

UCH-FC  
DOC-Q  
J371  
C.1



---

U N I V E R S I D A D D E C H I L E  
E S C U E L A D E P O S T G R A D O  
P R O G R A M A D E D O C T O R A D O E N Q U Í M I C A

---

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE SULFATO EN  
PRESENCIA DE LIGANTES ORGÁNICOS E INORGÁNICOS SOBRE UN  
ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON ÓXIDOS DE HIERRO**

Por

**ALEJANDRA ANTONIA JARA CASTILLO**

Santiago, Chile

2005

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE SULFATO EN  
PRESENCIA DE LIGANTES ORGÁNICOS E INORGÁNICOS SOBRE UN  
ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON ÓXIDOS DE HIERRO**

**Tesis**

**Entregada a la**

**Universidad de Chile**

**En cumplimiento parcial de los requisitos**

**Para optar al grado de**

**Doctor en Química**

**Facultad de Ciencias**

**por**

**Alejandra Antonia Jara Castillo**

**Octubre, 2005**

**Directores de Tesis. Dra. María Estrella Baéz C. y Dra. María de la Luz Mora G.**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACIÓN**

**TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

**ALEJANDRA ANTONIA JARA CASTILLO**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 25 de Julio de 2005.

**Directores de Tesis:**

Dra. María Estrella Báez Contreras

Dra. María de la Luz Mora Gil

**Comisión evaluadora de Tesis:**

Mauricio Escudey Castro

Else Lemp Miranda

Pablo Richter Duk

Joaquín Cortés Garrido

Guillermo González Moraga

(Presidente)



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

*[Faint, illegible handwritten text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.]*

*Con amor,  
A Cristian y Catalina*

## *Biografía.*



*Nací el 21 de Marzo de 1973 en Santiago de Chile. Tuve una niñez feliz junto a mi madre y abuelos. Durante mis estudios de enseñanza media decidí estudiar Química, y así fue. El año 1990 entré a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile a estudiar Licenciatura en Ciencias con mención en Química y más tarde en 1996 ingresé al Programa de Doctorado en Química.*

*Tuve afán por la investigación. A fines de 1998 di un giro en mi vida y me vine a Temuco a realizar mi Tesis de Doctorado, la cual fue financiada por el Proyecto Fondecyt 2000110 para estudiantes de doctorado. En el 2000 realicé una estadía de investigación en el Salinity Laboratory en Estados Unidos. Durante el desarrollo de esta tesis, postergué mi trabajo de investigación por priorizar el nacimiento de mi hijo Cristian en el año 2000 y posteriormente el de mi hija Catalina en el año 2002, a quines amo y me han dado la gratificación más grande que una persona puede tener. Sin embargo, el camino se fue complicando. La Universidad de La Frontera me acogió como académico, así que entre mis hijos, las clases y la investigación corría todo el día. Pero esta etapa llegó a su término, no sin complicaciones, pero con la satisfacción que he dedicado el tiempo necesario a cada uno de los proyectos en mi vida.*

## Agradecimientos

A mis hijos Catalina y Cristian por su amor incondicional y paciente espera. A mi mamá por su comprensión, entrega desinteresada y eterna dedicación.

A la Dra. María de la Luz Mora por recibirme como tesista sin conocerme y potenciar mi formación científica. A la Dra. María Báez por creer en mí y estar presente desde la distancia.

A la Dra. Sabine Goldberg quien me recibió en el Salinity Laboratory USDA-ARS-George E. Brown Jr. y al Dr. Antonio Violante por sus importantes contribuciones en el análisis de los resultados.

A quienes hicieron grato mi paso por el Laboratorio de Análisis de Suelo y Planta y prestaron un constante apoyo durante el desarrollo experimental de la Tesis. A la Dra. Paula Cartes por su especial colaboración y trabajo en equipo.

A mis amigos en esta Ciudad lejana, Paula, Bernardo, Paulina, Mara y Luis.

A quienes me han acompañado en las diferentes etapas de este doctorado, mis profesores de pregrado y postgrado que contribuyeron en mi formación académica y profesional. Especialmente al profesor MSc. Victor Vargas C. por su enseñanza, dedicación y rigurosidad en la primera etapa de mi formación científica.

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico por el financiamiento otorgado para el desarrollo de la Tesis mediante el proyecto N° 2000110 para estudiantes de doctorado.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica por el financiamiento parcial de mis estudios mediante una Beca de Doctorado.

A quienes pertenecen al Departamento de Ciencias Químicas por su comprensión.

# ÍNDICE GENERAL

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN GENERAL</b>                                  | <b>1</b>  |
| 1.1. Hipótesis  | 6         |
| 1.2. Objetivo general   | 6         |
| 1.3. Objetivos específicos                                      | 7         |
| <b>2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b>                           | <b>8</b>  |
| <b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>                                  | <b>21</b> |
| 3.1. Síntesis de compuestos adsorbentes                         | 21        |
| 3.2. Caracterización fisicoquímica de los compuestos sintéticos | 22        |
| 3.2.1. Análisis químico   | 22        |
| 3.2.2. Área superficial   | 22        |
| 3.3. Análisis estructural                                       | 23        |
| 3.3.1. Difracción de rayos-X                                    | 23        |
| 3.3.2. Análisis termogravimétrico                               | 23        |
| 3.3.3. Espectroscopia infrarroja                                | 23        |
| 3.4. Determinación de la carga superficial                      | 24        |
| 3.4.1. Punto de efecto salino cero                              | 24        |
| 3.4.2. Titulaciones potenciométricas en presencia de aniones    | 24        |
| 3.4.3. Punto isoeléctrico                                       | 24        |
| 3.4.4. Punto de carga cero                                      | 25        |
| 3.5. Isotermas de adsorción                                     | 25        |
| 3.5.1. Isotermas de adsorción en sistemas binarios              | 26        |
| 3.5.2. Isotermas de adsorción en sistemas ternarios             | 27        |
| 3.5.3. Cinética de adsorción                                    | 27        |
| 3.6. Fundamentos teóricos. Descripción de los modelos empleados | 28        |
| 3.6.1. Modelos cinéticos  | 28        |



|  |            |
|--|------------|
| 3.6.2. Parámetros fisicoquímicos. Calor isostérico de adsorción  | 28         |
| 3.6.3. Modelos empíricos de adsorción  | 29         |
| 3.6.4. Modelos de complejación superficial   | 30         |
| 3.6.4.1. El Modelo de la Triple Capa   | 35         |
| <b>4. CARACTERIZACION DE ALUMINOSILICATOS SINTETICOS</b>   | <b>41</b>  |
| 4.1. Caracterización estructural de las superficies alofánicas   | 41         |
| 4.2. Caracterización superficial de los aluminosilicatos sintéticos  | 50         |
| 4.3. Modelos de complejación superficial   | 57         |
| <b>5. ADSORCIÓN DE SULFATO SOBRE ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON ÓXIDOS DE HIERRO</b>   | <b>75</b>  |
| 5.1. Isotermas de adsorción  | 75         |
| 5.1.1. Efecto del pH sobre la adsorción de sulfato   | 75         |
| 5.1.2. Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de sulfato  | 84         |
| 5.2. Adsorción y modelos mecanísticos  | 87         |
| <b>6. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DE SULFATO SOBRE ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON ÓXIDOS DE HIERRO</b> | <b>103</b> |
| 6.1. Selección de un modelo cinético   | 103        |
| 6.2. Efecto de la temperatura sobre las cinéticas de adsorción   | 115        |
| 6.3. Teoría del Complejo Activado  | 117        |
| 6.4. Parámetros termodinámicos   | 125        |
| 6.4.1. Comparación de las constantes de equilibrio   | 131        |
| 6.5. Calor diferencial isostérico de adsorción   | 134        |
| <b>7. INTERACCIONES DE ADSORCIÓN ENTRE SULFATO, OXALATO, CITRATO Y/O FOSFATO SOBRE ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON ÓXIDOS DE HIERRO</b>         | <b>138</b> |
| 7.1. Adsorción de sistemas binarios  | 138        |
| 7.1.1. Adsorción competitiva de sulfato y fosfato  | 138        |
| 7.1.2. Interacción entre sulfato-fosfato, sulfato-oxalato y sulfato-citrato  | 144        |
| 7.1.2.1. Isotermas de adsorción de fosfato, oxalato, citrato y sulfato   | 144        |

|  |     |
|--|-----|
| 7.1.2.2. Efecto de fosfato, oxalato, citrato y sulfato sobre la carga superficial. | 147 |
| 7.1.2.3. Adsorción competitiva   | 151 |
| 7.2. Sistemas binarios y ternarios   | 156 |
| 7.3 Adsorción competitiva de sulfato y fosfato                                     | 166 |
| <b>8. CONCLUSIONES</b>   | 171 |
| <b>9. REFERENCIAS</b>  | 174 |
| <b>10. PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS</b>                              | 191 |
| 10.1 Publicaciones   | 191 |
| 10.2 Presentaciones en congresos   | 191 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Figura 1.</b>  | Representación esquemática de la doble capa eléctrica.   | 31 |
| <b>Figura 2.</b>  | Patrones de difracción de rayos-X de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).   | 42 |
| <b>Figura 3.</b>  | Análisis termogravimétrico de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).  | 43 |
| <b>Figura 4.</b>  | Espectros IR con transformada de Fourier de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), registrados a temperatura ambiente en una matriz de KBr.   | 45 |
| <b>Figura 5.</b>  | Microfotografía de transmisión electrónica del aluminosilicato (AlSi). Adoptado de Mora et al. (1994).   | 48 |
| <b>Figura 6.</b>  | Espectro Mössbauer del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), registrado a 300 K. Adoptado de Mora et al. (1994).   | 49 |
| <b>Figura 7.</b>  | Movilidad electroforética de: (a) aluminosilicato (AlSi) (ajuste matemático con el modelo de Boltzmann, $R^2 = 0.996$ ) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) (ajuste matemático con el modelo de Boltzmann, $R^2 = 0.975$ ) a fuerza iónica $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl. | 51 |
| <b>Figura 8.</b>  | Curvas de titulaciones potenciométricas de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a distintas fuerzas iónicas en KCl y 25°C.   | 52 |
| <b>Figura 9.</b>  | Curvas de titulaciones potenciométricas de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), ajustadas con el Modelo de la Capacitancia Constante (CCM).   | 62 |
| <b>Figura 10.</b> | Evaluación de la constante de acidez superficial ( $pK_{a1}^{\text{int}}$ ) del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) usando el método de la doble extrapolación del Modelo de la Triple Capa ( $\alpha = 0$ y $I = 0$ ).   | 67 |

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Figura 11.</b> | Evaluación de la constante de acidez superficial ( $pK_{a2}^{int}$ ) del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) usando el método de la doble extrapolación del Modelo de la Triple Capa ( $\alpha = 0$ , $\sigma = 0$ y $\varphi_{\beta} = 0$ ).   | 68 |
| <b>Figura 12.</b> | Curvas de titulaciones potenciométricas de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), ajustados con el Modelo de la Triple Capa, usando los valores de las constantes de acidez obtenidas por el método de la doble extrapolación a fuerza iónica $10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup> en KCl.   | 72 |
| <b>Figura 13.</b> | Isotermas de adsorción de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a diferentes pH, fuerza iónica $10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup> en KCl y 25 °C. (a) Los datos experimentales fueron ajustados con el Modelo matemático de Freundlich a pH 4.5 ( $K = 258$ ; $\beta = 0.63$ ) y pH 5.5 ( $K = 195$ ; $\beta = 0.63$ ). (b) [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] inicial: 0.3, 0.5 y 1.0 mmol L <sup>-1</sup> .   | 76 |
| <b>Figura 14.</b> | Curvas de titulaciones potenciométricas de aluminosilicato recubierto con óxido de hierro (AlSiFe) en presencia de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ([SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] inicial: $10^{-4}$ y $10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> ), fuerza iónica $10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup> en KCl y 25 °C.   | 83 |
| <b>Figura 15.</b> | Isotermas de adsorción de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, distintas fuerzas iónicas en KCl ( $1$ , $10^{-1}$ y $10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> ) y 25 °C. Los datos experimentales fueron ajustados con el Modelo matemático de Freundlich a cada fuerza iónica: $1$ ( $K = 115$ , $\beta = 0.32$ , $R^2 = 0.839$ ), $10^{-1}$ ( $K = 257$ , $\beta = 0.63$ , $R^2 = 0.986$ ) y $10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> ( $K = 511$ , $\beta = 0.49$ , $R^2 = 0.943$ ). | 86 |
| <b>Figura 16.</b> | Representación de la doble capa eléctrica definida por los planos electroestáticos del Modelo de la Triple Capa y los tipos de complejos que puede formar SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sobre la superficie. Debido a la separación de la carga adsorbida y los iones electrolitos localizados en los planos electroestáticos define dos capacitares moleculares los cuales son denominados capa interna y externa de Helmholtz. Estas capas en conjunto son conocidas como la capa de Stern.                                      | 88 |
| <b>Figura 17.</b> | Modelación de la adsorción de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH, usando el Modelo de la Triple Capa, (a) complejos de esfera externa y (b) complejos de esfera interna.   | 94 |
| <b>Figura 18.</b> | Distribución de especies de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera externa. [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] inicial: (a) 0.3 y (b) 0.5 mmol L <sup>-1</sup> .  | 96 |

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| <b>Figura 19.</b> | Distribución de especies de $\text{SO}_4^{2-}$ ( $[\text{SO}_4^{2-}]$ inicial: $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera externa.               | 97  |
| <b>Figura 20.</b> | Distribución de especies de $\text{SO}_4^{2-}$ adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera interna. $[\text{SO}_4^{2-}]$ inicial: (a) $0.3$ y (b) $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ . | 98  |
| <b>Figura 21.</b> | Distribución de especies de $\text{SO}_4^{2-}$ ( $[\text{SO}_4^{2-}]$ inicial: $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera interna.               | 99  |
| <b>Figura 22.</b> | Distribución de especies determinadas mediante el Modelo de la Triple Capa modelado suponiendo la formación de complejos superficiales, de esfera interna y esfera externa. $[\text{SO}_4^{2-}]$ inicial: $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ .   | 102 |
| <b>Figura 23.</b> | Cinéticas de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) ajustadas con los modelos: (a) de Elovich y (b) de Ritchie a fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y $298 \text{ K}$ .   | 104 |
| <b>Figura 24.</b> | Cinéticas de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) ajustadas con los modelos: (a) de Elovich y (b) de Ritchie a fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y $308 \text{ K}$ .   | 105 |
| <b>Figura 25.</b> | Cinéticas de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) ajustadas con los modelos: (a) de Elovich y (b) de Ritchie a fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y $318 \text{ K}$ .   | 106 |
| <b>Figura 26.</b> | Relación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Elovich con la concentración inicial de $\text{SO}_4^{2-}$ . (a) Parámetro $\beta$ y (b) parámetro $\alpha$ .  | 111 |
| <b>Figura 27.</b> | Relación de la constante de velocidad ( $k$ ) con el máximo de adsorción de diferentes concentraciones iniciales de $\text{SO}_4^{2-}$ a pH $5.0$ y fuerza iónica $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ en KCl.  | 112 |
| <b>Figura 28.</b> | Cálculo de energía de activación ( $E_a$ ) de la interacción de $\text{SO}_4^{2-}$ con la superficie aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a partir de la pendiente de la ecuación de Arrhenius linealizada.   | 120 |
| <b>Figura 29.</b> | Isotermas de adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas ( $298, 308$ y $318 \text{ K}$ ).   | 135 |

