^1 \ln K_C d N_B + z_A z_B \int_Q^b n_s d \ln a_s. \quad (61)$$

Reemplazando en la expresión logarítmica de la ecuación (55), se llega a

la siguiente expresión general:

$$\ln K = \ln \frac{f_A^{z_B}(a)}{f_B^{z_A}(b)} - (z_A - z_B) + \int_0^1 \ln K_C d N_B - z_A z_B \int_a^b n_s d \ln a_s. \quad (62)$$

La ecuación (62) puede usarse tal cual está expresada o simplificada mediante diversas aproximaciones. Los factores  $f_A^{z_B(a)}$  y  $f_B^{z_A(b)}$  corresponden a las energías necesarias para llevar el coloide homoiónico en A y en B, respectivamente, en contacto con una solución infinitamente diluida a un equilibrio con una solución de concentración finita sólo de A o de B. Una primera aproximación es considerar que estos factores son iguales, razón por la cual el aporte a la energía libre estandar de la reacción es cero. Gaines y Thomas (1955) han considerado que es una buena aproximación.

$$\text{La integral } z_A z_B \int_a^b n_s d \ln a_s$$

se puede reescribir como

$$z_A z_B n_s \ln \frac{a_s(b)}{a_s(a)},$$

en que  $n_s$  representa un valor promedio del contenido de moles de agua en el sólido por equivalente de intercambio. A pesar de que el valor de  $n_s$  puede ser alto, se ha encontrado que este término contribuye en alrededor de 0,02 al valor de  $\ln K$  (Gaines y Thomas 1955).

Por lo tanto, es una buena aproximación expresar la ecuación (62) como

$$\ln K = - (z_A - z_B) + \int_0^1 \ln K_C d N_B \quad (63)$$

y los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos como

$$\ln f_B^{z_A} = (z_A - z_B) N_A + N_A \ln K_C - \int_{N_B}^1 \ln K_C d N_B \quad (64)$$

$$\ln f_A^{z_B} = - (z_A - z_B) N_B - N_B \ln K_C + \int_0^{N_B} \ln K_C d N_B. \quad (65)$$

### 3.1.4. Cálculo de la Entalpía y Entropía estándar ( $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ ).

Conociendo el valor de K se puede calcular  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para el equilibrio de intercambio a partir de las siguientes relaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad (66)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P = -R \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT}, \quad (67)$$

$$T \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P = \Delta G^\circ - RT^2 \frac{d \ln K}{dT}. \quad (68)$$

Por definición se tiene que  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  y reemplazando en la ecuación (68) se obtiene

$$-T\Delta S^\circ = \Delta G^\circ - RT^2 \frac{d \ln K}{dT}. \quad (69)$$

Usando la relación entre  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , se llega a

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (70)$$

que puede reescribirse como

$$d \ln K = - \frac{\Delta H^\circ}{R} d \left(\frac{1}{T}\right). \quad (71)$$

Conociendo los valores de  $\ln K$  a diferentes temperaturas, se puede calcular  $\Delta H^\circ$  y con ello  $\Delta S^\circ$ .

El modelo de Gaines y Thomas permite estudiar el equilibrio de intercambio a través de los parámetros termodinámicos que lo gobiernan y permite además conocer el comportamiento fundamental del intercambiador por medio de los valores de los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos.

Estos estudios se han realizado tanto en minerales cristalinos como en suelos que los contienen, pero no han sido efectuados en

partículas coloidales de carácter amorfo con potencial superficial constante. Por estas razones el presente trabajo pretende estudiar el equilibrio de intercambio catiónico en alofanos y establecer el efecto del recubrimiento de hidróxido de hierro, también de carácter amorfo.

El diseño experimental considera el equilibrio de intercambio K - Ca que se puede representar como



Las ecuaciones derivadas mediante el modelo de Gaines y Thomas (ecuaciones 48, 63, 64 y 65) quedan expresadas como

$$K = \frac{N_{Ca} f_{Ca} M_K^2 \gamma_{KCl}^4}{N_K^2 f_K^2 M_{Ca} \gamma_{CaCl_2}^3} = \exp(-\Delta G^\circ / RT), \quad (72)$$

( para obtener la expresión (72) es necesario tener en cuenta que

$$\left. \frac{\gamma_K^2}{\gamma_{Ca}} = \frac{\gamma_{KCl}^4}{\gamma_{CaCl_2}^3} \right),$$

$$\ln K = -1 + \int_0^1 \ln K_c dN_K, \quad (73)$$

$$2 \ln f_K = N_{Ca} (1 + \ln K_c) - \int_{N_K}^1 \ln K_c dN_K, \quad (74)$$

$$\ln f_{Ca} = - (1 + \ln K_c) N_K + \int_0^{N_K} \ln K_c dN_K. \quad (75)$$

### 3.2. Materiales y Métodos

#### 3.2.1. Preparación de las muestras.

Las muestras están constituidas por coloides homoiónicos en potasio preparadas de acuerdo a la metodología dada en la sección 2.2.2a.

#### 3.2.2. Equilibrio de intercambio catiónico.

Se colocaron alícuotas de la suspensión de coloides que contienen aproximadamente entre 300 y 500 mg de muestra en tubos de 30 ml de capacidad previamente tarados y se centrifugaron a  $23.000 \times G$  durante 20 minutos en una centrifuga Sorval Superspeed. Después de eliminar el líquido sobrenadante se agregaron a cada tubo 20 ml de solución equilibrante de composición variable KCl -  $\text{CaCl}_2$  (fracción equivalente de potasio ( $X_K$ ) 1,00 ; 0,93; 0,86; 0,60; 0,27; 0,15; 0,00), manteniendo constante la fuerza iónica en 0,05 moles/litro. El sedimento se dispersó mediante ultrasonido (U.S.) usando un equipo Biosonik IV en la frecuencia más alta y luego se mantuvo en agitación por 30 minutos en un agitador recíproco. Posteriormente la suspensión se centrifugó en las condiciones ya citadas y el procedimiento de equilibrio con la correspondiente solución de concentración dada se repitió dos veces más. La segunda vez se dejó el coloide en contacto con la solución equilibrante en un baño a temperatura controlada durante 20 horas antes de separar por centrifugación el sobrenadante en las condiciones anteriormente señaladas. Las experiencias se realizaron a  $4,0^\circ\text{C}$  y  $26,5^\circ\text{C}$ ; para la centrifugación de las experiencias a  $4,0^\circ\text{C}$  se usó un modelo Superspeed con control de temperatura. Luego los tubos se pesaron nuevamente y se procedió a desplazar los cationes adsorbidos con una solución 0,15 N de nitrato de amonio. Para esto se agregaron 20 ml de solución, aplicando el proceso de dispersión por U.S. la agitación y la centrifugación en las mismas condiciones anteriores. El proceso se repitió dos veces más y los sobrenadantes se

enrasaron a 100 ml con solución de nitrato de amonio. Potasio y calcio, tanto lo adsorbido como lo que se encuentra en la solución retenida, se determinaron por fotometría de llama y espectrofotometría de absorción atómica respectivamente. Estas cantidades fueron corregidas restándoles los valores correspondientes a los cationes en solución, calculados del volumen de solución retenida. Los resultados se expresaron en meq de catión por 100g de muestra seca a 105°C.

### 3.3. Resultados y Discusión

#### 3.3.1. Factibilidad de aplicación del tratamiento de Gaines y Thomas al sistema bajo estudio.

El tratamiento de Gaines y Thomas restringe el estudio del equilibrio de intercambio a un diseño experimental, en el que la capacidad de intercambio de cationes (C.I.C.) del coloide permanezca constante. Jensen (1973) ha demostrado el gran efecto que tiene la fuerza iónica del sistema sobre la selectividad y la capacidad de intercambio de cationes de los coloides inorgánicos. Dado que los coloides en estudio pertenecen a la categoría de potencial superficial constante, presentan una C.I.C. que es función del pH y de la fuerza iónica. Por estas razones se diseñaron las experiencias de modo de mantener constante la fuerza iónica ( $0,05 \pm 0,001$  moles/litro) y si bien el pH está determinado por el medio, éste permaneció constante en cada una de las experiencias.

Los valores de C.I.C., tanto en coloides con óxidos de hierro como en los desprovistos de ellos, a dos temperaturas y en función de la fracción equivalente de potasio en solución, están incluidos en las tablas N° 6 y 7.

Los resultados indican que, haciendo abstracción de los valores correspondientes a las fracciones equivalentes extremas ( $X_K = 1,00$  y  $X_K = 0,00$ ), la C.I.C. se puede considerar constante.

Las variaciones encontradas, además de los errores experimentales inherentes a un diseño experimental complejo, pueden deberse a las siguientes causas:

I) Pequeñas variaciones en la fuerza iónica ( $0,05 \pm 0,001$  moles/litro) que afectan la selectividad y la C.I.C. (Jensen 1973).

Tabla N° 6. Capacidad de intercambio catiónico de muestras sin óxidos de hierro, a dos temperaturas, como función de la fracción equivalente de potasio en solución.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO EN meq/100g.  
(K<sup>+</sup> intercam. + Ca<sup>++</sup> intercam.)

Fracc. equiv. de K en solución	A <sub>1</sub> (a)		T <sub>1</sub> (b)		O <sub>1</sub> (c)	
	4,0°C	26,5°C	4,0°C	26,5°C	4,0°C	26,5°C
1,00	34,2	48,0	40,3	61,0	33,6	57,0
0,93	37,4	48,5	43,3	59,0	34,1	54,8
0,86	36,0	49,0	43,4	60,3	35,2	55,2
0,60	36,5	50,5	43,4	60,5	34,6	57,6
0,27	37,6	50,1	44,7	60,8	36,7	55,1
0,15	36,8	48,9	45,0	59,0	35,8	56,0
0,00	36,0	46,0	42,3	56,0	35,6	54,8

(a) = pH de equilibrio 5,6

(b) = pH de equilibrio 5,5

(c) = pH de equilibrio 5,8

Tabla N° 7. Capacidad de intercambio catiónico de muestras con óxidos de hierro, a dos temperaturas, como función de la fracción equivalente de potasio en solución.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO EN meq/100g.  
(K<sup>+</sup> intercam. + Ca<sup>++</sup> intercam.)

Fracc. equiv. de K en solución	A <sub>3</sub> (a)		T <sub>3</sub> (b)		O <sub>3</sub> (c)	
	4,0°C	26,5°C	4,0°C	26,5°C	4,0°C	26,5°C
1,00	8,8	8,2	8,4	7,5	4,5	4,7
0,93	8,5	8,1	8,3	7,6	4,2	4,8
0,86	8,6	8,0	8,1	7,0	4,0	4,7
0,60	8,5	8,6	8,0	7,6	4,0	4,5
0,27	8,0	8,4	7,8	7,6	4,0	4,5
0,15	7,9	8,3	7,2	7,7	3,7	4,5
0,00	6,1	7,4	5,7	7,8	3,1	4,8

(a) = pH de equilibrio 5,7

(b) = pH de equilibrio 6,0

(c) = pH de equilibrio 6,2

II) Variaciones en el pH de equilibrio de las suspensiones (fluctuación máxima 0,3 unidades de pH) que, debido a las características de la superficie, afectan la C.I.C. Otra restricción surge de la definición misma del modelo, en que se supone un coloide capaz de adsorber solvente intercambiar cationes, pero no aniones. Esta situación no se cumple, al pH de trabajo, en las muestras que presentan recubrimiento de óxidos de hierro. Gaines y Thomas (1953) desarrollaron, además, otro modelo en el cual se considera esta posibilidad.

Con el objeto de apreciar las diferencias en el valor de K al aplicar ambos modelos se consideró la muestra A<sub>3</sub>, suponiendo una capacidad de intercambio de aniones (C.I.A.) cuatro veces la C.I.C. (situación que sobrepasa la realidad, pero usada con el objeto de establecer un valor límite).

La constante K que tenía un valor de  $4,3 \times 10^{-2}$  (sección 3.3.2.b) varió  $5,6 \times 10^{-2}$ , usando el nuevo modelo.

Los valores para la constante termodinámica de equilibrio para las muestras con recubrimientos de óxidos de hierro están en el mismo orden de magnitud, por lo que, se ha considerado que, siendo relativamente bajo el efecto final neto, es innecesario desarrollar una nueva teoría para analizar en forma más refinada las muestras anteriormente dichas.