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| <b>Figura 30.</b> | Calor diferencial isostérico como una función del grado de recubrimiento ( $\theta$ ) del $\text{SO}_4^{2-}$ adsorbido. (a) Rangos de temperatura entre 298 – 308 K y 308 – 318 K. (b) Rango de temperatura entre 298 – 318 K.  | 137 |
| <b>Figura 31.</b> | Isotermas de adsorción de (a) $\text{SO}_4^{2-}$ en presencia y ausencia de $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ y (b) $\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ en función de la razón molar inicial $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 4.5, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C.  | 142 |
| <b>Figura 32.</b> | Relación de la razón molar inicial vs. la razón molar adsorbida de $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 4.5, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C.   | 143 |
| <b>Figura 33.</b> | Isotermas de adsorción de $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX, Cit y $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.5, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C. Las isotermas fueron ajustadas usando el Modelo empírico de Freundlich. Los parámetros $K$ y $\beta$ fueron: 1025, 0.30; 427, 0.49; 281, 0.52; 205, 0.47, para $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX, Cit y $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente. | 145 |
| <b>Figura 34.</b> | Curvas de titulaciones potenciométricas de aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en presencia de $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ( $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ inicial: $10^{-4}$ y $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C.   | 149 |
| <b>Figura 35.</b> | Curvas de titulación potenciométricas de aluminosilicato recubierto con óxido de hierro (AlSiFe) en presencia de: a) OX ( $[\text{OX}]$ inicial: $10^{-4}$ y $10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ ) y b) Cit ( $[\text{Cit}]$ inicial: $10^{-4}$ y $10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ ), a fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C.   | 150 |
| <b>Figura 36.</b> | Adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ en presencia de $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada uno de los iones, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C.  | 153 |
| <b>Figura 37.</b> | Adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ en presencia de $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada uno de los iones, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C.  | 154 |
| <b>Figura 38.</b> | Adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ en presencia de $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada uno de los iones, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y 25 °C.  | 155 |

|                   |  |     |
|-------------------|--|-----|
| <b>Figura 39.</b> | Adsorción de: (a) $\text{SO}_4^{2-}$ y (b) $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ en presencia de $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX y/o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada uno de los iones, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y $25^\circ\text{C}$ . | 158 |
| <b>Figura 40.</b> | Adsorción de: (a) $\text{SO}_4^{2-}$ y (b) OX en presencia de $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX y/o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada uno de los iones, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y $25^\circ\text{C}$ .                        | 159 |
| <b>Figura 41.</b> | Adsorción de: (a) $\text{SO}_4^{2-}$ y (b) Cit en presencia de $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX y/o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada uno de los iones, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y $25^\circ\text{C}$ .                       | 160 |
| <b>Figura 42.</b> | Concentración de cationes en solución en los sistemas binarios $\text{SO}_4^{2-}$ -citrato y $\text{SO}_4^{2-}$ -oxalato en función del pH. (a) $\text{Si}^{4+}$ , (b) $\text{Fe}^{3+}$ y (c) $\text{Al}^{3+}$ .   | 165 |
| <b>Figura 43.</b> | Modelación de la adsorción de fosfato en función del pH usando el Modelo de la Triple Capa.  | 168 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Tabla 1.</b>  | Valores de las constantes de complejación superficial obtenidas usando el Modelo de la Capacitancia Constante (CCM) de la adsorción de fosfato sobre diferentes superficies.  | 11 |
| <b>Tabla 2.</b>  | Propiedades fisicoquímicas de compuestos alofánicos, aluminosilicato (AlSi) y aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).   | 55 |
| <b>Tabla 3.</b>  | Valores de puntos de carga cero de diferentes superficies.  | 56 |
| <b>Tabla 4.</b>  | Propiedades de la suspensión y el sólido utilizados en el Modelo de la Capacitancia Constante (CCM).  | 59 |
| <b>Tabla 5.</b>  | Propiedades de la suspensión y el sólido utilizados en el Modelo de la Triple Capa (TLM).   | 59 |
| <b>Tabla 6.</b>  | Valores de las constantes de acidez usando el Modelo de la Capacitancia Constante en función de la fuerza iónica.   | 60 |
| <b>Tabla 7.</b>  | Valores de las constantes de acidez usando el Modelo de la Capacitancia Constante y el Modelo de la Triple Capa.  | 65 |
| <b>Tabla 8.</b>  | Ajuste de los valores de las constantes de complejación y capacitancia para el Modelo de la Triple Capa de aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a fuerza iónica $10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup> en KCl. | 69 |
| <b>Tabla 9.</b>  | Valores de las constantes de acidez y de complejación superficial usando el Modelo de la Triple Capa en función de la fuerza iónica del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).                         | 73 |
| <b>Tabla 10.</b> | Valores de las constantes de acidez y de complejación superficial usando el Modelo de la Triple Capa en función de la fuerza iónica del aluminosilicato (AlSi).   | 73 |



|                  |   |     |
|------------------|---|-----|
| <b>Tabla 11.</b> | Valores de los parámetros del Modelo de Freundlich para describir la adsorción de $SO_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 4.5 y 5.0, fuerza iónica $10^{-1}$ mol $L^{-1}$ en KCl y 25 °C.   | 75  |
| <b>Tabla 12.</b> | Distribución de complejos superficiales determinada usando el Modelo de la Triple Capa a diferentes valores de pH y fuerza iónica $0.1$ mol $L^{-1}$ en KCl.  | 78  |
| <b>Tabla 13.</b> | Concentración de cationes en solución determinadas a partir de las isotermas de adsorción de $SO_4^{2-}$ a diferentes valores de pH.  | 80  |
| <b>Tabla 14.</b> | Valores de las constantes de complejación superficial de formación de complejos de esfera externa [ $SO_4^{2-}$ -superficie] obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa (TLM).  | 91  |
| <b>Tabla 15.</b> | Valores de las constantes de complejación superficial de formación de complejos de esfera interna [ $SO_4^{2-}$ -superficie] obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa (TLM).  | 92  |
| <b>Tabla 16.</b> | Valores de las constantes de complejación superficial optimizadas de formación de complejos de esfera interna y externa de [ $SO_4^{2-}$ -superficie] obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa (TLM).   | 101 |
| <b>Tabla 17.</b> | Parámetros del Modelo cinético de Elovich para la adsorción de $SO_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1}$ mol $L^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).                                 | 108 |
| <b>Tabla 18.</b> | Parámetros del Modelo cinético de Ritchie para la adsorción de $SO_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1}$ mol $L^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).                                 | 109 |
| <b>Tabla 19.</b> | Constantes de velocidad intrínsecas y constantes de equilibrio de aniones obtenidas por técnicas de relajación.   | 114 |
| <b>Tabla 20.</b> | Valores de $\log K_{eq}$ usando parámetros del Modelo cinético de Elovich para la adsorción de $SO_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1}$ mol $L^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K). | 116 |

|                  |  |     |
|------------------|--|-----|
| <b>Tabla 21.</b> | Energía de activación y parámetros termodinámicos de activación para la adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).   | 119 |
| <b>Tabla 22.</b> | Energía de activación y parámetros termodinámicos de activación para la adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre una mezcla de resina Amberlita IRN-150 y suelo rico en montmorillonita de Montana a diferentes temperaturas (Yang y Skogley, 1992).  | 122 |
| <b>Tabla 23.</b> | Valores de las constantes de complejación del Complejo Activado para la adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).   | 124 |
| <b>Tabla 24.</b> | Valores de las constantes de complejación experimentales y parámetros termodinámicos de adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K). Formación de complejos protonados.    | 125 |
| <b>Tabla 25.</b> | Valores de las constantes de complejación experimentales y parámetros termodinámicos de adsorción de $\text{SO}_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K). Formación de complejos no protonados. | 126 |
| <b>Tabla 26.</b> | Valores de las constantes de complejación, expresadas como $\log K$ , modeladas con el Modelo de la Triple Capa en función de la temperatura.  | 127 |
| <b>Tabla 27.</b> | Valores de $\Delta G_{ads}^m$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial de complejos de esfera interna y externa.  | 128 |
| <b>Tabla 28.</b> | Valores de $\Delta H_{ads}^m$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial de complejos de esfera interna y externa.  | 129 |
| <b>Tabla 29.</b> | Valores de $\Delta S_{ads}^m$ ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial de complejos de esfera interna y externa.  | 130 |

|                  |   |     |
|------------------|---|-----|
| <b>Tabla 30.</b> | Comparación de valores de las constantes de complejación de $[SO_4^{2-} - superficie]$ a pH 5.0, expresadas como $\log K_{eq}$ , determinadas usando diferentes métodos en función de la temperatura.   | 131 |
| <b>Tabla 31.</b> | Valores de los máximos de adsorción de las isothermas de $SO_4^{2-}$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K). | 134 |
| <b>Tabla 32.</b> | Reacciones y constantes de equilibrio ( $\log K$ ) de complejos en solución usados en el programa de especiación MINEQL.  | 140 |
| <b>Tabla 33.</b> | Eficiencia de ligantes en prevenir la adsorción de $SO_4^{2-}$ , OX, Cit y/o $H_2PO_4^-$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a diferentes valores de pH.   | 164 |
| <b>Tabla 34.</b> | Valores de las constantes de complejación de $H_2PO_4^-$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), asumiendo la formación de dos tipos de complejos de esfera interna.  | 167 |
| <b>Tabla 35.</b> | Valores de la constantes de complejación de sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), asumiendo la formación de tres tipos de complejos de esfera interna.  | 167 |
| <b>Tabla 36.</b> | Constantes de complejación superficial de $SO_4^{2-}$ y $H_2PO_4^-$ sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa.  | 170 |

## RESUMEN

El azufre es un elemento esencial para la nutrición de plantas y animales. En el suelo, este elemento es encontrado como sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  se ha visto disminuida en Andisoles y Ultisoles del Sur de Chile, a la presencia de fosfato y ácidos orgánicos en la solución del suelo lo cual influencia la lixiviación de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sin embargo, el mecanismo de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  no claramente elucidado.

En el suelo, particularmente en la interface suelo-planta, ligantes orgánicos e inorgánicos pueden interaccionar entre si por los sitios de adsorción sobre los componentes del suelo. La interacción entre dos o más ligantes ha sido de gran importancia para entender los procesos de adsorción/desorción de un ligante en el suelo.

El objetivo general de esta investigación fue estudiar los mecanismos de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y la adsorción competitiva con fosfato y ligantes orgánicos sobre un compuesto sintético alofánico por medio de modelos mecanísticos, parámetros cinéticos y termodinámicos bajo condiciones controladas de temperatura, fuerza iónica y pH.

Los estudios de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fueron llevados a cabo sobre un aluminosilicato no cristalino con carga variable recubierto con óxidos de hierro, similar

al alofan presente en suelos volcánicos. Los datos experimentales fueron modelados con el Modelo de la triple Capa (TLM) el cual considera dos tipos de complejos superficiales: i) complejos de esfera externa en el plano- $\beta$  y ii) complejos de esfera interna en el plano- $\alpha$ . El TLM fue capaz de describir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  por complejos de esfera externa e interna. De acuerdo al modelo, las constantes de complejación fueron: i)  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{out}, 1}^{\text{int}} = 12.39$ ,  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{out}, 2}^{\text{int}} = 9.06$  para complejos de esfera externa y ii)  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{in}, 1}^{\text{int}} = 14.25$ ,  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{in}, 2}^{\text{int}} = 10.80$  para complejos de esfera interna.

Los parámetros termodinámicos fueron: i)  $\Delta G_{\text{ads}}$  entre  $-94.0$  y  $-44.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ii)  $\Delta H_{\text{ads}}$  entre  $3.1$  y  $23.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y iii)  $\Delta S_{\text{ads}}$  entre  $154.4$  y  $394 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Por lo tanto, la reacción es espontánea ( $\Delta G_{\text{ads}} < 0$ ), endotérmica ( $\Delta H_{\text{ads}} > 0$ ) y con una importante contribución entrópica ( $\Delta S_{\text{ads}} > 0$ ).

A partir de los resultados puede ser inferido que el mecanismo de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue interpretado a través de la formación de un complejo activado sobre la superficie protonada, y posteriormente es formado un complejo de esfera externa o interna sobre esta superficie.  $\text{SO}_4^{2-}$  fue adsorbido principalmente como un complejo de esfera externa y aproximadamente 10 a 20 % como complejo de esfera interna, lo cual depende de las condiciones de temperatura, pH y fuerza iónica.

La capacidad de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , oxalato, citrato fue mucho menor que la de fosfato, pero citrato disminuyó el punto de carga cero (ZPC) más que oxalato, mientras que fosfato aumentó el ZPC, mientras  $\text{SO}_4^{2-}$  no cambió el ZPC de el adsorbente. La adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue fuertemente inhibida en presencia de cantidades equimolares de oxalato, citrato y fosfato a bajo recubrimiento superficial de todos los ligantes. La mayor disminución del pH final de los sistemas binarios fue mayor inhibición de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ . La capacidad de citrato a prevenir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  (entre 22 a 63 %) fue similar o ligeramente mayor que fosfato (entre 25 a 48 %) pero claramente más alto que oxalato (entre 20 a 42 %). Por el contrario,  $\text{SO}_4^{2-}$  inhibió pobremente la adsorción de los otros ligantes (alrededor de 10 %). Los resultados mostraron que los cambios en el potencial eléctrico de la superficie después de la adición de aniones, así como la competencia por los sitios de adsorción, afectaron la reducción en la disminución de  $\text{SO}_4^{2-}$  y los otros ligantes. Sin embargo, la adsorción competitiva con  $\text{SO}_4^{2-}$  por los sitios de adsorción fue mayor para los otros ligantes que para fosfato, ya que el recubrimiento superficial de fosfato fue particularmente baja con respecto a  $\text{SO}_4^{2-}$  citrato y oxalato.

## ABSTRACT

Sulfur (S) is an essential element for plant and animal nutrition. In the soil, this element is found as sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). The concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  has been diminished on the Andisols and Ultisols of Southern Chile, because the presence of the phosphate and organic acids in the soil solution which influence  $\text{SO}_4^{2-}$  leaching. However, the mechanism of the  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption is not clearly elucidated.

In soil environments, particularly in the soil-plant interface, organic and inorganic ligands may interact each other for sorption sites onto soil components. The interaction between two or more ligands has a great importance for understanding the adsorption/desorption processes of a ligand in soil.

The general objective of this research was to study the  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption mechanisms and the competitive adsorption with phosphate and organic ligands on the allophanic synthetic compound by means of mechanistic models, kinetic and thermodynamic parameters under controlled conditions of temperature, ionic strength and pH.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sorption studies were carried out on synthetic non-crystalline aluminosilicates with variable charge covered with iron oxide, similar to allophanes present naturally in volcanic soils. The experimental data were modeled by the Triple Layer Model (TLM) which considered two types of surface complexes: i) outer sphere complexes in the β-plane and ii) inner sphere complexes in the α-plane. The TLM was able to describe the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption by inner and outer sphere complexing. According to the model, the surface complexation constants were i)  $\log K_{SO_4^{2-}^{out,1}}^{int} = 12.39$ ,  $\log K_{SO_4^{2-}^{out,2}}^{int} = 9.06$  for outer sphere complexes and ii)  $\log K_{SO_4^{2-}^{in,1}}^{int} = 14.25$ ,  $\log K_{SO_4^{2-}^{in,2}}^{int} = 10.80$  for inner sphere complexes.

The thermodynamic parameters were: i)  $\Delta G_{ads}$  between -94.0 and -44.6 kJ mol<sup>-1</sup>, ii)  $\Delta H_{ads}$  between 3.1 and 23.5 kJ mol<sup>-1</sup> and iii)  $\Delta S_{ads}$  between 154.4 and 394 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Therefore, the reaction was spontaneous ( $\Delta G_{ads} < 0$ ), endothermic ( $\Delta H_{ads} > 0$ ) and presented high entropic contribution ( $\Delta S_{ads} > 0$ ).

From the results it may be inferred that the mechanism of the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption was interpreted through the formation of an activated complex on the protonated surface, and later an inner or outer complex is formed on the surface. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was adsorbed mainly as an outer sphere complex and approximately 10 to 20 % as inner sphere complex, which depended on the temperature, pH and ionic strength conditions.



The adsorption capacity of  $\text{SO}_4^{2-}$ , citrate and oxalate was much lower than that of phosphate, but citrate decreased the zero point charge (ZPC) more than oxalate, meanwhile phosphate increased the ZPC, whereas  $\text{SO}_4^{2-}$  did not change the ZPC of the sorbents. The adsorption of sulfate was strongly inhibited in the presence of equimolar amounts of oxalate, citrate or phosphate even at low surface coverage of all the ligands. The lower the final pH of the binary systems the greater the inhibition of  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption. The capacity of citrate to prevent  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption (ranging from 22 to 63 %) was similar or slightly greater than that of phosphate (ranging from 25 to 48 %) but clearly higher than oxalate (ranging from 20 to 42 %). On the contrary, sulfate very poorly prevented the adsorption of the other ligands (usually lower than 10 %). The results seem to demonstrate that changes in the electric potential of the surfaces after the addition of anions, as well as competition for adsorption sites, affected the reduction in adsorption of  $\text{SO}_4^{2-}$  and the other ligands. However, competition in adsorption with  $\text{SO}_4^{2-}$  for common adsorption sites was greater for the organic ligands than for phosphate, because the surface coverage of phosphate was particularly low with respect to that of  $\text{SO}_4^{2-}$ , citrate and oxalate.

## 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El suelo es un sistema natural conformado por una mezcla de arcillas minerales, óxidos libres y agregados y materia orgánica responsables de los mecanismos que regulan el comportamiento de nutrientes en el suelo. Este sistema está compuesto por pequeñas partículas de dimensiones coloidales, las cuales presentan propiedades superficiales que juegan un rol primordial en la disponibilidad de nutrientes para las plantas.

Los coloides del suelo se caracterizan por tener tamaño inferior a  $0.2 \mu\text{m}$ , gran superficie de contacto y presencia de carga superficial (Ryan y Elimelech, 1996). Estas propiedades incluyendo la capacidad de adsorción, son altamente dependientes del área superficial. Las partículas amorfas, como el alofán, son generalmente de pequeño tamaño, reactivas y se caracterizan por tener gran área superficial. El alofán es un aluminosilicato no cristalino con un ordenamiento de corto alcance que presentan composición química variable con razones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1 y 2 y superficie específica entre  $700 - 1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Parfitt, 1978).

El Sur de Chile presenta suelos de origen volcánico denominados Andisoles destinados principalmente al desarrollo de los sistemas agropecuarios para la producción

de carne y leche. Estos sistemas se sustentan principalmente en praderas que constituyen la base de la nutrición animal.

Una gran proporción de los suelos de la IX y X Región son Andisoles y cubren más de 5.288.000 hectáreas. Estos suelos se caracterizan por estar constituidos por aluminosilicatos no cristalinos, ferrihidrita y en menor cantidad imogolita, los cuales determinan en gran medida su comportamiento. Estos suelos presentan una baja densidad aparente, carga variable dependiente del pH, elevada retención de agua, alto contenido de materia orgánica y alta fijación de fosfatos.

En las praderas permanentes (ballicas y trébol blanco) el azufre y el nitrógeno regulan la producción y calidad de las proteínas, componente de gran importancia en la nutrición animal. Sin embargo, una de las principales limitantes en las últimas décadas ha sido el empobrecimiento gradual de los suelos causado por la práctica de una agricultura netamente extractiva en suelos por naturaleza ácidos y con enorme riesgo de acidificación. Particularmente, el S derivado de la mineralización de compuestos azufrados de la materia orgánica disminuye producto de la menor actividad microbiológica debido al pH ácido (Aguilera et al., 2002). Esto último trae como consecuencia la necesidad de aplicar fertilizantes que contienen azufre para cumplir con los requerimientos de las especies vegetales. Sin embargo, el aumento de la acidez en el suelo se neutraliza aplicando enmiendas calcáreas (carbonatos de Ca y Mg) que aumentan el pH y con ello la carga negativa, disminuyendo la capacidad de retención de sulfatos, lo que resulta en pérdidas de este anion por lixiviación. Por otra parte, la alta

capacidad de fijación de iones fosfato de estos suelos hace necesario la aplicación de altas dosis de fertilizantes fosfatados que desplazan al  $\text{SO}_4^{2-}$  del complejo de intercambio en la superficie del suelo, aumentando las pérdidas por lixiviación.

Una de las estrategias importantes de las plantas para solubilizar los nutrientes que se encuentran en compuestos insolubles es la exudación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y los aniones generados por la disociación de estas especies químicas compiten con el  $\text{SO}_4^{2-}$  por los sitios activos de adsorción existentes en los coloides del suelo. El S es un macronutriente secundario y la disponibilidad de éste en la solución del suelo para las plantas, depende de diferentes factores como el pH del suelo, el contenido de materia orgánica y tipo de arcilla y la presencia de otros iones en la solución del suelo.

Para generar estrategias de fertilización necesarias que permitan aumentar tanto la calidad del forraje, como la producción de materia seca en las praderas del Sur de Chile, se hace necesario determinar los mecanismos involucrados que regulan la disponibilidad de este nutriente para las plantas. Para controlar los mecanismos que controlan el proceso de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y de iones en general en el suelo, es necesario conocer el ambiente en que se encuentran las distintas especies químicas, principalmente en la rizósfera, la doble interfase que se genera entre la superficie de los coloides y la superficie de la raíz de las plantas, donde las plantas absorben los nutrientes y exudan ácidos orgánicos.

Debido al número de interacciones que se producen entre la solución del suelo y la superficie de los coloides altamente heterogénea, es necesario buscar compuestos modelos que simulen el comportamiento y que permitan realizar estudios en sistemas más simples y bajo condiciones controladas.

Los estudios básicos necesarios para generar estrategias de manejo en suelos se realizan normalmente en compuestos sintéticos modelos, dado que la separación de arcillas a partir de suelos de carga variable implica métodos destructivos y extractivos, que aunque permiten remover la materia orgánica y otros componentes del suelo, alteran la reactividad superficial. Los compuestos modelos que normalmente se han utilizado son óxidos de Fe y Al y aluminosilicatos sintéticos, lo que ha permitido entender y simular las características de carga superficial involucradas en los procesos de adsorción en sistemas amorfos a rayos X y evaluar el comportamiento de nutrientes en el suelo.

Es así como el alofán sintético se ha utilizado para describir el comportamiento del ion fosfato, uno de los aniones de mayor importancia en la nutrición de plantas y que se adsorbe a través de un mecanismo de intercambio de ligandos, generando efectos competitivos con otros aniones, tanto inorgánicos como orgánicos, sobre la superficie. Bajo esta misma premisa los aluminosilicatos modelos amorfos a rayos X también permitirían describir los mecanismos de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y su interacción con fosfato y ácidos orgánicos exudados bajo condiciones controladas.

Hasta hoy existen una serie de interrogantes en relación a los mecanismos que regulan la disponibilidad de sulfatos para las plantas en Andisoles, especialmente en los ecosistemas pratenses. Con este objetivo se propone dilucidar el tipo de mecanismo involucrado en la adsorción de sulfatos en función del pH del medio, así como en función de la competencia que se genera con la presencia del ion fosfato y ácidos orgánicos de bajo peso molecular, que exudan las especies vegetales, de manera tal que simulen el comportamiento de un suelo rizósferico.

### **1.1. Hipótesis**

En este estudio se han planteado las siguientes hipótesis:

1. La adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre un aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro será dependiente del pH, la fuerza iónica y los iones presentes en la solución. La modelación del comportamiento del ion por medio del Modelo Mecanístico de la Triple Capa permitirá describir simultáneamente la formación de complejos de esfera externa e interna en función del pH.
2. En presencia de fosfato, sólo un pequeño porcentaje del  $\text{SO}_4^{2-}$  permanecerá formando complejos de esfera interna y la otra parte formará complejos de esfera externa, como consecuencia de la fuerte energía de interacción que presenta el fosfato con la superficie del coloide.
3. La presencia de ligantes orgánicos, como citrato y oxalato, afectarán la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , compitiendo por los sitios activos del coloide. Sin embargo, el  $\text{SO}_4^{2-}$  que forma complejos de esfera interna permanecerá adsorbido.

### **1.2. Objetivo general**

Para cumplir con las hipótesis propuestas, se planteó el siguiente objetivo general:

Estudiar los mecanismos de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y la competencia que se puede establecer con el ion fosfato y ligantes orgánicos de importancia sobre un compuesto sintético alofánico, haciendo uso de modelos mecanísticos, parámetros cinéticos y termodinámicos en condiciones controladas de temperatura, fuerza iónica y pH.

### 1.3. Objetivos específicos

Para cumplir este objetivo se propusieron los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar los factores que controlan la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el alofán sintético recubierto con óxidos de hierro, en función del pH, la fuerza iónica, temperatura y concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la solución.
2. Determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción para complementar los estudios fisicoquímicos que permitirán proponer los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción.
3. Estudiar la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de fosfato en función del pH y la concentración del anion.
4. Modelar la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en ausencia y presencia de fosfato usando el Modelo de la Triple Capa.
5. Estudiar la adsorción competitiva del  $\text{SO}_4^{2-}$  con diferentes ligantes orgánicos, como ácido oxálico y ácido cítrico incorporados a la solución, en función del pH, concentración del ligante y presencia y ausencia de fosfato.



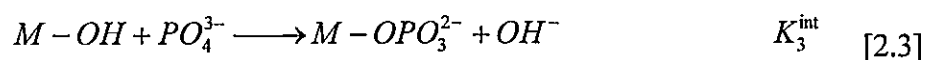
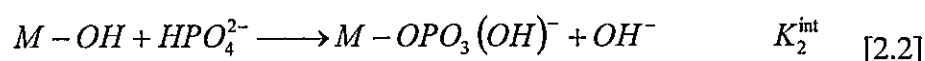
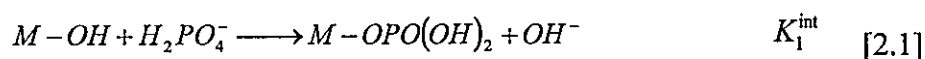
## 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

La superficie de la arcilla es capaz de interactuar con  $\text{SO}_4^{2-}$  en solución, ya sea por medio de la adsorción física o química, lo cual genera el intercambio iónico y la competencia por los sitios vacantes del suelo, regulando la disponibilidad de nutrientes y micronutrientes para las plantas. Ello depende de la afinidad que presente este ion con la superficie, su concentración en el medio y su movilidad en solución, así como el tipo de suelo, pH de la solución y tiempo de interacción ion-superficie.

Algunos autores han afirmado que los mecanismos de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (especie iónica predominante al pH de Andisoles) son similares (Bolan et al., 1993), sin embargo,  $\text{SO}_4^{2-}$  es adsorbido menos que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y no compite fuertemente con los iones fosfato (Pasricha y Fox, 1993). El mecanismo de adsorción de fosfato ha sido ampliamente estudiado sobre diferentes superficies, como suelos (van Riemsdijk et al., 1984; Goldberg y Sposito, 1984b; Hinsinger, 2001), óxidos de Fe (Rietra et al., 2001b; Arai y Sparks, 2001; Khare et al., 2004), óxidos de Al (van Riemsdijk y Lyklema, 1980; Kim y Kirkpatrick, 2004) y compuestos amorfos (Goldberg y Sposito, 1984a; Goldberg y Sposito, 1985; Mora et al. 1992).

La adsorción de fosfato ha sido descrita a través del modelo de complejación superficial de la Capacitancia Constante (Tabla 1). El mecanismo propuesto y que describe las reacciones químicas entre fosfato y la superficie es por formación de complejos de esfera interna vía mecanismo de intercambio de ligantes (Goldberg y Sposito, 1984a; Goldberg y Sposito, 1984b; Goldberg y Sposito, 1985; Mora, 1992; Mora et al., 1992, Cheng et al., 2004).

La distribución de las especies es dependiente de los valores de las constantes de acidez ( $K_a$ ), por lo tanto, la interacción de cada especie con la superficie permite la formación de diferentes complejos monodentados (Ec. [2.1], [2.2] y [2.3]). Por otro lado, el pH modifica la carga sobre la superficie, es decir, con el aumento de pH la superficie se vuelve más negativa y con la disminución de pH se hace más positiva, lo que también influye en la formación de complejos.



Los valores de las constantes de complejación (Tabla 1) de óxidos de hierro puro son mayores que las de los complejos formados con óxidos de aluminio, aluminosilicatos y suelos, lo cual se relaciona con la energía de enlace entre el metal y el P. Además, si comparamos los valores de las constantes de complejación de una misma superficie,  $K_1^{int} > K_2^{int} > K_3^{int}$ , la especie superficial favorecida será  $M-OPO(OH)_2$ . Sin

embargo, Mora (1992), al estudiar la adsorción de fosfato sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro, propuso tanto especies monodentadas como bidentadas en dos intervalos de pH, el primero entre 4.5 y 6.5 y el segundo entre 6.5 y 8.0. Para el primer caso las especies fueron:  $M-OPO(OH)_2$  y  $M_2-OPO_2(OH)$  y para el segundo  $M-OPO_2(OH)^-$  y  $M_2-OPO_3^-$ .

**Tabla 1.** Valores de las constantes de complejación superficial obtenidas usando el modelo de la Capacitancia Constante (CCM) de la adsorción de fosfato sobre diferentes superficies.

| Superficie   | $\log K_1^{\text{int}}$ | $\log K_2^{\text{int}}$ | $\log K_3^{\text{int}}$ | Referencia                |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| AlSi <sup>a</sup>  | 7.44                    | 0.89                    | -                       | Mora, 1992                |
| AlSiFe (12 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>b</sup> | 8.48                    | 1.95                    | -                       | Mora, 1992                |
| Óxidos de Aluminio <sup>c</sup>                            | 9.34 ± 1.07             | 3.34 ± 1.19             | -2.87 ± 2.07            | Goldberg y Sposito, 1984a |
| Óxidos de hierro <sup>d</sup>                              | 10.59 ± 1.38            | 5.00 ± 1.85             | -1.16 ± 2.58            | Goldberg y Sposito, 1984a |
| Suelos <sup>e</sup>  | 8.71 ± 0.56             | 2.41 ± 2.38             | -5.14 ± 1.71            | Goldberg y Sposito, 1984b |
| Arena recubierta con goetita                               | 12.68                   | 7.93                    | 2.16                    | Cheng et al., 2004        |

<sup>a</sup> aluminosilicato; <sup>b</sup> aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro; <sup>c</sup> promedio de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -alúmina, hidroxialúmina y gibsitá; <sup>d</sup> promedio de hidróxidos de hierro amorfos, gel de hidróxidos de hierro, goetita, goetita-C, goetita-E, hematina.; <sup>e</sup> promedio de 44 suelos.