### 3.3.2. Selectividad en el intercambio catiónico.

#### a) Construcción de una curva teórica de igual preferencia.

Si supusiéramos que en la reacción de intercambio  $K = 1$  ( $\Delta G^\circ = 0$ ) entonces, de acuerdo a la ecuación (73),

$$\int_0^1 \ln K_c d N_K = 1 \quad (76)$$

Existen diversas maneras que permiten satisfacer esta relación, de las cuales elegimos aquella en que  $\ln K_c = 1$  para cualquier valor de  $N_K$ , situación que parece ser la más lógica y sencilla.

La curva teórica obtenida para  $\ln K_c$  vs  $N_K$  es una paralela al eje de las abscisas en el valor uno. Como le asignáramos al  $\ln K_c$  el valor 1, siendo por definición  $N_K + N_{Ca} = 1$  y conociendo los restantes valores incluidos en la expresión de  $K_c$  es posible calcular, al no existir adsorción preferencial, el valor de la fracción equivalente de potasio adsorbido resolviendo la ecuación de segundo grado. Los valores teóricos calculados se encuentran en la tabla N° 8.

Tabla N° 8. Valores teóricos calculados para la fracción equivalente de potasio adsorbido en función de la fracción equivalente de potasio en solución, suponiendo que no existe adsorción preferencial.

$X_K$	$N_K$
1,00	1,00
0,93	0,65
0,86	0,51
0,60	0,24
0,27	0,08
0,15	0,04
0,00	0,00

b) Adsorción preferencial.

Los valores de las constantes termodinámicas de equilibrio calculadas para las distintas muestras a 4,0°C y 26,5°C se presentan en la tabla N° 9. Dichos valores indican que en todos los casos el coloide adsorbe preferentemente potasio ( $K < 1$ ), preferencia que se ve aumentada a medida que la temperatura disminuye.

Tabla N° 9. Valores de la constante termodinámica de equilibrio para las muestras con y sin óxidos de hierro, a dos temperaturas.

MUESTRA	4,0°C K x 10 <sup>2</sup>	26,5°C K x 10 <sup>2</sup>
A <sub>1</sub>	8,7	16,0
T <sub>1</sub>	7,8	15,7
O <sub>1</sub>	25,2	34,3
A <sub>3</sub>	4,3	13,7
T <sub>3</sub>	1,1	4,1
O <sub>3</sub>	7,8	17,0

La magnitud relativa de la selectividad de adsorción por potasio con respecto a la curva teórica, que indica que no hay preferencia, se observa en las figuras N° 26, 27 y 28, que relacionan fracción equivalente de potasio adsorbido ( $N_K$ ) con respecto a la fracción equivalente de potasio en solución ( $X_K$ ). Los resultados indican que en todos los casos hay un aumento en la selectividad a medida que  $X_K$  se acerca a cero y el efecto es más notable en los sistemas en los cuales las partículas están recubiertas por óxidos de hierro y la experiencia se ha realizado a baja temperatura.

c) Análisis de los factores que afectan la selectividad.

La interrelación entre el efecto producido por los recubrimientos, temperatura y radios iónicos hidratados de los cationes involucrados en el equilibrio, hacen necesario analizar dichos factores en conjunto.

Consideramos que el aumento de la preferencia causado

- I) por los recubrimientos,
- II) por la disminución de la temperatura,

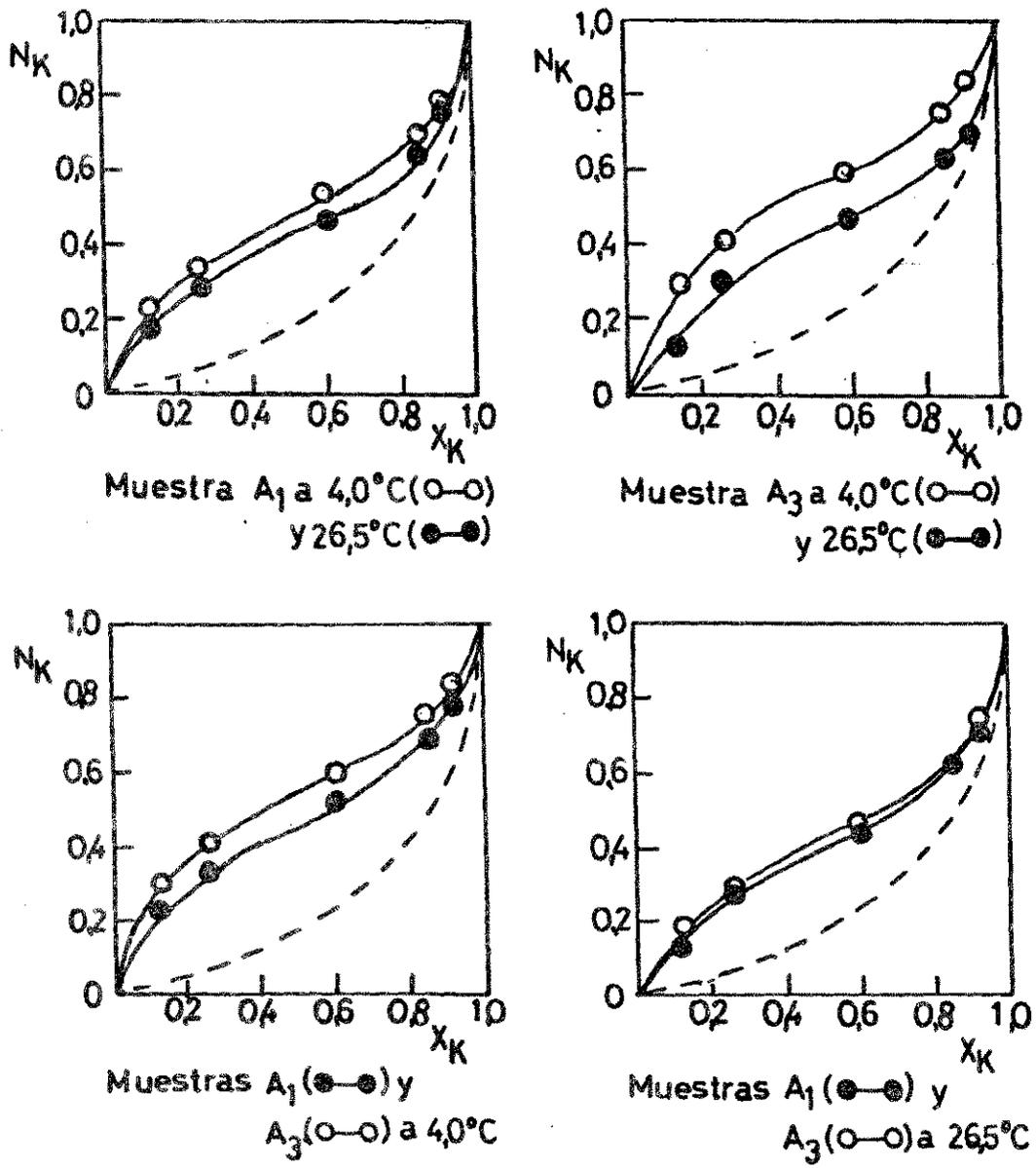


Figura N° 26. Isotermas de adsorción, a dos temperaturas, del equilibrio K - Ca para las muestras  $A_1$  y  $A_3$ . La línea punteada indica la no preferencia ( $\Delta G^\circ = 0$ ).

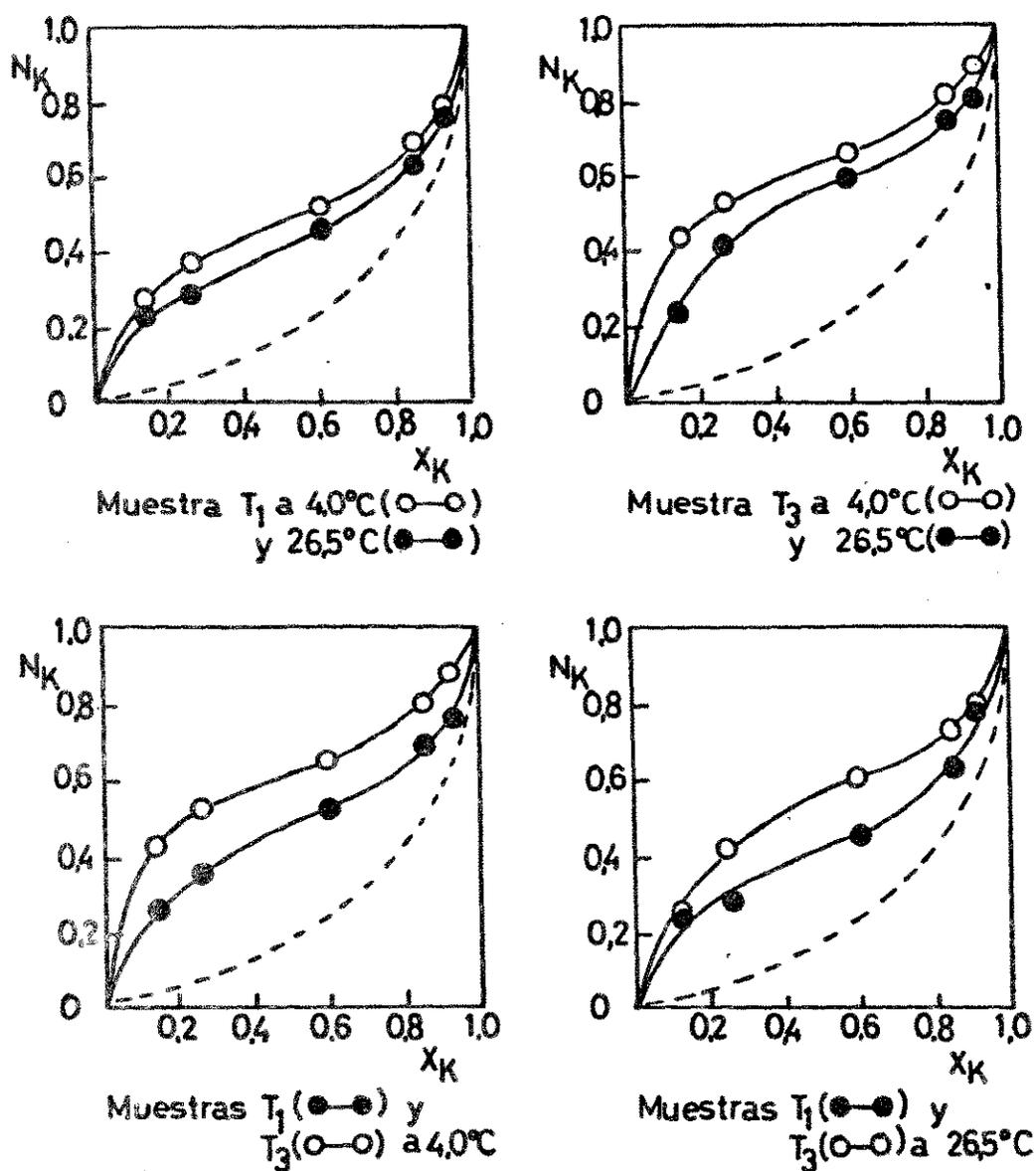


Figura N° 27. Isothermas de adsorción, a dos temperaturas, del equilibrio K - Ca para las muestras T<sub>1</sub> y T<sub>3</sub>. La línea punteada indica la no preferencia ( $\Delta G^\circ = 0$ ).