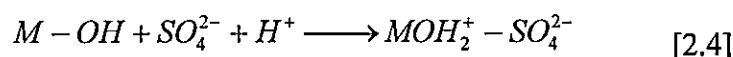
La adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  ha sido ampliamente estudiada en suelos (Parfitt, 1978; Alves y Lavorenti, 2004), óxidos de Fe (Turner y Kramer, 1991; Wijnja y Schulthess, 2000a) y óxidos de Al (Rajan, 1978; Rao y Sridharan, 1984) y compuestos alofánicos (Mora et al., 2005) y se ha demostrado que factores tales como pH (Meeussen et al., 1999), la naturaleza de la fracción de arcilla (He et al., 1996), el contenido de materia orgánica y la competencia que puedan generar otros iones presentes en la solución del suelo pueden influenciar la capacidad de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Karlton, 1997; Mora et al., 2005).

El mecanismo por el cual el  $\text{SO}_4^{2-}$  se adsorbe en superficies minerales no es conocido en detalle. Se han propuesto mecanismos de interacción electrostática (Karlton, 1997), ubicando el centro de reacción en un plano más cercano a la superficie que el electrolito indiferente (Kamewada, y Takahashi, 1996). Por otro lado, algunos autores han propuesto un mecanismo de intercambio de ligandos  $\text{SO}_4^{2-}$ -hidroxilo en la superficie de oxihidróxidos amorfos de Al y Fe similar al propuesto para los iones fosfato (Parfitt, 1978; Marsh et al., 1987; Zhang y Sparks, 1990a; Wolt et al., 1992). Violante et al. (1996) postularon un mecanismo de precipitación-disolución involucrando minerales hidroxisulfatos de Al y Fe.

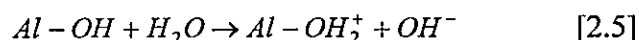
Estudios de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  *in situ* sobre goetita usando espectroscopia ATR-FTIR indicaron que el  $\text{SO}_4^{2-}$  puede formar, tanto complejos de esfera interna como de esfera externa a pH menores que 6, en cambio, a valores de pH mayores, el  $\text{SO}_4^{2-}$  se adsorbe sobre goetita sólo formando complejos de esfera externa (Peak et al., 1999).

Usando hematita como adsorbente (Hug, 1997), se observó la formación de un complejo monodentado entre pH 3 y 5. Mediciones en solución a pH < 2 se observó la aparición de una banda que corresponde a la formación de un complejo bidentado

Por otro lado, Zhang y Sparks (1990a), utilizando métodos de relajación, determinaron que la cinética de adsorción sobre goetita podría ser descrita con la formación de complejos de esfera externa con la simultánea protonación del sitio superficial neutro (Ec. [2.4]). El mecanismo propuesto fue encontrado coherente al comparar los valores de la constante de equilibrio intrínseca obtenidos a partir de las mediciones cinéticas ( $10^{9.14}$ ) y desde los estudios de equilibrio ( $10^{9.60}$ ).



Por otro lado, He et al. (1996) estudiaron la relación entre el pH y la adsorción de  $SO_4^{2-}$  a partir de razones estequiométricas  $OH^-/SO_4^{2-}$  en kaolinita y  $\gamma-Al_2O_3$ . Los autores observaron que con el aumento de la razón estequiométrica, el  $OH^-$  desplazado de la superficie no necesariamente es asociado a un mecanismo de intercambio de ligantes. En cambio, sugirieron un mecanismo de protonación del sitio superficial y el desplazamiento del  $OH^-$  hacia la solución. La reacción superficial propuesta fue:



Entonces, sobre el sitio protonado la reacción sigue en un segundo paso con la formación de un complejo de esfera externa ( $AlOH_2^+ - SO_4^{2-}$ ). Este mecanismo

permitiría explicar que el consumo de  $H^+$  es para neutralizar los  $OH^-$  y mantener el pH constante.

Similares resultados fueron observados sobre  $TiO_2$  (Horányi, 2003), donde la dependencia de la adsorción de  $SO_4^{2-}$  con el pH es primeramente interpretada en términos de la protonación de la superficie del óxido y posteriormente la superficie interactúa con  $SO_4^{2-}$  formando complejos de esfera interna.

Sposito (1984) sugirió que la adsorción de  $SO_4^{2-}$  podría ser de naturaleza intermediaria, es decir, podría adsorberse formando complejos de esfera externa y también formando complejos de esfera interna vía mecanismo de intercambio de ligantes. Estudios de adsorción sobre  $\alpha\text{-FeOOH}$  y  $\alpha\text{-Cr}_2O_3$  (Yates y Healy, 1975) mostraron que  $SO_4^{2-}$  se adsorbió mediante complejos de esfera externa, sin embargo, cambios en el valor del punto de carga cero hacia altos valores de pH en ambos adsorbentes es coherente con la formación de complejos de esfera interna.

Los mecanismos de adsorción de  $SO_4^{2-}$  pueden ser descritos utilizando Modelos de Complejación superficial. El Modelo de la Triple Capa (TLM) permitió modelar la adsorción de  $SO_4^{2-}$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  y kaolinita (He et al., 1997) asumiendo la formación de complejos de esfera externa ( $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ ) ubicando al  $SO_4^{2-}$  en el plano  $\beta$  de la Doble Capa. Por otra parte, también el TLM mostró un buen ajuste al modelar la

adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre goetita (Davis y Leckie, 1980; Zhang y Sparks, 1990a; Persson y Lövgren, 1996).

La adsorción sobre goetita fue modelada a través de la formación de complejos de esfera interna y externa (Davis y Leckie, 1980; Persson y Lövgren, 1996), asumiendo que una mezcla de complejos de forma durante la adsorción. Geelhoed et al. (1997) describieron la formación de un complejo de esfera interna bidentado binuclear, mientras que Rietra et al. (1999), un complejo monodentado, utilizando la aproximación a la distribución de cargas de los multisitios superficiales complejados ("Charge-distribution Multisite Surface Complexation", CD-MUSIC).

La adsorción competitiva de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sistemas binarios ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) y en sistemas ternarios ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$ ) sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  también ha sido modelada con el TLM (Wu et al., 2001). Sin embargo, el modelo sólo predijo los efectos cualitativos y no cuantitativos de la adsorción.

Bolan y Barrow (1984) propusieron localizar el  $\text{SO}_4^{2-}$  en un plano de adsorción más distante de la superficie que el plano de adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pero en un plano más cercano a la superficie que en el que se encuentra el electrolito indiferente. Estudios realizados por Kamewada y Takahashi (1996) en suelos de carga variable, describieron la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  a través del modelo de Cuatro Capas.



La adsorción competitiva entre  $\text{SO}_4^{2-}$  y fosfato, sobre suelos, filosilicatos y óxidos de Al, mostraron que uno de los mecanismos por el cual los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  se adsorben sobre las distintas superficies resulta ser similar al de iones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Aulakh et al., 1990; Dinh y Dufey 1995; Hiradate e Inoue, 1998).

Por otra parte, en el suelo, particularmente en la interfase suelo-planta, ligantes orgánicos e inorgánicos pueden interactuar y competir por los sitios de adsorción. El estudio de la interacción mutua de dos o más ligantes permite una visión global para entender los factores que afectan la movilidad de un determinado ligante. Entonces, la presencia de ligantes orgánicos también contribuye para comprender el mecanismo de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el suelo.

Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular están ampliamente presentes en los suelos; los cuales son secretados por las raíces de las plantas y producidos por la descomposición de los residuos de las plantas (Jones, 1998; Jones y Brassington, 1998; Xu et al., 2003). Los ácidos orgánicos tienen la capacidad de formar complejos metálicos en solución. El grado de complejación depende de: i) la naturaleza de los ácidos orgánicos (número y proximidad de grupos carboxílicos e hidroxílicos), ii) la concentración del ácido orgánico, iii) tipo de sitios superficiales, y iv) el pH y la fuerza iónica de la solución del suelo. Ácido oxálico, cítrico y málico son fuertes agentes quelantes con una alta afinidad por los metales trivalentes como  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  afectando su movilidad en el suelo (Jones, 1998). Estos ligantes pueden ser adsorbidos por minerales de carga variable involucrando la formación de complejos de esfera interna (Hue, 1991;

Violante et al., 1991; Evanko y Dzombak, 1998; Geelhoed et al., 1999; Lui et al., 1999). Hanudin et al. (2002) estudió la adsorción de acetato, oxalato y citrato sobre muestras alofánicas extraídas de suelos derivados de cenizas volcánicas. Ellos encontraron que oxalato y citrato formaron complejos bidentados y/o binucleares, sin embargo, la forma binuclear fue más estable para oxalato y la forma bidentada fue más estable para citrato.

El  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  es el anión que más fuertemente se adsorbe sobre suelos y minerales de carga variable, pero ácidos húmicos y fúlvicos, ácidos orgánicos de bajo peso molecular y ligantes inorgánicos pueden competir por los sitios de adsorción del fosfato. Algunos autores (López-Hernández et al., 1986; Violante et al., 1991, 2004; Geelhoed et al., 1998; Dolfing et al., 1999; He et al., 1999) han demostrado que ácidos carboxílicos previenen, en alguna medida, la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  por suelos, kaolinita, óxidos de Fe y Al y complejos hidroxil-Al-montmorillonita.

El efecto de ligantes orgánicos sobre la adsorción/desorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y fosfato y su movilidad y fitodisponibilidad ha recibido considerable atención (Inskeep, 1989; Evans y Anderson, 1990; Violante et al., 1996; Martínez et al., 1998; Karlton, 1998; Lui et al., 1999; Wijnja y Schulthess, 2000b). Inskeep (1989) demostró que diferentes ligantes orgánicos, como ácido oxálico, húmico, cítrico y gálico, compitieron por los sitios de adsorción con  $\text{SO}_4^{2-}$  en kaolinita y óxidos de hierro. Su capacidad para competir fue relativa al tipo de grupos funcionales; ligantes orgánicos con grupos funcionales que contienen más átomos de oxígeno fueron más competitivos que los que tienen grupos funcionales que contienen más átomos de carbono. Karlton (1998), estudiando la

adsorción competitiva entre el  $\text{SO}_4^{2-}$ , oxalato y fulvato, encontró que los iones oxalato y fulvato fueron capaces de desplazar al  $\text{SO}_4^{2-}$  desde los sitios de adsorción de goetita y suelo. Esto fue atribuido principalmente a la neutralización de la carga positiva sobre la superficie inducida por la adsorción de estos ligantes orgánicos. Por otra parte, Dolfing et al. (1999) demostraron que algunos ácidos carboxílicos impiden la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en suelos, kaolinita y óxidos de hierro no cristalinos.

Lui et al. (1999), con el objetivo de generar mayor información sobre los factores que influyen la adsorción de ligantes en minerales de carga variable, estudiaron la adsorción competitiva de  $\text{SO}_4^{2-}$  y oxalato sobre goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). La adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue altamente dependiente del pH, provocando fuerte adsorción a pH más ácidos. Estos resultados fueron atribuidos a la carga positiva generada en la superficie de la goetita con la variación de pH. Además, con el incremento de pH la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  depende de la competencia con otros ligantes por los sitios activos de la superficie.

Por otra parte, los autores encontraron que  $\text{SO}_4^{2-}$  compitió con oxalato particularmente en medios ácidos, principalmente cuando el oxalato fue adicionado 24 h antes y mostraron evidencia que la adición de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  facilitó la desorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y en menor cantidad, la desorción de oxalato. Sin embargo, cuando el fosfato fue agregado en grandes cantidades, el oxalato no fue desorbido completamente. Esto se atribuye a que el oxalato forma un enlace covalente con la superficie.

Algunas investigaciones han sido dirigidas al estudio de la influencia de la adsorción competitiva en sistemas binarios que contiene 2 ligantes inorgánicos y/o orgánicos. Sin embargo, estudios sobre la competición relativa entre varios ligantes (sistemas ternarios) por los sitios de adsorción sobre minerales de carga variable y suelos son escasos (He et al., 1999; Lui et al., 1999; Wu et al., 2001). He et al. (1999) demostraron que tartrato y oxalato adicionados como una mezcla en cantidades equimolares sobre  $\text{Al(OH)}_x$ -montmorillonita fueron más efectivos en inhibir la adsorción de fosfato que tartrato y oxalato independientemente. En sistemas ternarios, tartrato compitió con fosfato más que oxalato. Lui et al. (1999) evidenciaron que la adición de fosfato después de  $\text{SO}_4^{2-}$  y oxalato facilitó la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y en menor cantidad la desorción de oxalato en un amplio rango de pH (4.0-8.0). No obstante, a pH 3.0  $\text{SO}_4^{2-}$  permaneció adsorbido sobre la superficie de goetita ( $\cong 25\%$ ).

Los antecedentes anteriores muestran como la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en óxidos puros, arcillas y suelos, bajo diferentes condiciones experimentales puede ser afectada por diferentes factores. Sin embargo, los mecanismos involucrados en dicho proceso y el efecto de los factores, como pH e iones presentes en solución no han sido resueltos.

Dada la importancia del  $\text{SO}_4^{2-}$  en su disponibilidad para las plantas (Mora et al., 2005) y en la dinámica de recuperación de suelos acidificados (Martinson y Alveteg, 2004) y con el objeto de conocer los mecanismos involucrados en sistemas complejos en que factores como el pH y la presencia simultánea que otros aniones pueden generar

cambios de comportamiento que no se consideran normalmente en sistemas simples pero que si están ocurriendo en los sistemas reales, se ha propuesto estudiar los mecanismos de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre superficies alofánicas en presencia de fosfatos y aniones orgánicos modelos que son normalmente exudados por las plantas.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Síntesis de compuestos adsorbentes

Los compuestos sintéticos usados fueron obtenidos por coprecipitación de silicato de sodio y cloruro de aluminio, y posteriormente precipitado *in situ* óxidos de hierro, usando la metodología propuesta por Díaz et al. (1990) y Mora et al. (1994).

Primero, se sintetizó aluminosilicato (AlSi). En un vaso de Teflón de 2 L, se adicionaron  $\text{AlCl}_3$  en solución equivalente a 45 mmoles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , agua desionizada hasta un volumen total de 1.2 L y silicato de potasio equivalente a 135 mmoles de  $\text{SiO}_2$  a una velocidad de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , con agitación continua por 40 min a temperatura ambiente, manteniendo el pH 5.0 constante, por adición de HCl o KOH  $5 \text{ mol L}^{-1}$ . Finalmente, el aluminosilicato fue repetidamente lavado con agua destilada hasta que no se detectó cloruros en el sobrenadante. Entre cada lavado, la muestra se sonicó a 100 watt por 5 min.

El AlSi fue recubierto con óxidos de hierro, tomando una cantidad equimolar de AlSi y aplicando *in situ* Fe como  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , el cual fue utilizado como material adsorbente. A 10 g de AlSi en suspensión se agregaron 5 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ , llevándolos a un volumen final de 300 mL, el pH de la suspensión fue mantenido

constante en 3.0. La suspensión fue puesta en un rotavapor hasta que se eliminó el exceso de agua hasta aproximadamente 1/5 del volumen inicial. La suspensión se lavó tres veces con KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, para homoionizar en iones K<sup>+</sup> y evitar la excesiva dispersión del material finamente particulado. Posteriormente, la suspensión se lavó reiteradamente hasta la eliminación de cloruros, redispersando mediante ultrasonido a 100 watt de potencia.