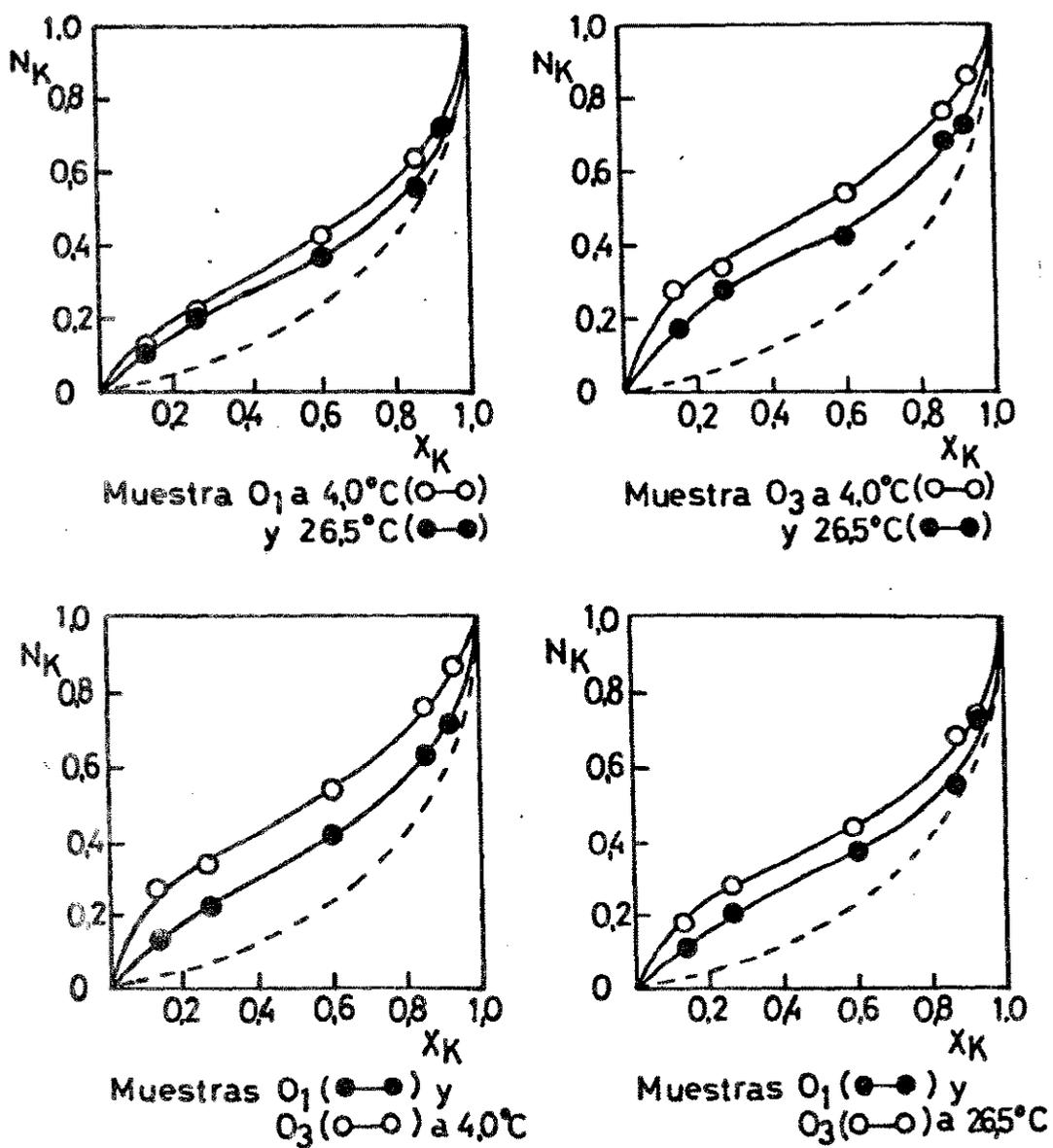


Figura N° 28. Isothermas de adsorción, a dos temperaturas, del equilibrio K - Ca para las muestras O<sub>1</sub> y O<sub>3</sub>. La línea punteada indica la no preferencia ( $\Delta G^\circ = 0$ ).

III) por ambos a la vez

estaría señalando que la estructura de las partículas coloidales bajo estudio son similares a la presentada en la figura N°23, partículas que estarían aglomeradas según el modelo planteado por Henmi y Wada (1976).

Dado que las experiencias se realizaron a un pH, al cual los óxidos de hierro no poseen carga negativa (figura N° 20), el hecho que se produzca una drástica disminución de la C.I.C. al estar ellos presentes, (del orden de un 80 - 90% como se aprecia en las tablas N° 6 y 7), reafirma lo que se dijo en la sección 2.3.3. en cuanto a que los óxidos de hierro se ubican superficialmente.

Como los óxidos de hierro se ubican superficialmente, el hecho que siempre exista una C.I.C. y considerando la naturaleza porosa del sistema (sección 2.3.2e), podemos - sin lugar a dudas - pensar en la existencia de sitios de intercambio dentro de los poros. La presencia de los óxidos de hierro provoca siempre un aumento en la preferencia por potasio en el equilibrio de intercambio. Los radios iónicos hidratados son de 3,8 - 5,3 Å para el potasio y 9,6 Å para el calcio (Grim, 1968), por lo tanto la presencia de los óxidos de hierro, que debe disminuir el diámetro de entrada de los poros, aumenta la selectividad por el ión de menor tamaño, lo que permite pensar que los sitios de intercambio en los poros no son de libre acceso y por lo tanto, estén o no presentes los óxidos de hierro, el tamaño iónico hidratado de los cationes involucrados en el equilibrio será un factor determinante en la selectividad. El efecto del pH en este diseño experimental sólo se manifestará al no existir recubrimientos de óxidos de hierro, puesto que sin ellos las partículas tienen una ligera tendencia a la hidrólisis.

Al no existir recubrimientos de óxidos de hierro, se manifiesta una alta C.I.C. y una disminución en la selectividad por la adsorción de potasio que es afectada en menor grado por la temperatura, por existir un acceso más libre a los sitios de intercambio ubicados en los poros (figuras N°26, 27 y 28).

Tal como ha sido señalado anteriormente, los óxidos de hierro presentan carga positiva al pH de trabajo, lo que implicaría que la C.I.C. de las muestras puede ser atribuida al alumino-silicato. Considerando el sistema desde otro punto de vista, se puede suponer que esta carga positiva forma una barrera de potencial que impide el paso de los cationes hacia los sitios de intercambio; barrera que tendría un efecto opuesto a la gradiente de concentración y que debe afectar mayormente al ion calcio.

Esta barrera de potencial podría ser considerada como:

- I) el único factor que regula el intercambio, situación que restaría validez al efecto de los recubrimientos sobre el tamaño de los poros;
- II) un factor concomitante con la disminución del diámetro de los poros;
- III) un factor que, aunque está presente, se encuentra anulado por la gradiente de concentración.

El hecho que siempre exista una preferencia por el ion de menor tamaño, que a la vez es el de menor valencia, implicaría que los recubrimientos regulan la selectividad de intercambio catiónico ya sea por su influencia en el tamaño de los poros o por un efecto de cargas.

### 3.3.3. Interpretación de los parámetros termodinámicos $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ del equilibrio de intercambio K - Ca.

Para calcular los parámetros termodinámicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  es necesario conocer previamente el valor de la constante de equilibrio. Dicha constante se calcula a partir de la ecuación (73); se debe calcular  $\ln K_c$  y determinar  $N_K$  para cada punto de  $X_K$ .

En la expresión de  $K_c$  están involucradas las molalidades de las soluciones equilibrantes, las fracciones equivalentes de los iones adsorbidos y los coeficientes de actividad medios de los electrolitos en solución. Estos últimos se calculan a partir de los coeficientes de actividad individuales, que en el presente trabajo se han obtenido con la

expresión de Davis

$$-\log \gamma_i = 0,509 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right). \quad (77)$$

Es la ecuación que mejor describe el comportamiento real de los iones  $K^+$  y  $Ca^{++}$  en las concentraciones usadas en el presente trabajo (Butler 1964).

El cálculo de los coeficientes de actividad resulta más exacto si se utilizan las expresiones de Glueckauf (1949) para coeficientes de actividad en soluciones que contienen mezclas de electrólitos, pero Amphlett y McDonald (1959) han demostrado que el error involucrado no es mayor de un 1% en el  $\ln K$  en las condiciones experimentales que hemos empleado en este trabajo.

Una vez calculado  $\ln K_c$ , se le grafica vs  $N_K$  y el valor del área bajo la curva representa el valor de la integral

$$\int_0^1 \ln K_c d N_K.$$

De esta manera es posible obtener la constante termodinámica (K) del equilibrio.

Los parámetros termodinámicos calculados a partir de las ecuaciones (66), (69) y (71) están incluidos en la tabla N° 10.

a) Análisis de  $\Delta G^\circ$ .

Los valores de  $\Delta G^\circ$  indican en todos los casos preferencia por la adsorción de potasio.

Esta información no permite sacar conclusiones acerca de las energías de adsorción de potasio y calcio con el coloide, porque incluye términos entálpicos y entrópicos; una aproximación sobre la base de  $\Delta G^\circ$  se podría hacer sólo a temperaturas muy bajas donde el término entrópico es de poca importancia.

Tabla N° 10. Valores calculados de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para el equilibrio de intercambio de K - Ca

MUESTRA	$\Delta G^\circ$ kcal/mol		$\Delta H^\circ$ kcal/mol	$\Delta S^\circ$ u.e.
	4,0°C	26,5°C		
A <sub>1</sub>	1,35	1,09	4,49	11,3
T <sub>1</sub>	1,41	1,10	5,06	13,2
O <sub>1</sub>	0,76	0,64	2,27	5,5
A <sub>3</sub>	1,73	1,18	8,43	24,2
T <sub>3</sub>	2,47	1,90	9,46	25,2
O <sub>3</sub>	1,40	1,06	5,72	15,6

b) Análisis de  $\Delta H^\circ$ .

La energía de enlace es, por definición, una entalpía. En el caso de la adsorción no específica de iones en aluminosilicatos no se puede definir una energía de enlace, sino más bien una energía de adsorción. Dichas energías pueden definirse como la energía del coloide-ion con respecto a las de ambos infinitamente separados, situación que se presenta en la reacción

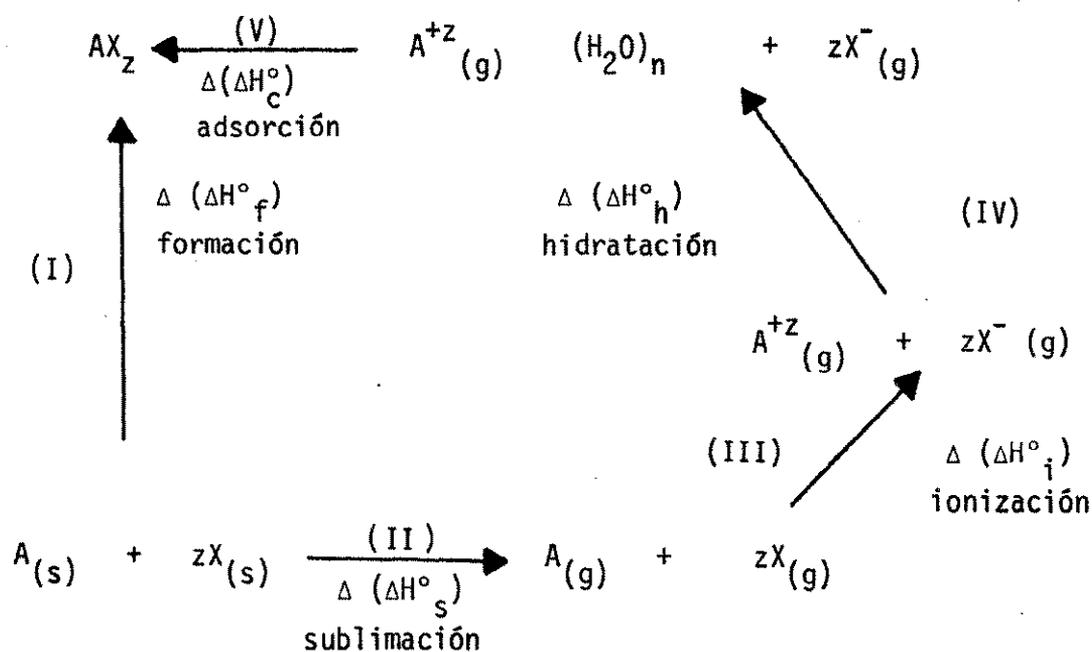


Teniéndose



como no se pueden separar en forma absoluta las situaciones KX de CaX<sub>2</sub> sólo se pueden calcular las diferencias de energías de adsorción,  $\Delta(\Delta H_C^\circ)$ , entre CaX<sub>2</sub> y KX, para cuyo cálculo se recurre a

un ciclo de Born-Haber, tal como el que ha sido utilizado por Hutcheon (1966)



A = K o Ca

X = coloide

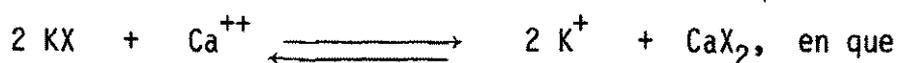
z = valencia del ion.