### **3.2. Caracterización fisicoquímica de los compuestos sintéticos**

#### *3.2.1. Análisis químico*

La composición porcentual de los compuestos sintéticos fue determinada por el método de Barnes (1968). Una cantidad de 200 mg de muestra en suspensión, 1 ml de *agua regia* (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1), 6 ml de HF al 48 % fueron adicionados en una bomba de Teflón Parr y se dejó en reposo por 2 h a 105 °C. Después de este tiempo, la solución fue transferida a un vaso de teflón el cual contenía 5.5 g de ácido bórico, la solución fue suavemente calentada hasta total disolución. La solución fue aforada a 100 ml y se determinaron las concentraciones de Al, Si y Fe por espectroscopia de absorción atómica usando un espectrofotómetro Unicam 969 AA Solar 594.

#### *3.2.2. Área superficial*

El área superficial específica fue determinada gravimétricamente usando el método de retención de etilenglicol monoetileter (EGME), descrito por Heilman et al. (1965) y modificado por Cerato y Lutenegger (2002).

### 3.3. Análisis estructural

#### 3.3.1. Difracción de rayos-X (*"X-Ray Diffraction", XRD*)

Las muestras fueron escaneadas desde 2 a  $30^{\circ}2\theta$  usando un tamaño de paso de  $0.05^{\circ}2\theta$  y escaneando cada paso cada 10 s. Los patrones de Rayos-X fueron colectados usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  desde un difractómetro Scintag XGEN 4000 y un goniómetro Theta/Theta equipado con un slit de divergencia de  $1.5^{\circ}$ , un slit receptor de  $0.2^{\circ}$ , un monocromador y un contador de centelleo.

#### 3.3.2. Análisis termogravimétrico (*"Thermogravimetric Análisis", TGA*)

Aproximadamente 10 mg de muestra fue colocada en una cubeta de platino y fue calentada desde 50 a  $800^{\circ}\text{C}$  (TGA 2950, TA Instruments) usando el modo de alta resolución (Res. 5).

#### 3.3.3. Espectroscopia infrarroja (*"Fourier Transform Infrared", FT-IR*)

Se registraron los espectros infrarrojos con transformada de Fourier en un espectrofotómetro Bruker Model Tensor 27. Los espectros de los compuestos AlSi y AlSiFe se registraron en KBr correspondiendo a 3 mg de muestra en 250 mg de KBr grado espectral. Cada espectro fue registrado 32 veces cuya resolución fue de  $2\text{ cm}^{-1}$ .



### 3.4. Determinación de la carga superficial

#### 3.4.1. Punto de efecto salino cero (*"Point of Zero Salt Effect"*, PZSE)

El Punto de Efecto Salino Cero fue obtenido a partir de las titulaciones potenciométricas de las muestras en suspensión. Alrededor de 300 mg de muestra sólida se mezclaron con 100 mL de KCl a diferentes fuerzas iónicas ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). Las titulaciones fueron hechas en atmósfera de N<sub>2</sub> y temperatura constante de 25 °C. La titulación fue iniciada desde el pH inicial de la muestra, previamente equilibrada durante 1 h, adicionando 0.2 mL cada 20 min de KOH y HCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, previamente estandarizados. El PZSE fue determinado a partir del gráfico de carga superficial vs. pH desde el punto de intersección de las curvas a diferentes fuerzas iónicas.

#### 3.4.2. Titulaciones potenciométricas en presencia de aniones

Se realizaron curvas de titulación potenciométricas a fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Las muestras de AlSiFe en suspensión (300 mg de sólido), se dejaron equilibrar por 2 horas a temperatura constante de 25 °C, en presencia del anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, fosfato, oxalato o citrato a concentración  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. La solución fue titulada a partir de su pH inicial, adicionando 0.2 mL cada 20 minutos de KOH ó HCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, previamente estandarizados. Este procedimiento fue repetido a concentración del anion  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

#### 3.4.3. Punto isoeléctrico (*"Isoelectric Point"*, IEP)

El punto isoeléctrico se midió por migración electroforética en un equipo Zeta Meter ZM-77. Aproximadamente 10 mg de muestra en 100 mL de KCl  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> se

emplearon para medir las movilidades electroforéticas. A partir de los datos experimentales se calculó el potencial zeta (PZ) con la ecuación de Helmholtz-Smoluchowki (Hunter, 1981). De la relación PZ versus pH se obtuvo el valor del IEP usando ecuaciones matemáticas.

#### 3.4.4. Punto de carga cero ("Zeta Point Charge", ZPC)

El punto de carga cero fue determinado usando el Modelo de Parks (Parks, 1967):

$$ZPC_c = \sum (IEP)_i X_i \quad [3.1]$$

donde  $X_i$  es la fracción molar y  $IEP_i$  es el punto isoelectrico de cada componente.

### 3.5. Isotermas de adsorción

Equivalentes a 100 mg de aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro en suspensión se colocaron en tubos de centrifuga de 40 mL, se adicionó KCl 1.0 mol L<sup>-1</sup>, tal que la concentración en 30 mL totales fuera de 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. Cantidades predeterminadas de soluciones recién preparadas de sulfato (como K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), fosfato (como KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), oxalato (como C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O) o citrato (como C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>×H<sub>2</sub>O) fueron agregadas con el fin de obtener un rango de concentraciones entre 0.1 a 5.0 mmol L<sup>-1</sup> del ion en estudio. El pH de cada suspensión fue ajustado y mantenido constante por adición de HCl o KOH (10<sup>-1</sup> o 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>). Los tubos se colocaron en un baño termorregulado a 25 °C por 24 horas. Los tubos fueron agitados periódicamente. Al término de la reacción, las suspensiones fueron centrifugadas a 12000 rpm por 12 min. En el

sobrenadante se determinó la concentración del ión en solución. La cantidad del ion adsorbida se determinó por diferencia de la concentración del ion inicial y en solución.

Sulfato y fosfato se determinaron por cromatografía iónica de alta resolución ("High Performance Liquid Chromatography", HPLC) acoplado a un detector de conductividad. La fase móvil usada fue 1.5 mmol L<sup>-1</sup> de ácido p-hidroxibenzoico + 10 % metanol a pH 7.8 ajustado con dietiletanolamina (DEEA). Las muestras previamente fueron eluidas en columnas de intercambio catiónico (intercambiador de cationes fuertemente ácido, Merck) para evitar la distorsión de los cromatogramas.

Oxalato y citrato fueron determinados por HPLC acoplado con un detector UV-Vis ( $\lambda = 210$  nm) utilizando una columna RP-18 (tamaño de partícula 5  $\mu$ m) La fase móvil usada fue ácido fosfórico 200 mmol L<sup>-1</sup> a pH 2.1 (ajustada con NaOH).

### *3.5.1. Isotermas de adsorción en sistemas binarios*

Los experimentos de adsorción de sulfato-fosfato, sulfato-oxalato y sulfato-citrato, fueron realizados usando concentraciones equimolares iniciales, 0.3, 0.5 y 1.0 mmol L<sup>-1</sup> a diferentes valores de pH (4.0-8.0). Las muestras se colocaron en un baño termostático a 25 °C por 24 h. Las suspensiones finales se centrifugaron a 12000 rpm por 12 min. Del sobrenadante se determinó la concentración de sulfato, fosfato, oxalato o citrato en solución.

En los experimentos de adsorción competitiva de sulfato-fosfato, la concentración inicial de fosfato fue  $1.94 \text{ mmol L}^{-1}$  y la concentración de sulfato varió entre 0 y  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  a pH 4.5. Las muestras se colocaron en un baño termostático a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Las suspensiones finales se centrifugaron a 12000 rpm por 12 min. Del sobrenadante se determinó la concentración de sulfato y fosfato en solución.

### *3.5.2. Isotermas de adsorción en sistemas ternarios*

Los experimentos de adsorción de sulfato-oxalato-fosfato y sulfato-citrato-fosfato, fueron utilizados usando concentraciones equimolares iniciales de 0.3, 0.5 y  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  a diferentes valores de pH (4.0-8.0). Las muestras se colocaron en un baño termostático a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Las suspensiones finales se centrifugaron a 12000 rpm por 12 min. Del sobrenadante se determina la concentración de sulfato, fosfato, oxalato o citrato en solución.

### *3.5.3. Cinética de adsorción*

Se realizó la adsorción de sulfato a diferentes concentraciones iniciales (0.5, 1.0 y  $5.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sobre AlSiFe en función del tiempo. A los tiempos 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 18, 24, 48, 72, 96 h se determinó la concentración de sulfato en solución. El pH se mantuvo constante durante la reacción. Cada cinética se realizó a temperatura constante de 25, 35 y  $45 \text{ }^\circ$  utilizando un baño termostático.

### 3.6. Fundamentos teóricos. Descripción de los modelos empleados

#### 3.6.1. Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos empleados para describir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fueron los modelos de Elovich y de Ritchie.

$$\text{Elovich:} \quad q_t = (1/\beta)\ln(\alpha\beta) + (1/\beta)\ln(t + t_o) \quad [3.2]$$

$$\text{Ritchie:} \quad 1/q_t = 1/kq_m t + 1/q_m \quad [3.3]$$

Donde  $q_t$  [ $\text{mmol kg}^{-1}$ ] son las cantidades de ion adsorbido a tiempo  $t$  (h),  $\alpha$  es la constante de velocidad inicial de adsorción [ $\text{mmol SO}_4^{2-} \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ],  $\beta$  es la constante de desorción [ $\text{mmol SO}_4^{2-} \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ],  $t_o$  es una constante de integración y  $q_m$  es la cantidad máxima del ion adsorbida (Cheung et al., 2000; Arora y Chahal, 2002).

#### 3.6.2. Parámetros fisicoquímicos. Calor isostérico de adsorción ( $\overline{\Delta H}$ diferencial)

El calor isostérico de adsorción fue estimado a partir de las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas usando la ecuación de Clausius-Clapeyron.

$$\log \left[ \frac{c_2}{c_1} \right]_{\theta} = -\frac{\overline{\Delta H}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [3.4]$$

Donde  $c_1$  y  $c_2$  son las concentraciones en el equilibrio con igual grado de recubrimiento ( $\theta$ ) a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente y  $R$  es la constante molar de los gases.

### 3.6.3. Modelos empíricos de adsorción

Los modelos empíricos describen la adsorción de las especies en las superficies coloidales a través de las isothermas de adsorción. Una ecuación generalizada para describir una isoterma de adsorción puede ser escrita como:

$$x = \frac{bKc^\beta}{1 + Kc^\beta} \quad [3.4]$$

Donde  $x$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa,  $c$  es la concentración de la solución en el equilibrio y  $b$ ,  $K$  y  $\beta$  son parámetros empíricos (Sposito, 1984; Goldberg y Sposito, 1984a).

La ecuación de la isoterma de adsorción de Freundlich, implica sitios de adsorción heterogéneos

$$x = Kc^\beta \quad [3.5]$$

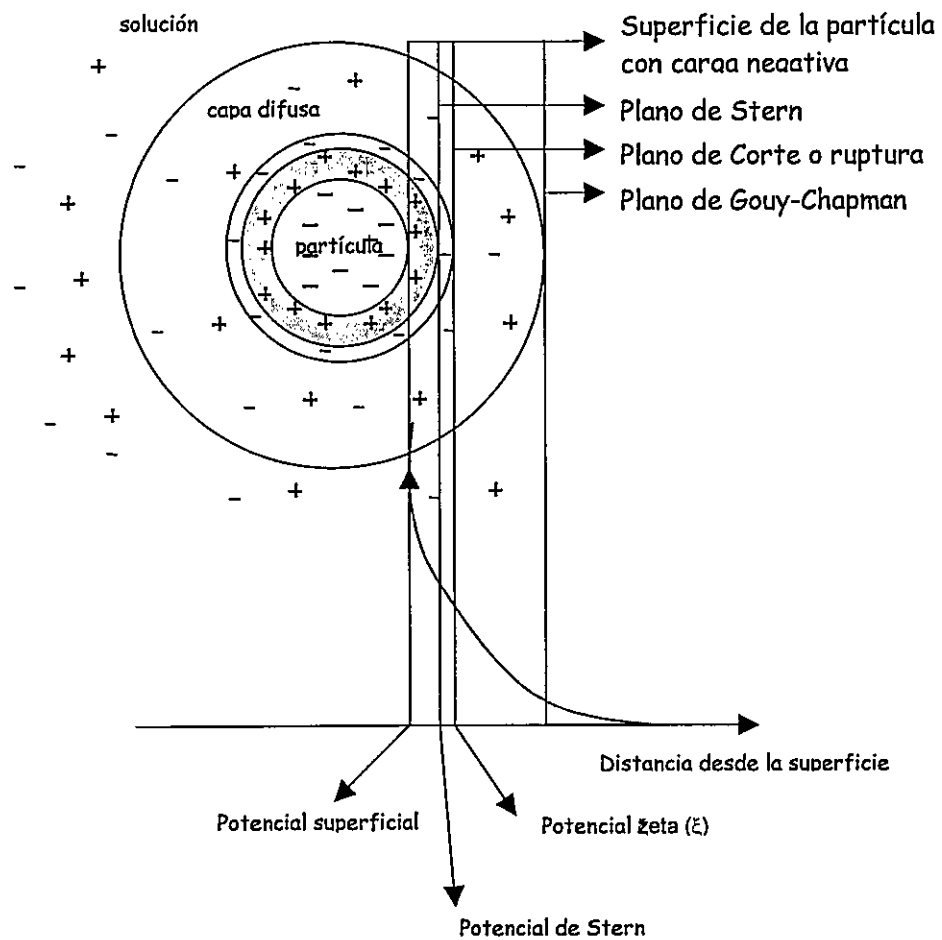
Donde  $K$  es coeficiente de enlace empírico y  $c$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio.

La isoterma de Freundlich es válida sólo para adsorciones que ocurren en concentraciones diluidas (Sposito, 1984). Esta isoterma es un caso especial de la ecuación [3.4], donde  $b = 1$ ,  $0 < \beta < 1$ , y  $Kc^\beta \ll 1$  (Goldberg y Sposito, 1984a).

#### *3.6.4. Modelos de complejación superficial*

Los modelos de complejación superficial se sustentan en la carga superficial generada desde sitios superficiales anfotéricos, los cuales son capaces de reaccionar adsorbiendo especies aniónicas y catiónicas formando complejos superficiales. De acuerdo a estos modelos, la adsorción de iones en la superficie involucra tres etapas importantes: i) la ionización de la superficie, ii) la complejación entre sitios ionizados y las especies iónicas presentes en la solución y iii) la formación de una doble capa eléctrica ("Electric Double Layer", EDL) próxima a la superficie adsorbente. Consecuentemente, los iones son atraídos a la superficie cargada para satisfacer la electroneutralidad.

La Teoría de la EDL (Figura 1) se basa en el balance y distribución de las cargas superficiales. Esta teoría permite, entonces, explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Si la superficie del coloide tiene cargas negativas, los contra iones en solución que neutralizan sus cargas son iones con carga positiva. El coloide actúa con fuerzas de atracción sobre los iones y causa que algunos iones positivos formen una capa adyacente alrededor de la superficie; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern. Sin embargo, los iones positivos próximos a la capa de Stern son atraídos por la superficie del coloide y presentan repulsión por la capa de Stern. De este equilibrio dinámico entre los contraiones en solución resulta la formación de la capa difusa. La distribución de los iones en solución disminuye gradualmente con la distancia y está determinada por una distribución de tipo Boltzmann (Ec. [3.6]) hasta lograr el equilibrio en el seno de la solución.



**Figura 1.** Representación esquemática de la doble capa eléctrica.



$$N_i = N_{io} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi_o}{kT}\right) \quad [3.6]$$

Por otro lado, la ecuación de Poisson relaciona la dependencia del potencial eléctrico ( $\varphi$ ) y la densidad de carga ( $\sigma$ ):

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\sigma}{\varepsilon_w} \quad [3.7]$$

donde  $\varepsilon_w$  es la constante dieléctrica del agua. La distribución de Boltzmann combinada con la ecuación de Poisson para un potencial fijo (condición de borde) puede ser escrita:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_w} = -\frac{1}{\varepsilon_w} \sum_i z_i e c_i(\infty) \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right), \quad \varphi(0) = \text{fijo} \quad [3.8]$$

La solución de esta ecuación permite describir la distribución espacial de los electrolitos en solución y la solución para el modelo de la doble capa ocurre cuando los iones son adsorbidos específicamente a la superficie y la condición de borde es para  $c(0)$ . Entonces,  $\varphi(x) < \varphi(0)$  y a 298 K, cuando la constante dieléctrica del agua es 78.5,  $|z_i e \varphi(0)| < kT$ ; si  $|\varphi(0)| < 25 \text{ mV}$  y el electrolito es simétrico, la expresión puede ser descrita para una superficie plana como:

$$\sigma = 0.1174 c^{1/2}(\infty) \sinh(19.46 z \varphi(0)) \quad [3.9]$$

Esta teoría ha sido detallada por Sposito (1984), describiendo el comportamiento eléctrico y los diferentes tipos de carga generadas determinados por equilibrios de electroneutralidad en la interfase sólido/solución.

El balance de carga superficial sobre un óxido en solución acuosa está determinado por la contribución de diferentes tipos de carga superficial a la carga neta total sobre el coloide:

$$\sigma_P = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_o \quad [3.10]$$

donde  $\sigma_P$  es el total de carga neta. El valor de  $\sigma_P$ , por lo general, será distinto de cero, ya que sólo se está considerando parte de la doble capa eléctrica. El balance total de carga de la interfase debe considerar los iones que están neutralizando esta carga y que se encuentra en la solución formando parte de la capa difusa. Por lo tanto, el balance de carga se puede expresar como:

$$\sigma_P + \sigma_d = 0 \quad [3.11]$$

es decir, 
$$\sigma_o + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0 \quad [3.12]$$

$\sigma_H$  es la carga protónica neta, es decir, la carga debido a los protones enlazantes o el ion  $OH^-$  enlazante (equivalente a la disociación de protones). Los protones de la capa difusa no están incluidos en  $\sigma_H$ . definida por  $\sigma_H = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH^-})$ , donde  $\Gamma$  es un exceso de la concentración iónica de la superficie;  $\sigma_{is}$  es la carga del complejo de esfera interna resultante de la formación de complejos de esfera interna entre los iones adsorbentes (distintos a  $H^+$  y  $OH^-$ ) y los grupos superficiales;  $\sigma_{os}$  es la carga de los complejos de esfera externa resultante de la formación de complejos de esfera externa entre los iones adsorbentes y los grupos superficiales o complejos iónicos de esfera interna;  $\sigma_d$  es la carga disociada, igual a menos la carga de la superficie neutralizada por los iones electrolito en solución que no han formado complejos adsorbidos con los grupos  $M-OH$  superficiales.

Es necesario definir los puntos de carga cero, éstos son valores de pH asociados con los requerimientos específicos sobre la carga superficial. El ZPC es el pH de la solución donde la carga total neta es cero:  $\sigma_H + \sigma_{ls} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$ . El ZPC puede ser medido directamente usando mediciones electrocinéticas (punto isoeléctrico), o experimentos de estabilidad coloidal. El punto de carga protónica neta cero ("Point of Zero Net Protonic Charge"; PZNPC), es el valor del pH de la solución donde la carga protónica neta es cero ( $\sigma_H = 0$ ). El PZNPC puede ser medido usando titulación potenciométrica si solo los grupos  $M - OH$  -selectivo son titulados. El PZSE, es el valor del pH de la solución donde la carga protónica neta es independiente del la fuerza iónica de la solución.:  $\partial\sigma_H/\partial I = 0$ . El punto de carga neta cero ("Point of Zero Net Charge", PZNC) es el valor del pH de la solución donde la diferencia entre la capacidad de intercambio catiónico y capacidad de intercambio aniónico es cero. Esta condición es idéntica a PZSE que puede ser medido por titulación potenciométrica:  $\sigma_{os} + \sigma_d = 0$  (Sposito, 1984; Stumm, 1992).

Entonces, los modelos de complejación superficial permiten estimar la distribución de iones entre las fases adsorbidas y solución, así también como la distribución de iones entre estas fases. Los fenómenos físicos y químicos de adsorción son descritos a través de éstos usando reacciones de adsorción en el equilibrio. Los iones adsorbidos en diferentes planos electrostáticos específicos dentro de una doble capa eléctrica adyacente a la superficie del óxido. Los modelos de la Capacitancia Constante (Hohl y Stumm, 1976), Doble Capa Difusa, Stern y Triple capa eléctrica (Davis y

Leckie, 1978, 1980) posteriormente modificado por Hayes y Leckie (1986) han sido ampliamente aplicados para describir la adsorción sobre la superficie de minerales (Davis y Kent, 1990; Goldberg, 1992; Charmas et al., 2004). La formulación de los planos de adsorción y la relación entre la carga superficial, y el potencial superficial para cada modelo de complejación de la superficie es diferente.

Estos modelos pretenden interpretar el comportamiento de la interfase eléctrica, donde solo difieren en la distribución de los iones en los distintos planos de ubicación y en las ecuaciones de restricción electrostática, considerando que:

- El potencial superficial es una consecuencia de una carga superficial derivada de reacciones de ionización protolíticas.
- La magnitud de la carga superficial está limitada a un máximo de sitios superficiales ionizables ( $N_s$ ).
- Las partículas están en suspensiones coloidales diluidas y no hay interacción entre ellas.
- Se supone que el coloide es esencialmente insoluble y no hay un equilibrio establecido entre el sólido y la solución.

#### 3.6.4.1. El Modelo de la Triple Capa ("Triple Layer Model", TLM)

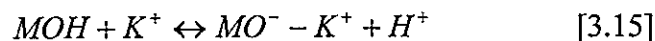
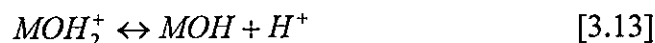
El modelo más general entre los modelos mecanísticos es el Modelo de la Triple Capa, el cual asume que la doble capa eléctrica se divide en tres planos: i) el plano superficial (plano-o), ii) el plano externo de Helmholtz (plano-d) donde comienza la

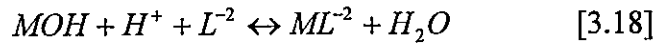
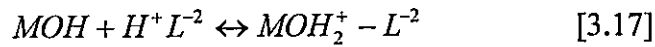
doble capa difusa y iii) el plano interno de Helmholtz (plano- $\beta$ ), el centro donde son localizados los iones para formar complejos con los grupos superficiales.

Este modelo puede ser descrito por tres leyes de carga:

1. La capa más interna, capa superficial (plano- $\alpha$ ), es la superficie del sólido donde se localizan los iones determinantes del potencial ( $H^+$  y  $OH^-$  para óxidos metálicos). La carga y el potencial asociado con esta capa son designadas como  $\sigma_\alpha$  y  $\phi_\alpha$ , respectivamente.
2. El plano interno de Helmholtz es una capa compacta de contra-iones e iones fuertemente enlazados (específicamente adsorbidos). La carga y el potencial son identificados como  $\sigma_\beta$  y  $\phi_\beta$ , respectivamente.
3. En la capa difusa se ubican los iones denominados iones indiferentes, estos iones son sólo débilmente atraídos a la superficie del sólido. El plano más cercano a la superficie del sólido es designado como el plano externo de Helmholtz. La carga y el potencial asociado con la capa difusa son  $\sigma_d$  y  $\phi_d$ , respectivamente.

Las posibles reacciones de equilibrio entre la superficie y las especies en solución se describen a continuación:





Las ecuaciones [3.13] y [3.14] representan las reacciones de acidez de los sitios superficiales, y las ecuaciones [3.15] y [3.16] describen los complejos formados entre los iones del electrolito soporte y la superficie. Los pares iónicos son formados en el plano- $\beta$  (Ec. [3.17]), donde la adsorción es no específica y el producto de esta reacción son complejos de esfera externa, si el ión es  $L^{-2}$  el producto es similar al formado entre el electrolito soporte con  $MOH$ . En cambio, si la adsorción de  $L^{-2}$  es una reacción químicamente específica, el producto puede ser expresado como un complejo de coordinación de esfera interna (Ec. [3.15]). La ecuación [3.15] representa la reacción de  $L^{-2}$  con la superficie hidroxilada formando un complejo de esfera interna monodentado.

Las constantes de equilibrio condicionales intrínsecas para las reacciones previamente mostradas se definen como:

$$K_{a1}^{int} = \frac{[MOH][H^+]}{[MOH_2^+]} \exp\left(\frac{-\varphi_o F}{RT}\right) \quad [3.19]$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[MO^-][H^+]}{[MOH]} \exp\left(\frac{-\varphi_o F}{RT}\right) \quad [3.20]$$

$$K_{K^+}^{int} = \frac{[MO^- - K^+][H^+]}{[MOH][K^+]} \exp\left(\frac{(\varphi_\beta - \varphi_o)F}{RT}\right) \quad [3.21]$$

$$K_{Cl^-}^{int} = \frac{[MOH_2^+ - Cl^-]}{[MOH][H^+][Cl^-]} \exp\left(\frac{(\varphi_o - \varphi_\beta)F}{RT}\right) \quad [3.22]$$

$$K_{L^{2-}}^{int} = \frac{[MOH_2^+ - L^{2-}]}{[MOH][H^+][L^{2-}]} \exp\left(\frac{(\varphi_o - 2\varphi_\beta)F}{RT}\right) \quad [3.23]$$

$$K_{L^{2-}}^{int} = \frac{[ML^-]}{[MOH][H^+][L^{2-}]} \exp\left(\frac{-\varphi_o F}{RT}\right) \quad [3.24]$$

Donde F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, y  $\varphi_o$  y  $\varphi_\beta$  son los potenciales eléctricos en los o- y  $\beta$ -planos, respectivamente. Las ecuaciones de equilibrio y balance de masa se resuelven simultáneamente en este modelo.

Balance de masa:

$$[MOH]_T = [MOH] + [MOH_2^+] + [MO^-] + [MO^- - K^+] + [MOH_2^+ - Cl^-] \quad [3.25]$$

Balance de carga:

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad [3.26]$$

$$\sigma_\beta = [MO^- - K^+] - [MOH_2^+ - Cl^-] \quad [3.27]$$

Relaciones potencial superficial carga/superficie:

$$\sigma_o = \frac{c_1 S_A C_P}{F} (\varphi_o - \varphi_\beta) \quad [3.28]$$

$$\sigma_d = \frac{c_2 S_A C_P}{F} (\varphi_o - \varphi_\beta) \quad [3.29]$$

$$\sigma_d = \frac{S_A C_P}{F} (8 \varepsilon_o D R T I)^{1/2} (F \varphi_d / 2 R T) \quad [3.30]$$

donde F es la constantes de Faraday ( $C \text{ mol}_c^{-1}$ );  $\varphi_o$  es el potencial superficial (V); o se refiere al plano de adsorción de la superficie; R es la constante molar de los gases ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $[MOH]_T$  es relativo a la densidad de sitios superficiales,  $[MOH]_T = (S_A C_P 10^{18}) / N_A N_s$ , donde  $S_A$  es el área de la superficie ( $m^2 \text{ g}^{-1}$ );  $C_p$  es la densidad de suspensión del sólido ( $g \text{ L}^{-1}$ );  $N_A$  es el número de Abogadro;  $N_s$  tiene unidades de sitios  $nm^{-2}$ ;  $\sigma_o$  representa la carga superficial ( $mol_c \text{ L}^{-1}$ ); C es la capacitancia ( $F \text{ m}^{-2}$ );  $\beta$  se refiere al plano de adsorción de complejos de esfera externa;  $C_1$  y  $C_2$  son capacitancias; d se refiere al plano de la capa difusa;  $\varepsilon_o$  es la permisividad del vacío;  $\varepsilon_w$  es la constante dieléctrica del agua e I es la fuerza iónica.

Para determinar los valores de las constantes de complejación superficial fueron usadas dos metodologías: i) técnica de la doble extrapolación (James et al., 1978, Goldberg, 1992) y ii) optimización usando el programa FITEQL 3.2 (Herbelin y Westall, 1996).

El programa FITEQL 3.2 fue usado para ajustar los valores de las constantes superficiales por optimización. Este programa contiene ambos modelos utiliza parámetros de optimización no lineal por medio de mínimos cuadrados para ajustar los



valores de las constantes experimentales a partir de los datos de titulaciones potenciométricas.

Para cada optimización convergente, FITEQL 3.2 entrega un criterio de buen ajuste para un grupo de constates superficiales. El criterio de buen ajuste,  $V_y$ , es la sumatoria de los residuos cuadrados (SOS), dividido por el grado de libertad (DF), el cual puede ser calculado usando la ecuación siguiente (Herbelin y Westall, 1996):

$$V_y = \frac{SOS}{DF} = \frac{\sum (Y_j / S_j)^2}{N_p N_c - N_u} \quad [3.31]$$

donde  $Y_j$  es el balance de masa residual calculado a partir de la desviación entre el balance de masa experimental y calculado para el componente  $j$ ,  $S_j$  es el error calculado para  $Y_j$  desde los errores experimentales estimados,  $N_p$  es el número de datos,  $N_c$  es el número de componentes para los cuales la concentración total y libre son conocidos y  $N_u$  es el número de parámetros ajustables. El valor de  $V_y$  depende de los valores de errores estimados, y altos valores de errores estimados dan bajos valores de  $V_y$ . En general, para un dado grupo de errores estimados, los valores más bajos de  $V_y$  indican mejor concordancia entre los datos experimentales y ajuste del modelo.

## 4. CARACTERIZACION DE ALUMINOSILICATOS SINTÉTICOS

### 4.1. Caracterización estructural de las superficies alofánicas

Los espectros XRD de ambos aluminosilicatos, AlSi (Figura 2a) y AlSiFe (Figura 2b), presentan características de compuestos amorfos, mostrando una débil señal alrededor de  $27^\circ$ , similares a compuestos amorfos presentes en la naturaleza (Wada y Wada, 1977; Gustafsson et al., 1998).

Los análisis termogravimétricos indican que ambos aluminosilicatos son altamente estables en el rango de temperatura del análisis, como se observa en la Figura 3a (AlSi) y 3b (AlSiFe). La disminución gradual de la pérdida de peso de ambos compuestos con el incremento de la temperatura es debido a la deshidratación de los compuestos. Esta pérdida de agua superficial se observa aproximadamente entre  $90 - 100^\circ\text{C}$ , característica de compuestos amorfos. Por el contrario, en los termogramas de compuestos cristalinos es posible diferenciar el agua retenida por humedad y cristalización, a partir de los puntos de inflexión observados en los gráficos TGA.