Las variaciones de energías involucradas en el ciclo se calculan de la siguiente manera para cada uno de los pasos:

(I)

$$\Delta(\Delta H_f^\circ) = \Delta H_f^\circ(\text{CaX}_2) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{KX})$$

que se puede calcular a partir de la reacción de equilibrio



$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{K}^+ \text{ac}) + \Delta H_f^\circ(\text{CaX}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{Ca}^{++} \text{ac}) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{KX})$$

de lo que se obtiene

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaX}_2) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{KX}) = \Delta H^\circ + \Delta H_f^\circ(\text{Ca}^{++} \text{ac}) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{K}^+ \text{ac})$$

siendo todos los valores conocidos, ya que

$$\Delta H^\circ = \text{valor calculado a partir de } \Delta G^\circ (\text{tabla N}^\circ 10)$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{Ca}^{++}_{ac}) = -129.7 \text{ kcal/mol y}$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{K}^{+}_{ac}) = -60,0 \text{ kcal/mol, valores publicados por Latimer (1959).}$$

A modo de ejemplo, se presente el cálculo para la muestra  $A_1$ :

$$\Delta(\Delta H^{\circ}_f)_{A_1} = 4,5 - 129,7 + 120,1 = 5,1 \text{ kcal/mol.}$$

II)

Los valores de  $\Delta(\Delta H^{\circ}_s)$  se obtienen de datos tabulados por Latimer (1959)

de acuerdo con la ecuación

$$\Delta(\Delta H^{\circ}_s) = \Delta H^{\circ}_s \text{ Ca} - 2 \Delta H^{\circ}_s \text{ K,}$$

siendo  $\Delta H^{\circ}_s \text{ Ca}_{(g)} = 46,0 \text{ kcal/mol y}$

$$2 \Delta H^{\circ}_s \text{ K}_{(g)} = 43,0 \text{ kcal/mol,}$$

por lo tanto,  $\Delta(\Delta H^{\circ}_s) = 3,0 \text{ kcal/mol.}$

III) El valor de  $(\Delta H^{\circ}_i)$  corresponde a

$$\Delta H^{\circ}_i \text{ Ca}_{(g)} - 2 \Delta H^{\circ}_i \text{ K}_{(g)}, \text{ datos publicados por Washburn (1926)}$$

donde  $\text{Ca}^{\circ}_{(g)} \xrightarrow{\hspace{2cm}} \text{Ca}^{++}_{(g)} \quad 413,0 \text{ kcal/mol y}$

$$2 \text{K}^{\circ}_{(g)} \xrightarrow{\hspace{2cm}} 2 \text{K}^{+}_{(g)} \quad 199,0 \text{ kcal/mol,}$$

por lo tanto  $\Delta(\Delta H^{\circ}_i) = 214,0 \text{ kcal/mol.}$

En los pasos (II) y (III) está involucrado el  $\Delta(\Delta H^{\circ}_\chi)$  que no se considera, ya que este término se anula en el procedimiento matemático.

IV) Para calcular  $\Delta(\Delta H^{\circ}_h)$  se necesita conocer la energía potencial entre un ion y una molécula de agua. Hutcheon (1966) ha usado los valores de  $-47,0 \text{ kcal/mol}$  para el calcio y  $-19,5 \text{ kcal/mol}$  para el potasio, según cálculos hechos por Bernal y Fowler (1933).

Además es indispensable saber el número de moléculas de hidratación que tiene cada ion intercambiado en el coloide. Los datos referentes al estado de hidratación del calcio son consistentes, ya que numerosos autores han informado un número de aproximadamente seis moléculas de agua, trabajando en distintos materiales y usando diversos métodos (Hendricks et al., 1940; Griesbach, 1957; Mering, 1946; Mathieson y Walker, 1954; los dos últimos citados por Hutcheon, 1966). Por estas razones se ha supuesto que el calcio adsorbido tiene seis moléculas de agua de hidratación y sobre esta base se harán los cálculos de  $\Delta(\Delta H_h^\circ)$ .

Para el potasio adsorbido se han informado entre una y seis moléculas de agua de hidratación (Griesbach, 1957; Hutcheon, 1966; Remy, 1915; Baborovski, Velisch y Wagner, 1928 y Bourion, Ronyer y Hun, 1937; los tres últimos trabajos citados por Grim 1968).

Esta situación hizo necesario calcular el número de moléculas de agua de hidratación recurriendo a los ATD de los coloides saturados en potasio e interpretando los resultados de la misma manera que Hendricks, Nelson y Alexander (1940). En la figura N° 29 se presenta la descomposición de los picos endotérmicos entre la temperatura ambiente y aproximadamente 500°C.

El pico que se encuentra aproximadamente a 140°C corresponde al agua adsorbida por el coloide, el de 190°C al agua de hidratación que acompaña al catión y el de 300°C a la deshidratación de los óxidos de aluminio y/o de hierro.

La descomposición de los picos hasta aproximadamente 500°C permite conocer el porcentaje de agua que corresponde a la hidratación del catión adsorbido, a partir de un análisis termogravimétrico realizado hasta esa temperatura en las mismas condiciones del ATD. Al relacionar estos valores con la capacidad de intercambio de cationes de los coloides se obtuvieron para las fracciones  $A_1$ ,  $T_1$  y  $O_1$  un valor apro

ximado de 4 y para las  $A_3$ ,  $T_3$  y  $O_3$  un valor aproximado de 5 moléculas de agua de hidratación del potasio adsorbido.

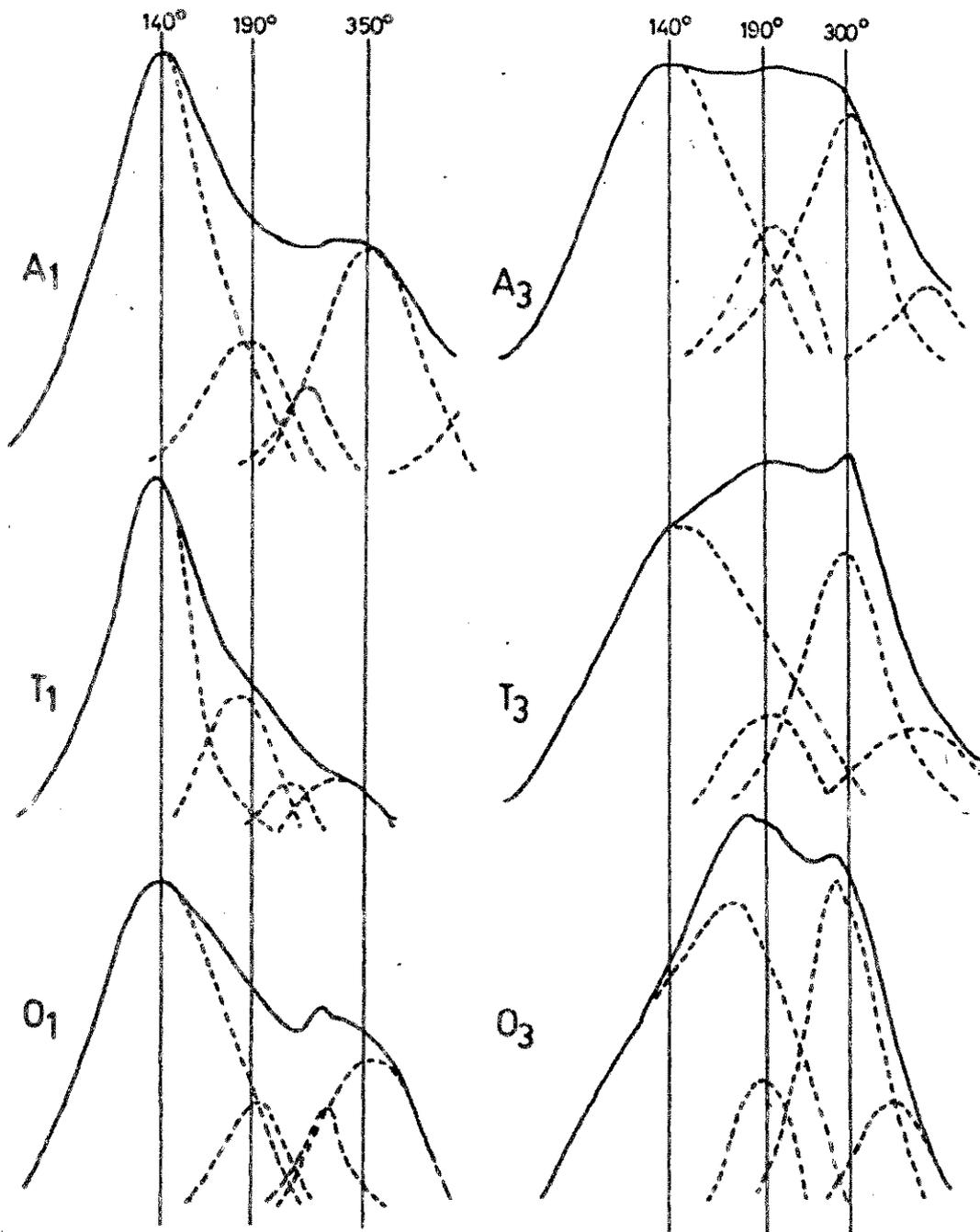


Figura N° 29. Descomposición del pico endotérmico de las muestras con y sin óxidos de hierro.

Reemplazando en la relación

$$\Delta(\Delta H^{\circ}_h) = \Delta H^{\circ}_h \text{ Ca} - 2 \Delta H^{\circ}_h \text{ K} \quad \text{los valores correspondientes:}$$

$$\Delta(\Delta H^{\circ}_h)_1 = 6 (-47,0) - 8 (-19,5) = -126 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{y } \Delta(\Delta H^{\circ}_h)_3 = 6 (-47,0) - 10 (-19,5) = -87 \text{ kcal/mol.}$$

Finalmente, el ciclo de Born-Haber se puede resumir como

$$\Delta(\Delta H^{\circ}_f) = \Delta(\Delta H^{\circ}_s) + \Delta(\Delta H^{\circ}_i) + \Delta(\Delta H^{\circ}_h) + \Delta(\Delta H^{\circ}_c),$$

en que

$$\Delta(\Delta H^{\circ}_c)_{\text{muestras 1}} = \Delta(\Delta H^{\circ}_f) - 3,0 - 214,0 + 126,0 \text{ en kcal/mol}$$

y

$$\Delta(\Delta H^{\circ}_c)_{\text{muestras 3}} = \Delta(\Delta H^{\circ}_f) - 3,0 - 214,0 + 87,0 \text{ en kcal/mol.}$$

Los resultados correspondientes a todas las muestras están en la tabla N° 11.

Tabla N° 11. Diferencias de energías (kcal/mol) involucradas en el ciclo de Born - Haber.

Muestras	$\Delta(\Delta H^{\circ}_f)$	$\Delta(\Delta H^{\circ}_s)$	$\Delta(\Delta H^{\circ}_i)$	$\Delta(\Delta H^{\circ}_h)$	$\Delta(\Delta H^{\circ}_c)$
A <sub>1</sub>	-5,1	3,0	214,0	-126,0	-96,1
T <sub>1</sub>	-4,6	3,0	214,0	-126,0	-95,6
O <sub>1</sub>	-7,4	3,0	214,0	-126,0	-98,4
A <sub>3</sub>	-1,2	3,0	214,0	-87,0	-131,2
T <sub>3</sub>	-0,2	3,0	214,0	-87,0	-130,2
O <sub>3</sub>	-3,9	3,0	214,0	-87,0	-133,9

Los valores de  $\Delta(\Delta H^{\circ}_c)$  podrían ser corregidos, restándoles o sumándoles la entalpía correspondiente a la mayor o menor energía de enlace del exceso de agua unida al calcio con respecto al potasio; sin em-

bargo, esta corrección no la consideramos necesaria porque - según Hutcheon (1966) - es sólo del orden del 2 - 3% y no afecta mayormente los valores usados con fines comparativos.

Los valores obtenidos indican que en todos los casos el calcio se une más fuertemente que el potasio, es decir, la formación del sistema coloide - calcio está termodinámicamente favorecida. Sin embargo, no existe preferencia por adsorción de calcio en el equilibrio de intercambio (sección 3.3.2b), lo que, pensamos, confirma lo indicado en el sentido de que hay algún tipo de impedimento para el ion calcio para alcanzar los sitios de intercambio, impedimento que podría estar relacionado, como ya se dijo, con el tamaño iónico hidratado y el diámetro interno de los poros del intercambiador.

Desde un punto de vista termodinámico, la existencia de recubrimientos de óxidos de hierro, favorece aún más la adsorción del ion calcio, quizás porque la unión del ion potasio con el intercambiador se ve desfavorecido por el aumento del radio iónico hidratado al tener una molécula más de agua.

c) Análisis del  $\Delta S^\circ$ .

El cambio de entropía estándar para la reacción de equilibrio es

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{CaX}_2} + 2 S^\circ_{\text{K}^+(\text{ac})} - S^\circ_{\text{Ca}^{++}(\text{ac})} - 2 S^\circ_{\text{KX}},$$

donde  $\Delta S^\circ$  son los valores absolutos de entropía estándar. Se debe calcular la diferencia de entropía estándar entre el coloide homoiónico en calcio y el coloide homoiónico en potasio, representada por

$$S^\circ_{\text{CaX}_2} - 2 S^\circ_{\text{KX}} = \Delta S^\circ + S^\circ_{\text{Ca}^{++}(\text{ac})} - 2 S^\circ_{\text{K}^+(\text{ac})},$$

donde  $\Delta S^\circ$  es el valor calculado experimentalmente.

Los valores de entropía para los iones en solución acuosa ( $S^\circ_{\text{M}^{+n}\text{ac}}$ ), se obtienen de valores absolutos tabulados (Latimer, 1959), corregidos para la concentración de trabajo. La corrección se efectúa mediante la

ecuación (78) citada por Wyatt (1971) y que es válida para soluciones diluidas.

$$S^{\circ} = S^{\circ}_A - R \ln m \quad (78)$$

donde  $m$  es molalidad.

Los valores corregidos son

$$S^{\circ}_{Ca^{++}(ac)} = -5,1 \text{ u.e.}$$

$$S^{\circ}_{K^+(ac)} = 30,5 \text{ u.e.}$$

Los valores de  $(S^{\circ}_{CaX_2} - 2 S^{\circ}_{KX})$  están incluidos en la tabla N° 12.

Tabla N° 12. Valores de  $(S^{\circ}_{CaX_2} - 2 S^{\circ}_{KX})$  en unidades entrópicas.

Muestra	$(S^{\circ}_{CaX_2} - 2 S^{\circ}_{KX}) \text{ u.e.}$
A <sub>1</sub>	- 54,8
T <sub>1</sub>	- 52,9
O <sub>1</sub>	- 60,6
A <sub>3</sub>	- 41,9
T <sub>3</sub>	- 40,9
O <sub>3</sub>	- 50,5

Los datos indican que en todos los casos hay una disminución de entropía que es más acentuada en las muestras desprovistas de óxidos de hierro. Este hecho indica que, en general, la adsorción de calcio está entrópicamente desfavorecida con respecto a la de potasio, situación que podríamos explicar por los siguientes factores:

I) Mayor ordenamiento de las seis moléculas de agua de hidratación del calcio que de las cuatro o cinco del potasio, es decir una pérdida de

entropía por efecto de la diferente hidratación.

II) Menor movilidad en la superficie del coloide, de los iones calcio con respecto a los iones potasio, que puede estar originada por diferencias de tamaño iónico hidratado y/o energías de adsorción.

Las menores diferencias obtenidas en los coloides que tienen recubrimientos de óxidos se podrían explicar por la mayor pérdida relativa de movilidad del ion potasio y al hecho que éste aumenta de cuatro a cinco sus moléculas de agua de hidratación.

#### 3.3.4. Coefficientes de actividad de los iones adsorbidos.

Es posible calcular estos coeficientes a partir de las ecuaciones (74) y (75) considerando que las integrales representan áreas bajo las curvas correspondientes. Los resultados obtenidos para las muestras con y sin recubrimientos de óxidos de hierro se presentan en los gráficos N° 30, 31 y 32, que relacionan coeficiente de actividad de los iones adsorbidos con la fracción equivalente de potasio adsorbido.

Se observa un aumento de  $f$  con el aumento de  $N_K$ . Para el calcio el valor máximo de  $f$  se alcanza cuando  $N_K = 0$ , en cambio para el potasio  $f$  es máximo cuando  $N_K$  vale entre 0,6 y 0,7. La presencia de óxidos de hierro provoca en general una disminución de los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos. En general, la temperatura tiene un efecto directo; a menor temperatura, menor coeficiente de actividad del ion adsorbido.

Los distintos efectos son más notables para el ion potasio que para el ion calcio. En este último caso, los efectos se comienzan a apreciar cuando  $N_K$  es mayor que 0,5.

##### a) Interpretación de $f_K$ y $f_{Ca}$

Existe una relación directa entre los coeficientes de actividad y la movilidad de los iones en la superficie; en esta relación participan

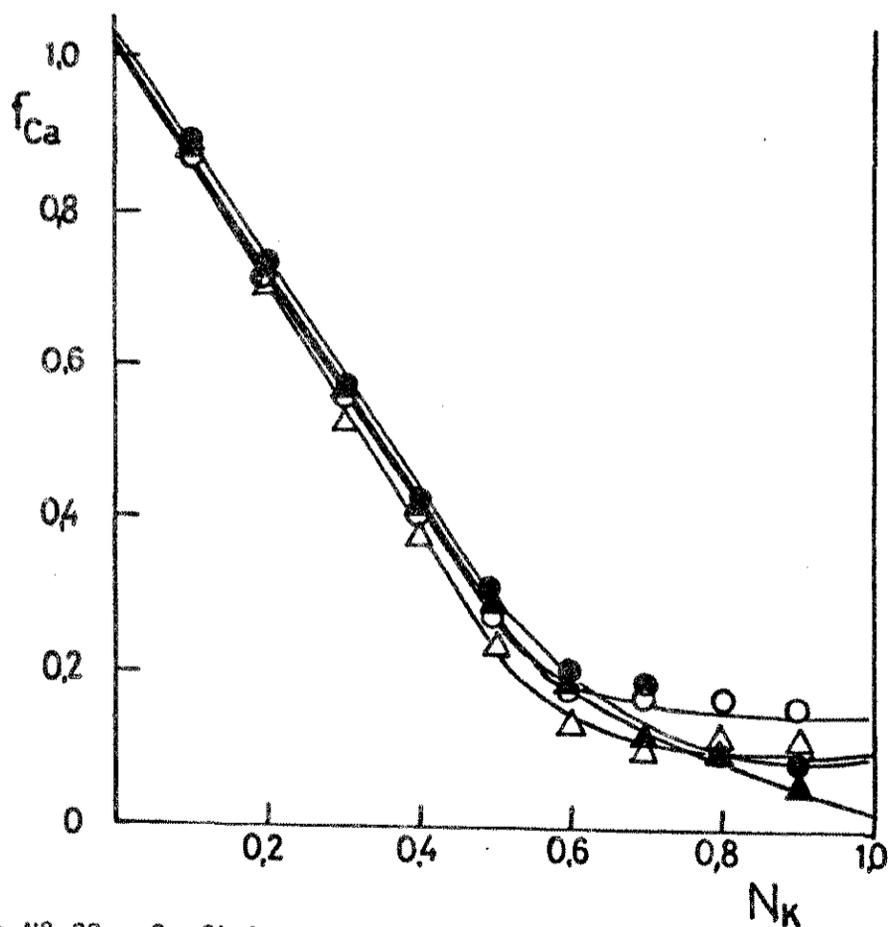
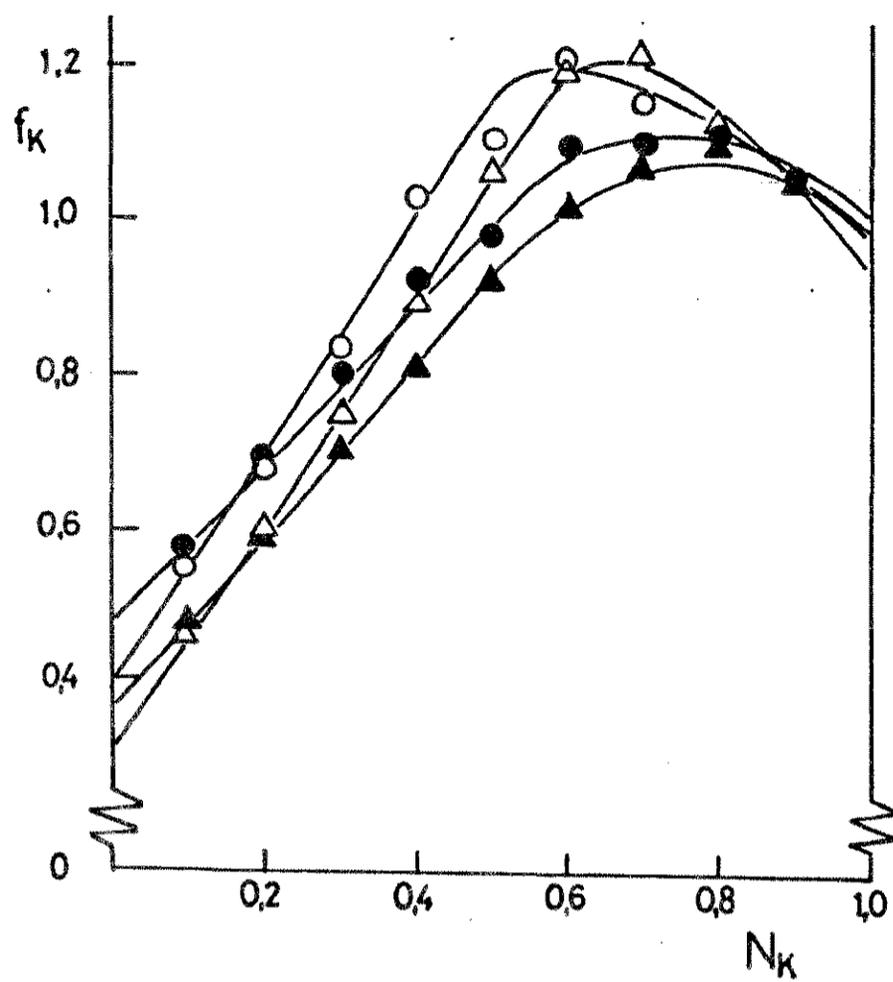


Figura N° 30. Coeficientes de actividad para los iones K y Ca adsorbidos, para las muestras  $A_1$  a  $4,0^\circ\text{C}$  ( $\bullet$ ) y  $26,5^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ) y  $A_3$  a  $4,0^\circ\text{C}$  ( $\blacktriangle$ ) y  $26,5^\circ\text{C}$  ( $\triangle$ ).