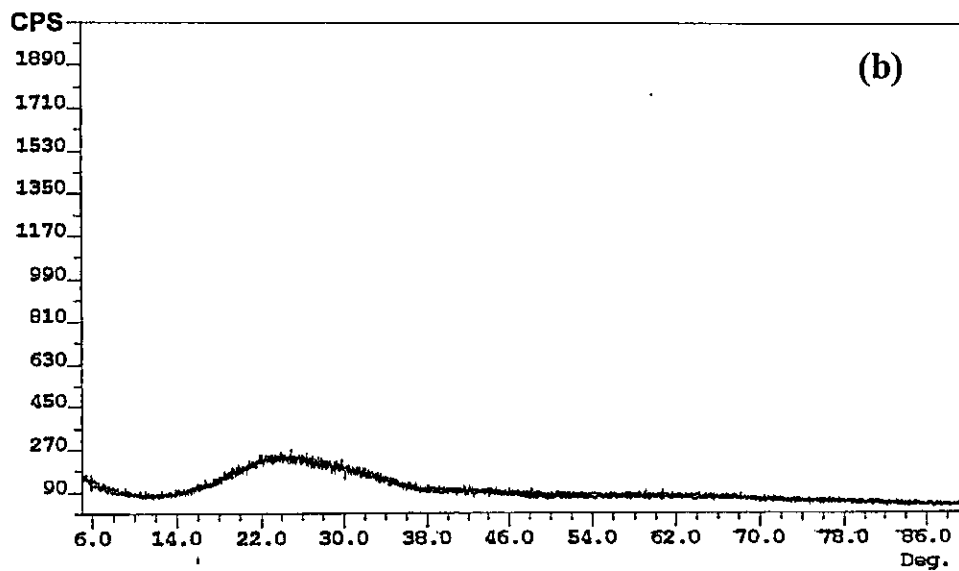
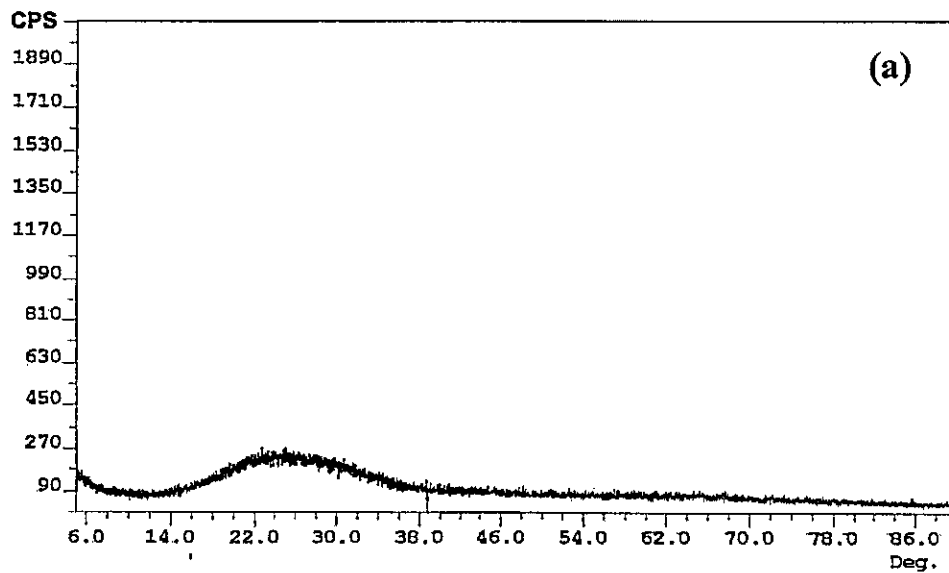
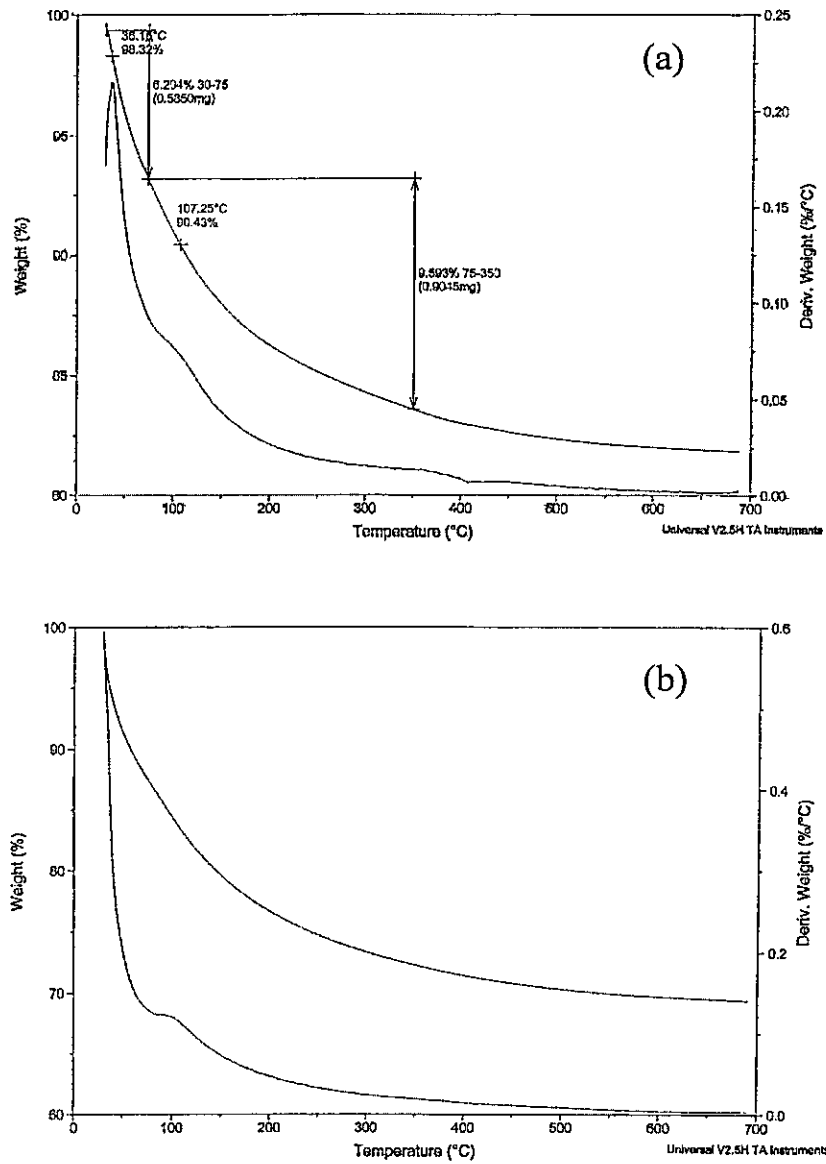


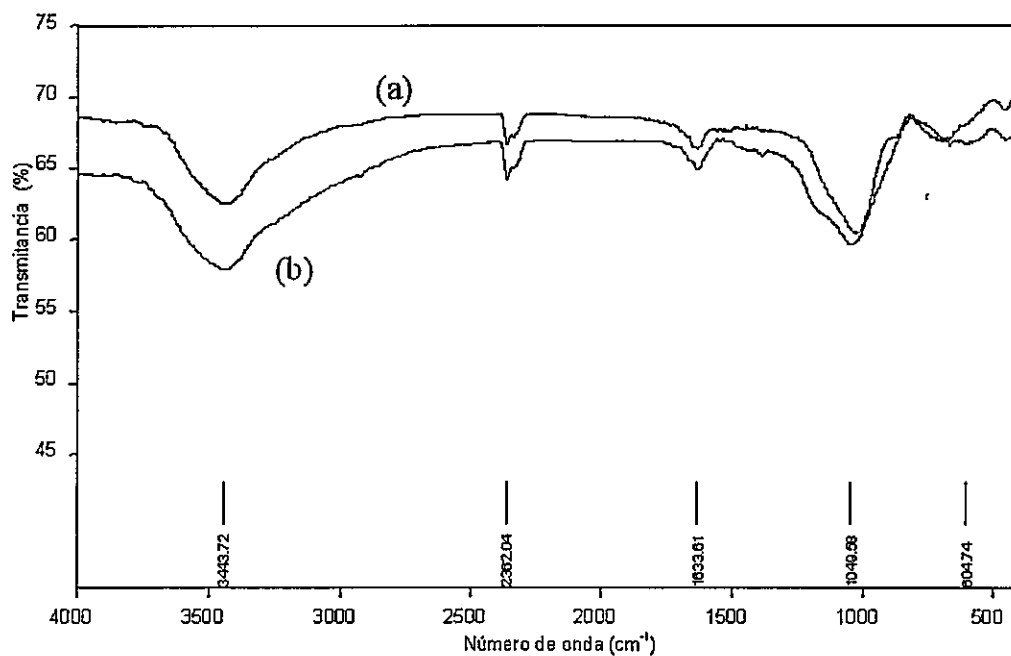
Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).



**Figura 3.** Análisis termogravimétrico de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).

Los espectros FTIR de los aluminosilicatos fueron caracterizados por bandas características presentes en el alofán (Figura 4). En ambos espectros se observa un máximo de transmitancia a  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiendo al stretching de la vibración O-H, a  $1500\text{ cm}^{-1}$  aparece el stretching de la vibración Si-O-Al (Musić et al., 1999) y alrededor de  $1000\text{ cm}^{-1}$  se presentan las bandas de las vibraciones de O-Al-OH de Al octaédrico y Si-O; además del stretching antisimétrico de Si-O-Si. Además, Mora et al. (1994) describió una nueva banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  usando espectroscopia IR diferencial, la cual corresponde al stretching de Si-O-Fe.

El espectro de AlSi (Figura 4) muestra un pequeño corrimiento, con respecto al AlSiFe, de la banda ubicada a  $1000\text{ cm}^{-1}$  hacia valores mayores. El espectro de AlSiFe muestra la aparición de una nueva banda a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Óxidos de hierro presentan una banda característica alrededor de  $800 - 900\text{ cm}^{-1}$  (Musić et al., 1999). La diferencia entre la banda de AlSiFe y óxidos de hierro podría ser el resultado de la formación de enlaces covalentes entre el Si-O-Fe y Al-O-Fe. Durante la síntesis de AlSiFe, el  $\text{Fe}^{3+}$  depositado sobre la superficie de AlSi forma enlaces covalentes con los grupos  $\text{SiO}^-$  ó  $\text{Al-OH}$  y las especies  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en solución debido a la generación de atracciones electroestáticas.



**Figura 4.** Espectros IR con transformada de Fourier de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), registrados a temperatura ambiente en una matriz de KBr.

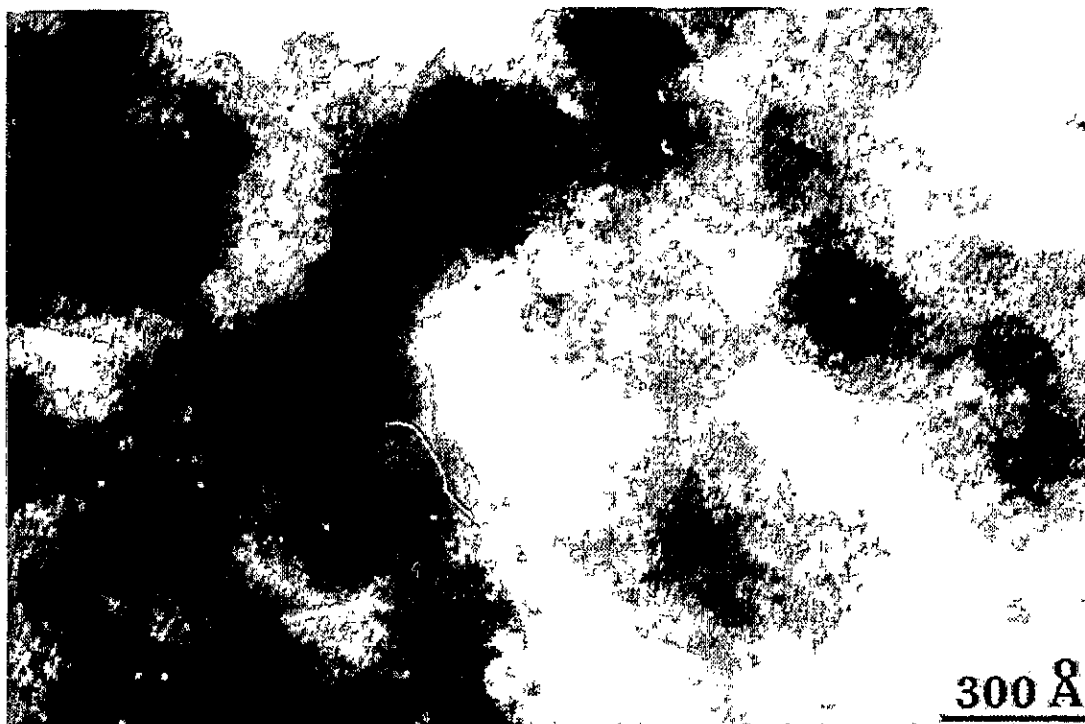
Ambos aluminosilicatos fueron previamente descritos por Mora et al. (1990, 1994). Con el fin de complementar la información estructural de estas superficies han sido incluidos los análisis de microscopia de transmisión electrónica y espectroscopia Mössbauer de los compuestos alofánicos sintéticos.

Mora et al. (1994) observaron la presencia de partículas esféricas en la microfotografía de transmisión electrónica (Figura 5) del AlSi, similares de los alofanos naturales (Parfitt, 1978). El diámetro de las partículas de AlSi varió entre 10 a 30 nm, presentando mayor diámetro de las reportadas de alofán natural, que muestran valores reportados entre 5 a 10 nm (Wada y Wada, 1977; Wada, 1989). Sin embargo, en las imágenes TEM, los minerales de arcillas de suelos Chilenos mostraron formación de microagregados no encontrados en los aluminosilicatos sintéticos (Mora et al., 1994)

El espectro Mössbauer a 300K de AlSiFe mostró un doblete paramagnético (Figura 6). El comportamiento espectral es causado por el supermagnetismo inducido por el intercambio de Al por Fe. El Al se encuentra como  $Al^{3+}$  en solución en el rango de pH en que ocurre el depósito de Fe sobre la superficie de AlSi durante la síntesis de AlSiFe, lo que produce un intercambio isomórfico de Al por Fe (Mora, 1992). Este proceso, ocurre generalmente en suelos debido a que la solubilización del alofán es particularmente alta a pH 3 con la liberación de  $Al^{3+}$  a la solución.