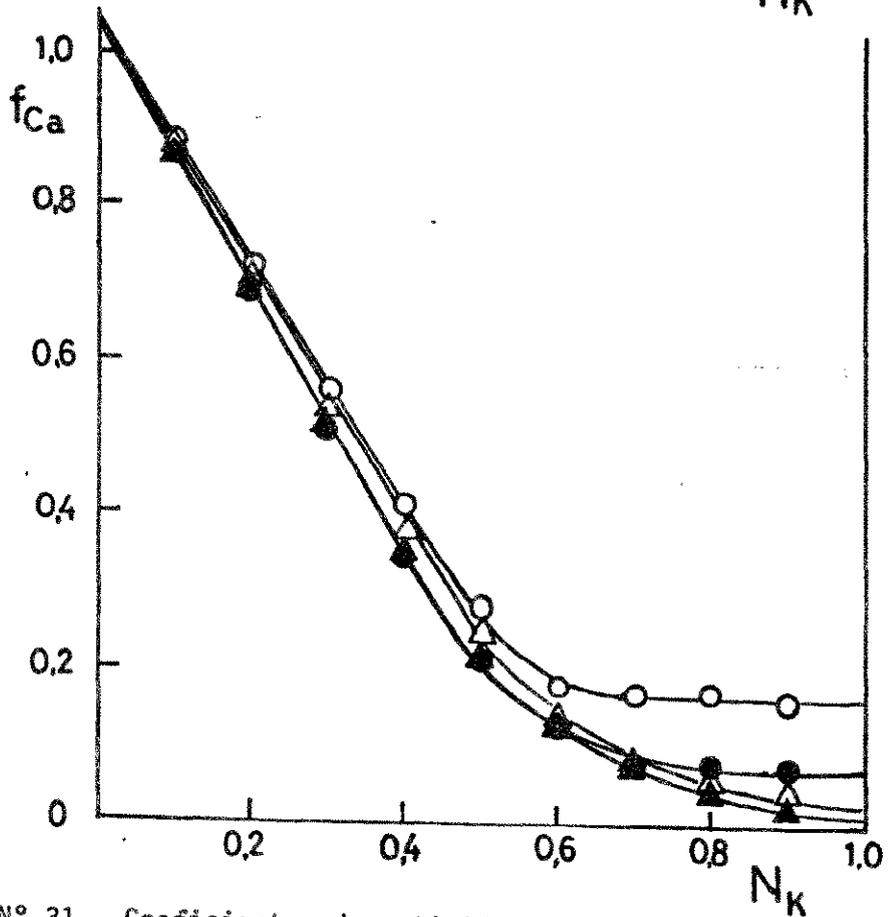
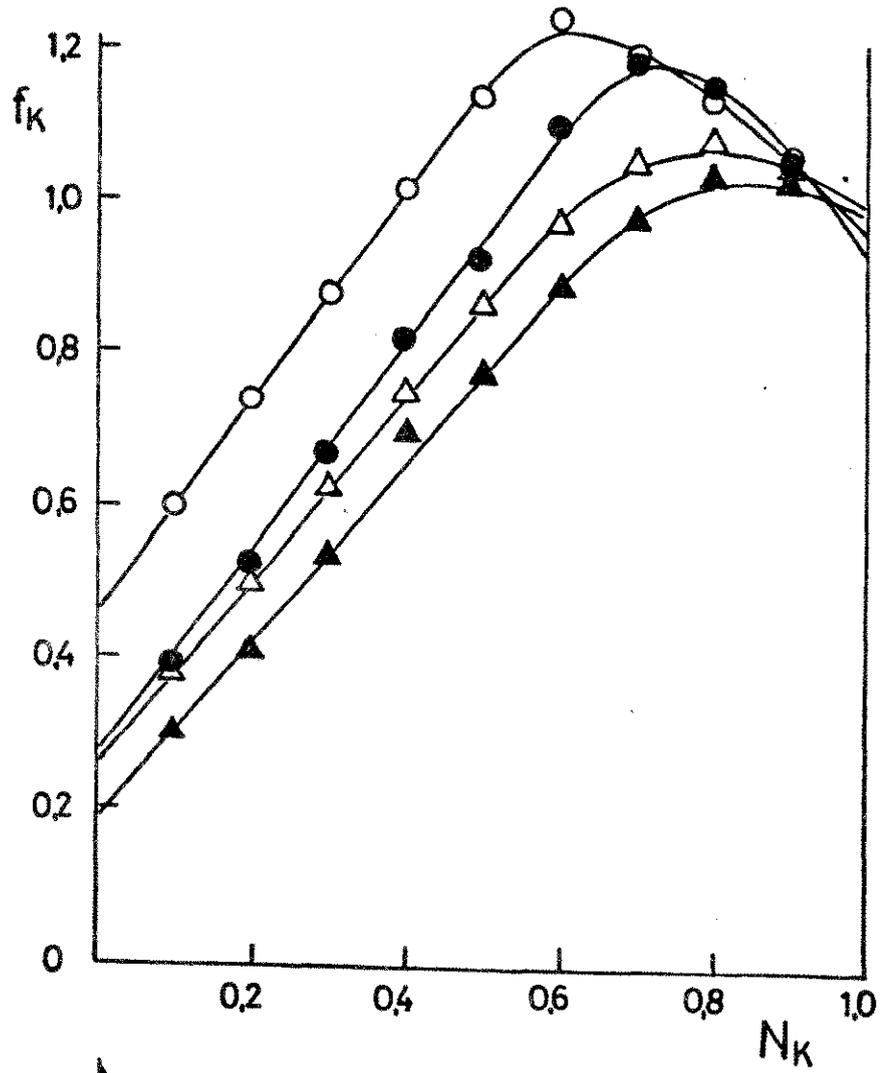


Figura N° 31. Coeficientes de actividad para los iones K y Ca adsorbidos, para las muestras  $T_1$ , a  $4,0^\circ\text{C}$  (●) y  $26,5^\circ\text{C}$  (○) y  $T_3$  a  $4,0^\circ\text{C}$  (▲) y  $26,5^\circ\text{C}$  (△).

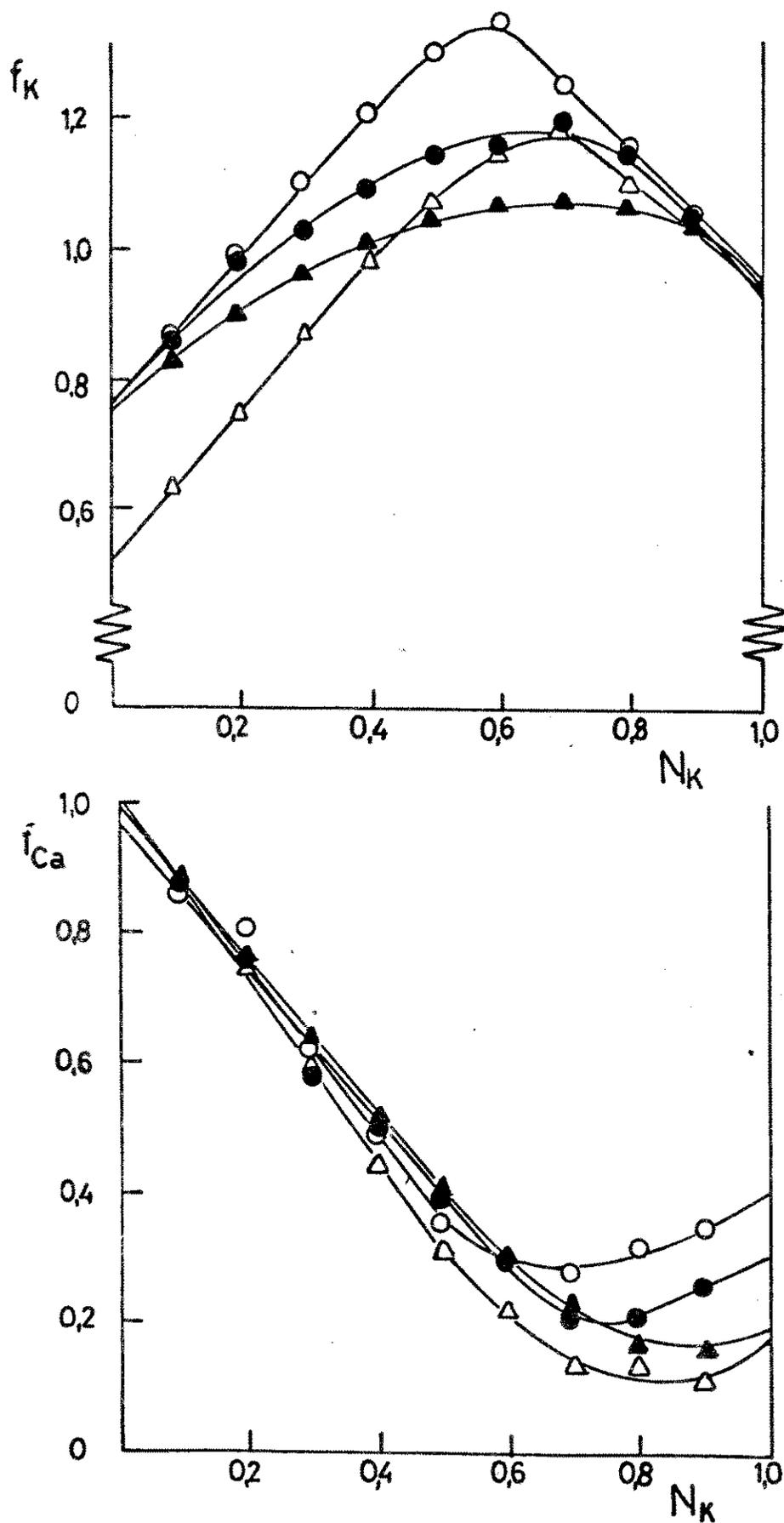


Figura N° 32. Coeficientes de actividad para los iones K y Ca adsorbidos, para las muestras 0<sub>1</sub>, a 4,0°C (●) y 26,5°C (○) y 0<sub>3</sub> a 4,0°C (▲) y 26,5°C (△).

por lo menos tres factores que son:

- I) valencia del ion: el catión de mayor valencia debe unirse con mayor fuerza y por lo tanto presentar menor movilidad, lo que implica un  $f$  más bajo;
- II) localización de los iones: los cationes se pueden ubicar en la capa de Stern y/o en la de Gouy-Chapman, en las que tendrán diferentes movilidades (Deshpande y Marshall, 1959);
- III) tamaño iónico: este efecto cobra importancia al haber dificultades de tipo estérico; el ion de mayor tamaño presentará el menor valor de  $f$ .

Del análisis de los valores graficados de  $f_K$  y  $f_{Ca}$ , considerando la naturaleza del intercambiador y tomando en cuenta los factores anteriormente descritos, se puede concluir que la poca influencia de la temperatura y de los recubrimientos sobre  $f_{Ca}$ , se puede deber a que el ion calcio está firmemente unido y con escasas posibilidades de movimiento. La movilidad del potasio, por tener menor valencia y menor radio iónico hidratado, se ve afectada en mayor grado por la temperatura, en presencia o en ausencia de recubrimientos de óxidos de hierro. En todos los casos, los recubrimientos bajan la movilidad, lo que induce a creer en la existencia de sitios específicos de intercambio o en un efecto por el aumento del número de moléculas de agua de hidratación del potasio.

Las muestras  $O_3$  a  $4,0^\circ C$  presentan un comportamiento anómalo de  $f_K$  y  $f_{Ca}$ , que puede ser atribuido a su gran capacidad de retención de solución equilibrante, hecho que dificulta la obtención de valores reproducibles de la cantidad de iones adsorbidos.

Al analizar las curvas de los coeficientes de actividad, incluidas en las Figuras N° 30, 31 y 32, se aprecia que los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos alcanzan el valor 1 cuando el intercambiador está saturado con potasio y calcio respectivamente. Esto

demuestra la consistencia de la teoría de Gaines y Thomas al reproducir, con valores experimentales, los estados de referencia en los cuales está basado el modelo.

En general la forma de las curvas refuerza la idea de la existencia de sitios con mayor especificidad para uno u otro catión, ya que cuando la fracción equivalente de potasio adsorbido es baja, existen pocos iones potasio adsorbidos que estarán en sitios en los cuales su interacción con la superficie es alta. Por esta razón su movilidad en la superficie disminuye y por lo tanto tendrán un bajo coeficiente de actividad. Estos hechos tienen que reflejarse en las curvas de selectividad como un aumento de la selectividad por potasio, lo que se ha observado experimentalmente tal como se aprecia en las figuras N° 26, 27 y 28.

A medida que la fracción equivalente de potasio adsorbido aumenta, la proporción de iones en sitios con mayor especificidad disminuye, aumentando con ello la movilidad del potasio adsorbido en la superficie y por lo tanto el coeficiente de actividad,  $f_K$ .

El coeficiente de actividad para el ion potasio adsorbido alcanza un valor máximo cuando la fracción equivalente de potasio adsorbido es aproximadamente 0,6. A partir de este punto,  $f_K$  disminuye hasta alcanzar el valor 1 cuando  $N_K = 1$ . Este hecho se puede atribuir a que el potasio comienza a ocupar posiciones que presentan mayor selectividad por calcio, sitios que necesariamente deben tener mayor densidad de carga; indudablemente en estos lugares, el potasio presentará una mayor interacción con la superficie, aumentando nuevamente la proporción de iones potasio con menor movilidad lo que se refleja en una disminución de  $f_K$ .

La situación para el ion calcio en la superficie se puede analizar en forma similar a la planteada anteriormente con respecto al ion potasio; la única diferencia, como se aprecia en las figuras N° 30, 31 y 32,

reside en la ausencia de un máximo de curvas, hecho que se explica porque los sitios más selectivos para potasio sólo tienen una interacción baja con el ion calcio por factores de tamaño y carga iónica.

b) Análisis crítico de coeficientes de actividad calculados en base al modelo de Gaines y Thomas.

En la expresión general de la constante de equilibrio (ecuación 62) se hizo la suposición que al llevar un coloide homoiónico desde una solución infinitamente diluida hasta una concentración a o b, es aproximadamente la misma; de esta manera se eliminó el término  $\ln \frac{f_{A(a)}^{z_B}}{z_A f_{B(b)}}$ .

La anulación de este término también se puede obtener suponiendo que  $f_{A(a)} = f_{B(b)} = 1$ , procedimiento que si bien es correcto desde el punto de vista matemático, no lo es conceptualmente. Mientras se emplee una expresión que involucre la razón de los  $f$ , cualquiera de las dos suposiciones será igualmente buena o mala. Sin embargo, en numerosos trabajos el cálculo de los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos se hace considerando la segunda suposición de modo que, a nuestro entender, los valores de  $f_K$  y  $f_{Ca}$  son en realidad

$$f_K/f_{K(b)} \quad \text{y} \quad f_{Ca}/f_{Ca(a)}$$

lo que significa que los  $f_K$  y  $f_{Ca}$  calculados no representan valores absolutos sino que relativos con respecto a un estado diferente del estándar definido. Por esta razón los valores de  $f$  y de cualquier función que se calcule a partir de ellos, se alejarán de los valores absolutos a medida que  $f_{A(a)}$  y  $f_{B(b)}$  se alejen de la unidad.

Aunque la validez de la suposición puede ser discutible, no se puede soslayar la importancia del cálculo de  $f_K$  y  $f_{Ca}$  para conocer el comportamiento de los cationes en el intercambiador.

#### IV. CONCLUSIONES

- Las mediciones experimentales de Punto de carga cero (P.C.C.) de aluminosilicatos recubiertos por óxidos de hierro son coincidentes con el punto isoeléctrico (P.I.E.) del óxido de hierro sintético. El P.C.C. para alofanos, determinado por migración electroforética (M.E.), es alrededor de 4,5 y para las muestras recubiertas por óxidos de hierro es alrededor de 9,3.
  
- Los valores de P.C.C. a través de los distintos grados de recubrimiento natural (aluminosilicato recubierto por óxidos de hierro y parcial y totalmente desferrado), permiten suponer que existe una capa de aluminio octaédricamente coordinado cuya distribución y espesor es función del origen de la muestra.
  
- De las curvas de velocidad de migración (potencial zeta) se puede concluir que los aluminosilicatos sin recubrimientos se dispersan adecuadamente a pH superior a 6,5 y que cuando están recubiertos por óxidos de hierro una buena dispersión se logra a un pH inferior a 7,0.

- Del análisis de los resultados de P.C.C. obtenidos por M.E. se puede concluir que, dada la influencia que sobre este parámetro tienen las impurezas superficiales, es indispensable estudiar su naturaleza o eliminarlas.
  
- Los valores de P.C.C. obtenidos por cálculo teórico no reflejan la situación real en aluminosilicatos naturales cuando están recubiertos debido a que cualquier alteración de la superficie incide en el comportamiento del coloide.
  
- Los resultados experimentales de capacidad de intercambio de cationes (C.I.C.), de P.C.C. en las muestras naturales con distintos grados de recubrimientos, del P.I.E. del óxido de hierro sintético y los cálculos teóricos permiten concluir que la mayor parte del óxido de hierro se encuentra distribuido en la superficie externa.
  
- Las estimaciones de superficie específica demuestran que estos sistemas poseen estructura porosa, estructura que se mantiene aún cuando existan recubrimientos de óxidos de hierro. Este hecho está confirmado porque a pH alrededor de 5,5 existe C.I.C. que debe corresponder a la estructura interna puesto que en estas condiciones la superficie externa, constituida principalmente por óxidos de hierro, posee sólo carga positiva.

- Los diferentes valores experimentales obtenidos permiten concluir que el comportamiento superficial externo está regula-  
do por el último recubrimiento; si éste es inorgánico, se mantiene la porosidad del sistema y la estructura interna contri-  
buye al comportamiento global de los coloides.
  
- Del análisis de la selectividad del equilibrio de K - Ca, sobre la base de la teoría de Gaines y Thomas, se concluye que el tamaño iónico hidratado es el factor más importante para explicar la selectividad en aluminosilicatos amorfos y que cuando existen recubrimientos de óxidos de hierro la selec-  
tividad depende del tamaño y carga iónica.
  
- Un aumento de la temperatura origina un aumento de la C.I.C. y de la selectividad por el ión de menor radio hidratado; posiblemente debido a la movilidad de los iones en la super-  
ficie.
  
- De los coeficientes de actividad de los iones adsorbidos se deduce que el catión más pequeño, mantiene en la superficie una mayor movilidad.

El análisis de las curvas de los coeficientes de actividad para los iones adsorbidos, en función de la fracción equi-  
valente de potasio adsorbido, permite concluir la existencia

de una variedad de sitios con distintas energfa de inter-  
acción con los cationes adsorbidos.

5. LITERATURA CITADA

- Amphlett, C. B. and L. A. McDonald. 1959. Equilibrium studies on natural ion-exchange minerals - II Caesium sodium and ammonium ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6 : 145-152.
- Aomine, S. and H. Kawasaki. 1963. Influence of dispersion treatments on the properties of soil colloid. *Soil Sci. Plant Nutr.* 9 : 32 - 37.
- Aomine, S. and K. Egashira. 1968. Flocculation of allophanic clays by electrolytes. *Soil Sci. Plant Nutr.* 14 : 94 - 98.
- Aomine, S. and H. Otsuka. 1968. Surface of soil allophanic clays. *Trans. 9<sup>th</sup> Congr. Soil Sci. (Adelaide).* 1 : 731 - 737.
- Appelt, H., N. T. Coleman and P. F. Pratt. 1975. Interactions between organic compounds, minerals, and ions in volcanic-ash-derived soils I, Adsorption of benzoate, p-OH benzoate, salicylate and phthalate ions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 : 623 - 627.
- Argersinger, W. J., A. W. Davidson and O. D. Bonner. 1950. Thermodynamics and ion exchange phenomena. *Kansas Acad. Sci. Trans.* 53 : 404 - 410. Cited by K. L. Babcock. 1963. Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. *Hilgardia* 34, N°11 : 417 - 542.
- Babcock, K. L. 1963. Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. *Hilgardia* 34, N° 11 : 417 - 542.
- Besoain, E. 1969. Mineralogía de las arcillas de suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile. In *Panel sobre suelos derivados de cenizas volcánicas de América Latina*. Turrialba. Costa Rica : 1 - 17.
- Besoain, E., J. M. Serratos y A. Hidalgo. 1964. Espectros de absorción infrarroja de la fracción arcilla de suelos volcánicos de Chile. *Anales de Edafología y Agrobiología*. Tomo XXIII: 293 - 303.
- Bolt, G. H. 1955 a. Ion adsorption by clays. *Soil Sci.* 79 : 267 - 276.
- Bolt, G. H. 1955 b. Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electrical double layer. *J. Colloid Sci.* 10 : 206 - 218.
- Bolt, G. H. 1967. Cation-exchange equations used in soil science. A review. *Neth. J. Agr. Sci.* 15 : 81 - 103.
- Bolt, G. H. and A. L. Page. 1965. Ion exchange equations based on double-layer theory. *Soil Sci.* 99 : 357 - 361.
- Brauer, G. (Editor). 1965. *Handbook of preparative inorganic chemistry*. Academic Press. Vol. 2 pp 1499.
- Butler, J. N. 1964. *Ionic equilibrium a mathematical approach*. Addison - Wesley Publishing Company Inc.

- Carrasco, M. A. 1972. Distribution of electric charges in Chilean soils derived from volcanic ash. Master of Science Thesis, Cornell University.
- Cloos, P., A. Herbillon and J. Echeverría. 1968. Allophane - like synthetic silico-aluminas phosphate adsorption and availability. Trans. 9th Internac. Congr. Soil Sci. (Adelaide) II : 733 - 743.
- Cloos, P., A. J. Leonard, J. P. Moreau, A. Herbillon and J. J. Fripiat. 1969. Structural organization in amorphous silico-aluminas. Clays and Clay Minerals 17 : 279 - 287.
- Cornell, R. M., A. M. Posner and J. P. Quirk. 1975. A titrimetric and electrophoretic investigation of the PZC and the IEP of pigment rutile. J. Colloid Interface Sci. 53 : 6 - 13.
- Davis, L. E. 1950. Ionic exchange and statistical thermodynamics I. Equilibria in simple exchange systems. J. Colloid Sci. 5 : 71 - 79.
- Davis, L. E. and J. M. Rible. 1950. Monolayers containing polyvalent ions. J. Colloid Sci. 5 : 81 - 83.
- De Mumbrum, L. E. and G. Chesters. 1964. Isolation and characterization of some soil allophanes. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28 : 355 - 359.
- De Villiers, J. M. and M. L. Jackson, 1967. Cation exchange capacity variations with pH in soil clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31 : 473 - 476.
- Deist, J. and O. Talibudeen. 1967a. Thermodynamics of K - Ca ion exchange in soils. J. Soil Sci. 18 : 138 - 148.
- Deist, J. and O. Talibudeen. 1967b. Ion exchange in soils from the ion pairs K - Ca, K - Rb and K - Na. J. Soil Sci. 18 : 125 - 137.
- Deshpande, K. B. and C. E. Marshall. 1959. An interpretation of electrochemical measurements on a montmorillonite clay. J. Phys. Chem. 63 : 1659 - 1662.
- Egawa, T. 1964. Nature and properties of allophane in volcanic ash soils in Japan, Ministry of Agric. and Forestry; Japanese Government pp 211.
- El Swaify, S.A. 1976. Changes in the physical properties of soil clays due to precipitated aluminium and iron hydroxides. II Colloidal interactions in the absence of drying. Soil Sci. Soc. Am. J. 40 : 516 - 520.
- Eriksson, E. 1952. Cation-exchange equilibria on clay minerals. Soil Sci. 74 : 103 - 113.
- Farmer, V. C. and B. D. Mitchell. 1963. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. Soil Sci. 96 : 221 - 229.
- Fieldes, M. and R. K. Schofield. 1960. Mechanism of ion adsorption by inorganic soils colloids. N. Z. J. Sci. 3 : 563 - 679.
- Follett, E. A. C., W. J. McHardy, B. D. Mitchell and B. F. L. Smith. 1965. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays : part II. Clay Minerals 6 : 35 - 43.

- Fowler, R. H. and E. A. Guggenheim. 1939. Statistical thermodynamics. Macmillan Co. N. Y. Cited by Babcock, 1963. Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. *Hilgardia* 34, N° 11 : 417 - 542.
- Gaines, G. L. and H. C. Thomas. 1953. Adsorption studies on clay minerals II A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21 : 714 - 718.
- Gaines, G. L. and H. C. Thomas. 1955. Adsorption studies on clay minerals V Montmorillonite-Cesium-Strontium at several temperatures. *J. Chem. Phys.* 23 : 2322 - 2326.
- Galindo, G. G. 1974. Electric charges, sorption of phosphate and cation exchange equilibria in Chilean dystrandeps. Ph. D. Dissertation, University of California, Riverside.
- Galindo, G. G. and F. T. Bingham. 1977. Homovalent and heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41 : 883 - 886.
- Gapon, E. N. 1933. Theory of exchange adsorption in soils. I, II y III. *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 3 : 144 - 163. Cited in *Chem. Abst.* 28 (1934) : 4149 - 4150.
- Glueckauf, E. 1949. Activity coefficients in concentrated solutions containing several electrolytes. *Nature*, 163 : 414 - 415.
- Griesbach, R. 1957. Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Akademie - Verlag Berlin. In Scheffer und Schachtschabel. 1966. Lehrbuch der Bodenkunde.
- Grim, R. E. 1968. Clay Mineralogy. McGraw - Hill Inc.
- Haider, K. and J. P. Martin. 1975. Decomposition of specifically carbon - 14 labeled benzoic and cinnamic acid derivatives in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 : 657 - 662.
- Hashimoto, I. and M. L. Jackson. 1960. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. In *Clays and clay minerals 7th Conf.* pp 102 - 113. Pergamon Press, New York.
- Heilman, M. D., D. L. Carter and C. L. González. 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Sci.* 100 : 409 - 413.
- Hendricks, S. B., R. A. Nelson and L. T. Alexander. 1940. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.* 62 : 1457 - 1464.
- Henmi, T. and K. Wada. 1976. Morphology and composition of allophane. *Am. Mineralogist* 61 : 379 - 390.
- Henry, D. C. 1931. The cataphoresis of suspended particles part 1. *Proc. R. Soc. London.* Vol A 133 : 106.
- Hunter, R. J. 1966. The interpretation of electrokinetics potentials. *J. Colloid Interf. Sci.* 22 : 231 - 239.

- Hutcheon, A. T. 1966. Thermodynamics of cation exchange on clay : Ca - K - Montmorillonite. *J. Soil Sci.* 17 : 339 - 355.
- Jensen, H. E. 1973. Potassium - calcium exchange equilibria on a montmorillonite and kaolinite clay I. A test on the Argersinger thermodynamic approach. *Agrochimica* 17 : 181 - 190.
- Kanno, I. and S. Arimura. 1967. Dispersion of humic allophanic soils with supersonic vibration. *Soil Sci. Plant Nutr.* 13 : 165 - 170.
- Kawai, K. 1969. Changes in cation exchange capacity of some andosols with dithionite-citrate treatment. *Soil Sci. Plant Nutr.* 15 : 97 - 103.
- Kerr, H. W. 1928. The nature of base exchange and soil acidity. *J. Amer. Soc. Agron.* 20 : 309 - 335.
- Krishnamoorthy, C., L. E. Davis and R. Overstreet. 1949. Ionic exchange equations derived from statistical thermodynamics. *Science* 108 : 439 - 440. Cited by K. L. Babcock. 1963. Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. *Hilgardia* 34, N° 11 : 417 - 542.
- Krishnamoorthy, C. and R. Overstreet. 1950. An experimental evaluation of ion-exchange relationships. *Soil Sci.* 69 : 41 - 53.
- Kubota, T. 1972. Aggregate-formation of allophanic soils. Effect of drying on the dispersion of the soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 18 : 79 - 87.
- Kunze, G. W. 1965. Pretreatment for mineralogical analysis. In C.A. Black (Editor). *Methods of soil analysis. Part I, Agronomy* 9 : 568 - 577.
- Lagerwerff, J. V. and G. H. Bolt. 1959. Theoretical and experimental analysis of Gapon's equations for ion exchange. *Soil Sci.* 87 : 217 - 222.
- Latimer, W. M. 1959. Oxidation potentials. Prentice-Hall Inc.
- Lavkulich, L. M. and J. H. Wiens. 1970. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34 : 755 - 758.
- Lyklema, J. 1966. General discussion. *Discuss. Farad. Soc.* N° 42 : 167.
- Lyklema, J. and J. Th. G. Overbeek. 1961. On the interpretation of electrokinetic potentials. *J. Colloid Sci.* 16 : 501 - 512.
- Marshall, C. E. 1964. The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol. I. Soil materials. John Wiley and Sons Inc.
- Mehra, O. P. and M. L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with a sodium bicarbonate. In *Clays and clay minerals, Proc. 7<sup>th</sup> Conf.* pp 317 - 327. Pergamon Press New York.
- Milliken, T. H., G. A. Mills and A. G. Oblad. 1950. The chemical characteristics and structure of cracking catalysts. *Disc. Farad. Soc.* 8 : 279 - 289.

- Miyauchi, N. and S. Aomine. 1966. Effects of exchangeable cations on the high temperature exothermic peak of allophane. *Soil Sci. Plant Nutr.* 12 : 13 - 17.
- Morrison, F. A. 1970. Electrophoresis of a particule of arbitrary shape. *J. Colloid Inter. Sci.* 31 : 210.
- Mysels, K. J. 1959. Introduction to colloid chemistry. Interscience N.Y.
- Neall, V. E. 1977. Genesis and weathering of andosols in Tanaki New Zealand. *Soil Sci.* 123 : 400.
- Okada, K., H. Morikawa and S. Iwai. 1975. A structure model of allophane. *Clay Sci.* 4 : 291 - 303.
- Overbeek, J. Th. G. 1952a. Electrochemistry of the double layer. In H. R. Kruyt (Editor). *Colloid Science Vol I.*
- Overbeek, J. Th. G. 1952b. Electrokinetic phenomena. In H. R. Kruyt (Editor). *Colloid Science Vol I.*
- Overbeek, J. Th. G. and H. G. Bungenberg de Jong. 1952. Sols of macromolecular colloids with electrolytic nature. In H.R. Kruyt (Editor). *Colloid Science Vol II.*
- Parks, G. A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 65 : 177 - 198.
- Parks, G. A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. In R. F. Gould (Editor). *Advanced in chemistry series.* 67 : 121 - 160.
- Parks, G. A. and P. L. De Bruyn. 1962. The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.* 66 : 967 - 973.
- Rich, C. I. 1968. Applications of soil mineralogy in soil chemistry and fertility investigation mineralogy in soil science and engineering. *Soil Sci. Soc. Am. special publication N° 3.* Published by the Soil Sci. Soc. Am. pp 61 - 90.
- Rousseaux, J. M. and B. P. Warkentin. 1976. Surface proprieties and forces holding water in allophane soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40 : 446 - 451.
- Schalscha, E., C. González, I. Vergara, G. Galindo and A. Schatz. 1965. Effect of drying on volcanic ash soils in Chile. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29 : 481 - 482.
- Schofield, R. K. 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1 : 1 - 8.
- Shoji, S. and J. Masui. 1969. Amorphous clay minerals of recent volcanic ash soils in Hokkaido (I). *Soil Sci. Plant Nutr.* 15 : 161 - 168.
- Stigter, D. and K. Mysels. 1955. Traces electrophoresis II. The mobility of the micelle of sodium lauryl sulfate and its interpretation in terms of zeta potential and charge.. *J. Phys. Chem.* 59 : 45 - 51.

- Stumm, W. and J. Morgan. 1970. Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibrium in natural water. Wiley - Interscience.
- Van Olphen, H. 1963. An introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publishers N.Y.
- Van Raij, B. 1971. Electrochemical properties of some Brazilian soils. Ph. D. Thesis, Cornell University.
- Vanselow, A. P. 1932. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.* 33 : 95 - 113.
- Wada, K. 1966. Deuterium exchange of hydroxyl groups in allophane. *Soil Science Plant Nutr.* 12 : 8 - 14.
- Washburn, E. (Editor-in-chief). 1926. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology. McGraw-Hill.
- Watanabe, Y. 1963. Etude des argiles dans les sols au microscope électronique. II Allophane et gels de synthèse. *Soil Sci. Plant Nutr.* 9 : 11 - 14.
- White, J. L. 1971. Interpretation of infrared spectra of soil minerals. *Soil Sci.* 112 : 22 - 31.
- Wild, A. and J. Keay. 1964. Cation exchange equilibria with vermiculite. *J. Soil Sci.* 15 : 135 - 144.
- Wyatt, P. 1971. The molecular basis of entropy and chemical equilibrium. Royal institute of chemistry. Monographs for Teachers N° 19.
- Yoshinaga, N. 1967. The behavior of adsorbed water in clays on addition of inorganic electrolytes as aqueous solution. *Soil Sci. Plant Nutr.* 13 : 1 - 8.
- Yoshinaga, N. and S. Aomine. 1962. Allophane in some ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 8 : 6 - 13.
- Yoshinaga, N. and M. Yamaguchi. 1970. Adsorption of polyphosphates by allophane. *Soil Sci. Plant Nutr.* 16 : 121 - 127.

## A P E N D I C E

Datos experimentales correspondientes a muestras  
del suelo Arrayán ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_B$ )

## I) Puntos de Carga Cero (obtenidos por M.E.)

$A_1$		$A_2$	
pH	PZ mV	pH	PZ mV
3,1	+ 25,0	3,9	+ 31,1
4,5	+ 6,5	4,9	+ 24,6
5,3	- 7,1	6,0	+ 13,5
6,1	- 26,6	7,2	- 6,0
7,1	- 36,0	7,5	- 9,1
8,4	- 43,8	8,8	- 23,8
		9,8	- 30,0

PCC = 4,9

PCC = 7,0

$A_3$		$A_B$	
pH	PZ mV	pH	PZ mV
3,1	+ 54,0	3,3	0
4,1	+ 52,3	3,6	- 12,0
5,9	+ 45,0	4,1	- 19,0
7,5	+ 31,8	4,4	- 21,6
8,2	+ 22,5	5,4	- 30,6
9,9	- 13,7	6,7	- 36,0
10,9	- 23,8	7,5	- 40,5

PCC = 9,3

PCC = 3,3

II) Coeficientes de actividad de los iones K y Ca  
adsorbidos a 4,0 y 26,5°C

Fracción equivalente de K adsorbido ( $N_K$ )	<u>A<sub>1</sub> 4,0°C</u>		<u>A<sub>1</sub> 26,5°C</u>	
	$f_K$	$f_{Ca}$	$f_K$	$f_{Ca}$
0,1	0,58	0,89	0,55	0,87
0,2	0,70	0,73	0,68	0,72
0,3	0,81	0,58	0,84	0,56
0,4	0,93	0,43	1,04	0,41
0,5	0,98	0,30	1,11	0,28
0,6	1,10	0,20	1,22	0,18
0,7	1,10	0,20	1,16	0,17
0,8	1,13	0,10	1,13	0,17
0,9	1,06	0,09	1,06	0,16

Fracción equivalente de K adsorbido ( $N_K$ )	<u>A<sub>3</sub> 4,0°C</u>		<u>A<sub>3</sub> 26,5°C</u>	
	$f_K$	$f_{Ca}$	$f_K$	$f_{Ca}$
0,1	0,48	0,87	0,46	0,87
0,2	0,60	0,72	0,60	0,70
0,3	0,71	0,56	0,75	0,53
0,4	0,82	0,41	0,92	0,38
0,5	0,93	0,28	1,07	0,24
0,6	1,02	0,18	1,20	0,14
0,7	1,07	0,11	1,23	0,10
0,8	1,10	0,10	1,13	0,12
0,9	1,05	0,05	1,06	0,12

## III) Equilibrio de intercambio K - Ca a 4,0 y 26,5°C.

A <sub>1</sub> 4,0°C					
<u>g muestra</u>	<u>g solución atrapada</u>	<u>N solución K</u>	<u>N solución Ca</u>	<u>meq K<sup>+</sup> Interc/100 g</u>	<u>meq Ca<sup>++</sup> Interc/100 g</u>
0,1437	0,2576	0,050	0,00	34,2	0,0
0,1437	0,2541	0,045	0,0033	29,5	8,3
0,1437	0,2717	0,040	0,0062	25,0	11,2
0,1437	0,2866	0,025	0,0162	19,9	17,6
0,1437	0,2901	0,010	0,0267	12,7	25,0
0,1437	0,3033	0,050	0,0294	8,8	28,8
0,1437	0,2837	0,00	0,0335	0,0	36,1
A <sub>1</sub> 26,5°C					
0,1578	0,2534	0,050	0,00	47,9	0,0
0,1374	0,2195	0,045	0,0033	36,7	11,7
0,1578	0,2579	0,040	0,0062	31,8	18,2
0,1578	0,2364	0,025	0,0156	23,1	27,5
0,1578	0,2715	0,010	0,0264	14,3	36,0
0,1374	0,2013	0,050	0,0294	9,5	39,4
0,1578	0,2644	0,00	0,0335	0,0	45,8

## Equilibrio de intercambio K - Ca a 4,0 y 26,5°C (continuación)

A<sub>3</sub> 4,0°C

<u>g muestra</u>	<u>g solución atrapada</u>	<u>N solución K</u>	<u>N solución Ca</u>	<u>meq K<sup>+</sup> Interc/100 g</u>	<u>meq Ca<sup>++</sup> Interc/100 g</u>
0,3198	0,5051	0,050	0,00	9,1	0,0
0,3198	0,5101	0,045	0,0033	7,0	1,5
0,3198	0,5151	0,040	0,0062	6,5	2,1
0,3198	0,4958	0,025	0,0162	5,3	3,5
0,3198	0,4757	0,010	0,0267	3,4	4,8
0,3198	0,4675	0,005	0,0280	2,4	5,5
0,3198	0,4813	0,00	0,0335	0,0	6,1

A<sub>3</sub> 26,5°C

0,3862	0,5645	0,050	0,00	8,1	0,0
0,2100	0,3090	0,045	0,0033	7,2	0,9
0,3862	0,5362	0,040	0,0059	6,1	1,9
0,3862	0,5737	0,025	0,0170	4,0	4,6
0,3862	0,5756	0,010	0,0290	2,6	5,7
0,2100	0,3085	0,005	0,0294	1,0	7,2
0,3862	0,5708	0,00	0,0352	0,0	7,4