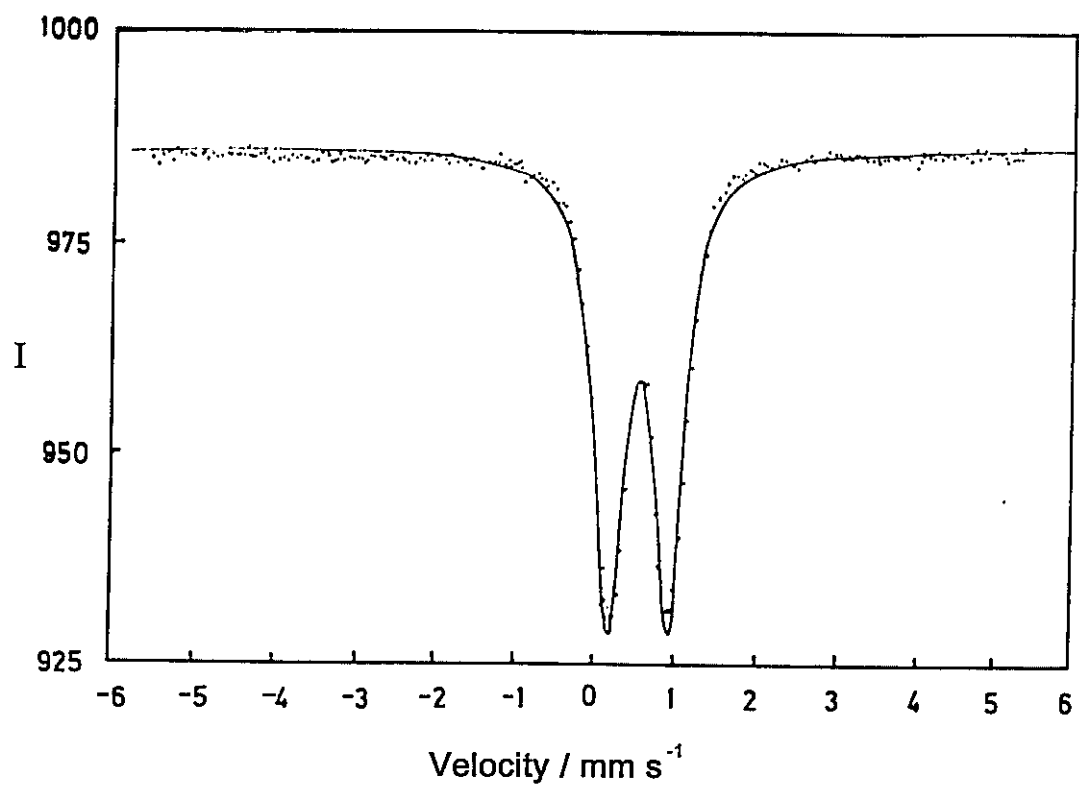
Los parámetros Mössbauer: desdoblamiento cuadrupolar de doblete ( $\Delta$ ), ancho de banda ( $\tau$ ) y corrimiento isomérico ( $\delta$ ) fueron  $0.85 \text{ nm s}^{-1}$ ,  $0.51 \text{ nm s}^{-1}$  y  $0.36 \text{ nm s}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores son típicos de oxihidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  alto spin (Figura 6). El  $\text{Fe}^{3+}$ , octaédricamente coordinado, depositado sobre la superficie del AlSi fue asignado a óxidos de tipo ferrihidrita (Mora et al., 1990; Mora et al., 1994). Resultados similares encontraron Musić et al. (1999) quienes estudiaron precipitados de fases de óxidos provenientes de soluciones saturadas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .





**Figura 5.** Microfotografía de transmisión electrónica del aluminosilicato (AlSi).

Adoptado de Mora et al. (1994).



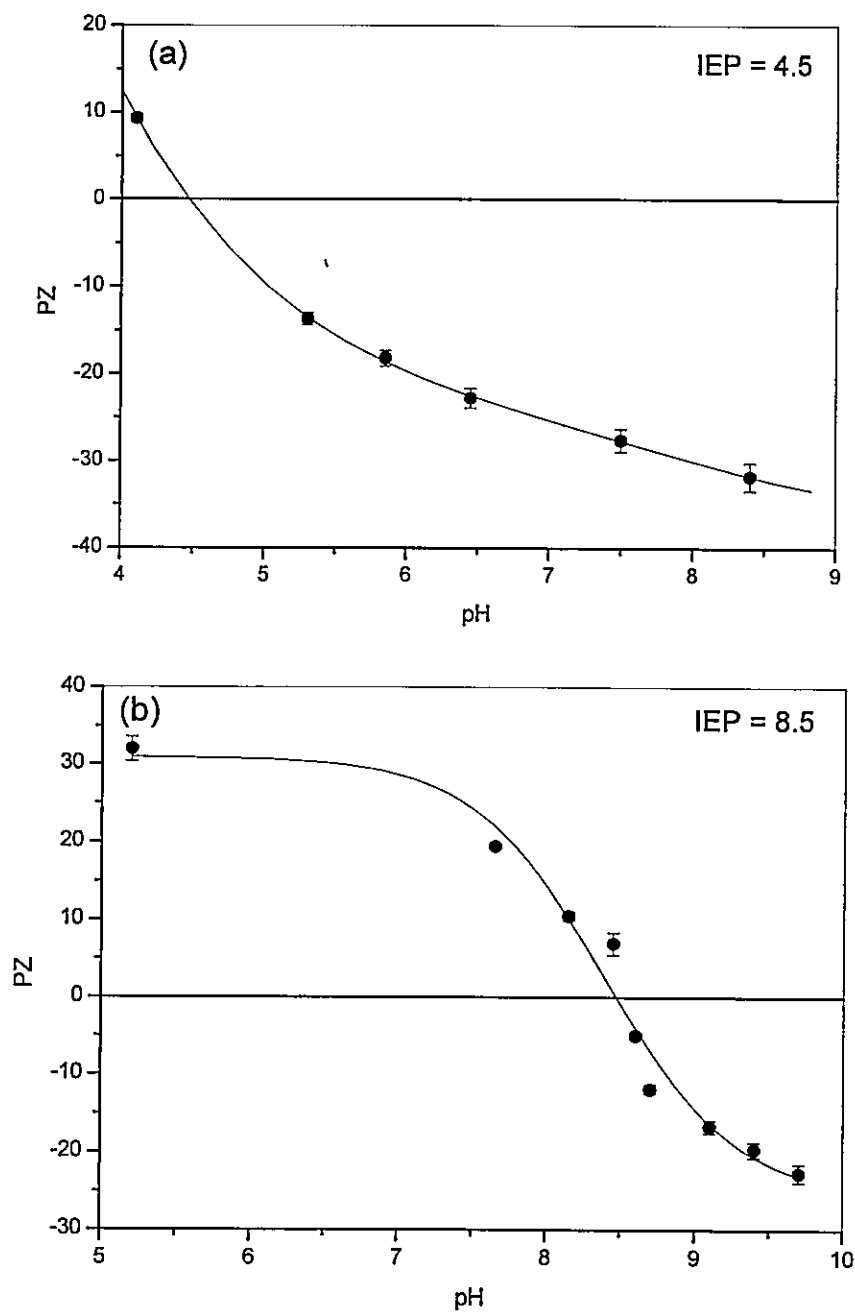
**Figura 6.** Espectro Mössbauer del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), registrado a 300 K. Adoptado de Mora et al. (1994).

#### 4.2. Caracterización superficial de los aluminosilicatos sintéticos

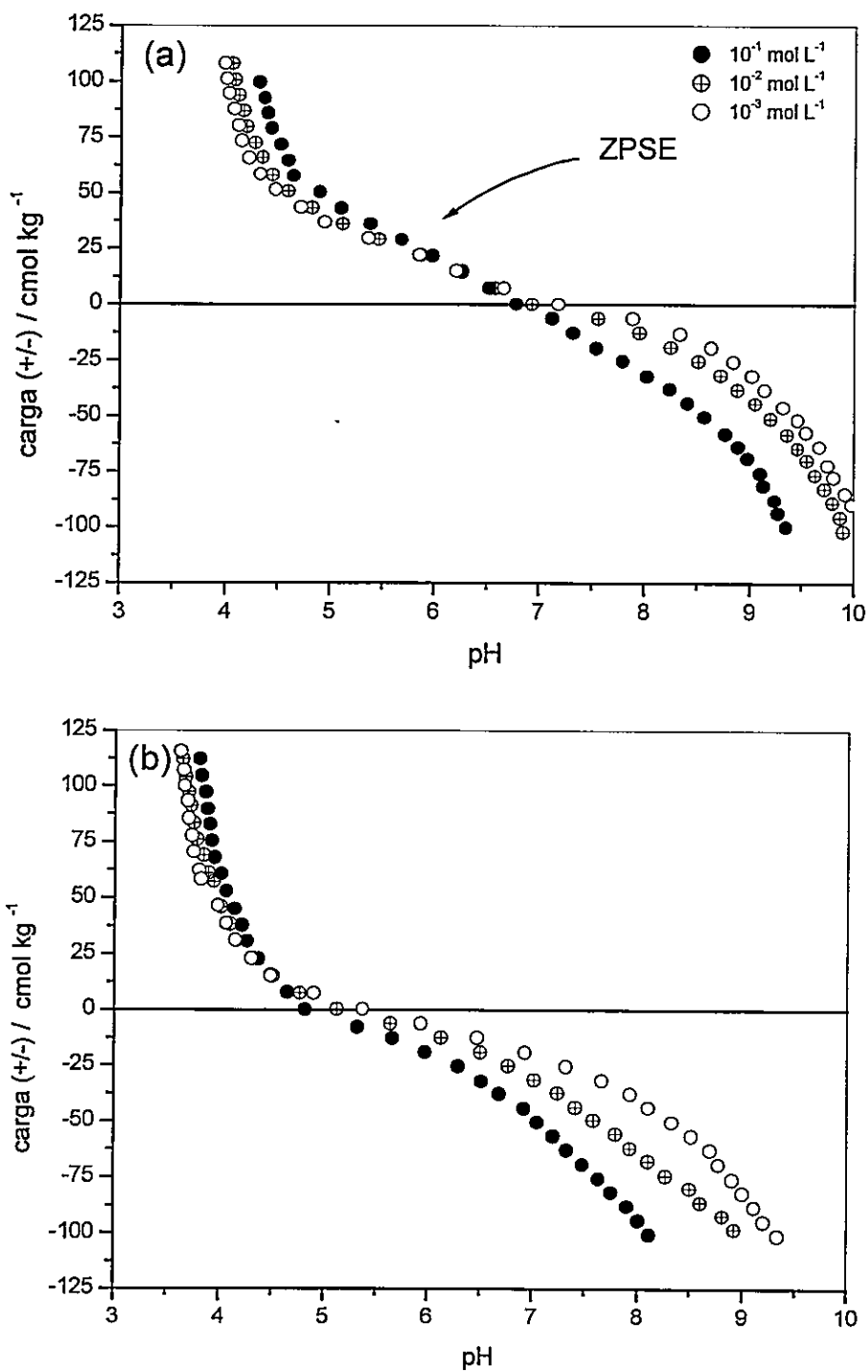
La Tabla 2, presenta las propiedades fisicoquímicas de los aluminosilicatos sintéticos, aluminosilicato (AlSi) y aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), los cuales muestran reproducibilidad en la composición mineral con compuestos sintéticos previamente obtenidos por Mora et al. (1994) y alofanos naturales (Parfitt, 1990).

Ambos compuestos sintéticos, son similares a los compuestos alofánicos predominantes en Andisoles chilenos, donde la composición química, expresada en razones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es variable entre 1 y 2, mostrando alta reactividad superficial, comparada con arcillas cristalinas y su comportamiento es modificado por la presencia de óxidos de hierro amorfos que existen naturalmente en estos suelos (Parfitt, 1990).

La composición química de los aluminosilicatos (Tabla 2) representa la concentración porcentual en óxidos de silicio, aluminio y hierro del compuesto. Sin embargo, dado que los valores de puntos isoelectrónicos, determinados por migración electroforética (Figura 7), difieren de los valores de PZSE, determinados por titulaciones potenciométricas (Figura 8), de cada uno de los compuestos, evidencian que la composición superficial es diferente a la composición porcentual de ambos aluminosilicatos.



**Figura 7.** Movilidad electroforética de: (a) aluminosilicato (AlSi) (ajuste matemático con el modelo de Boltzmann,  $R^2 = 0.996$ ) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) (ajuste matemático con el modelo de Boltzmann,  $R^2 = 0.975$ ) a fuerza iónica  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl.



**Figura 8.** Curvas de titulaciones potenciométricas de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a diferentes fuerzas iónicas en KCl y 25 °C.

A través del ZPC determinado por migración electroforética (IEP) y el ZPC calculado usando el Modelo de Parks (ZPC<sub>c</sub>; Ec. [3.1]; Parks, 1967) es posible determinar la composición superficial, basados en estudios de Gil-Llambías y Escudey-Castro (1982).

De la Ec. [3.1] es posible determinar un ZPC<sub>c</sub> usando la composición porcentual del aluminosilicato y los valores de IEPs de óxidos puros de aluminio y silicio (Tabla 3). La composición porcentual del AlSi es 29 % de óxido de aluminio como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 71 % de óxido de silicio como SiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, resulta un valor de ZPC<sub>c</sub> (4.1) levemente menor que el valor de IEP experimental (4.5). Estos resultados demuestran que sobre la superficie del AlSi existen tantos sitios AIOH como SiOH, con una importante predominancia de sitios SiOH (Tabla 2).

Para óxidos puros el ZPC coincide con el IEP, dado que la carga generada en el plano-d de la capa difusa es cualitativamente representada en la composición de la superficie del sólido asumiendo que hay homogeneidad de los sitios superficiales internos y externos (Mora, 1992). Las diferencias entre el ZPC<sub>c</sub> y el IEP muestran un leve incremento de sitios AIOH que no corresponden a la composición porcentual de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el AlSi (34 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 66 % de SiO<sub>2</sub> en la superficie). Este incremento, probablemente, es el resultado del intercambio isomórfico de Al por Si cuando la síntesis ocurre (Mora et al., 1994; Doucet et al., 2001).

Sin embargo, esta composición superficial puede variar dependiendo de los valores de IEP considerados en el cálculo de  $ZPC_c$ . El rango de variabilidad considerando los valores extremos de IEP en que pueden fluctuar los valores de la composición superficial del AlSi es entre 17 a 44 % de  $Al_2O_3$  y 56 a 83 % de  $SiO_2$ . Entonces, debido a la gran diferencia entre los valores reportados en la literatura, fueron considerados valores referenciales de IEP propuestos en cálculos previamente realizados por Mora (1992) sobre AlSi. Asumiendo el valor de  $IEP = 9.0$  para  $Al_2O_3$  y  $IEP = 2.0$  para  $SiO_2$ .

Los compuestos alofánicos naturales (Goodman et al., 1985) y sintéticos (Wilson et al., 1986; Shwarz et al., 1984) enriquecidos en Si, muestran que la carga superficial negativa aumenta a valores más bajos de pH que alofanos enriquecidos en Al (Clark y McBride, 1984; Parfitt, 1990). Por lo tanto, la diferencia en los valores de IEP, determinados por movilidad electroforética se debe a la diferencia de acidez entre los grupos funcionales superficiales de silanol ( $SiOH$ ) y aluminol ( $AlOH$ ) y el enriquecimiento superficial en óxidos de Si o Al.

Cuando el aluminosilicato es recubierto con óxidos de hierro ( $AlSiFe$ ), el  $ZPC_c$  (4.4)  $\ll$  IEP (8.5), lo cual muestra que no hay coincidencia con la composición porcentual del sólido (Tabla 2). Esto demuestra que la composición superficial es principalmente formada por óxidos de hierro. Mora et al. (1994) mostraron que cuando el  $AlSiFe$  es recubierto con 12 % de óxidos de hierro, el valor del IEP (8.6, Tabla 2) no cambió, entonces, a través del IEP demostraron que la superficie del AlSi fue

completamente recubierta con óxidos de hierro en una primera etapa y posteriormente, este óxido continuó depositándose sobre el anterior desarrollándose un segundo recubrimiento con las mismas características.

Por otra parte, el valor de IEP (8.5) >> IEP (4.5) del AlSi, sugieren que la carga de los sitios de la superficie externa corresponde a sitios FeOH. Por lo tanto, el recubrimiento del AlSiFe es homogéneo, mientras que la superficie interna permanece heterogénea (Mora et al, 1994).

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas de compuestos alofánicos, aluminosilicato (AlSi) y aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).

| Sólido                 | Razón Molar<br>SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | SiO <sub>2</sub><br>%              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | SSA <sup>a</sup><br>[m <sup>2</sup> /g] |
|------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| AlSi                   | 2.4   | -                                   | 29 <sup>b</sup><br>34 <sup>c</sup>  | 71 <sup>b</sup><br>66 <sup>c</sup> | -                                   | 674                                     |
| AlSiFe                 | 2.2   | 6.6                                 | 32 <sup>b</sup>                     | 67 <sup>b</sup>                    | 1.5 <sup>b</sup>                    | 341                                     |
| Alofán <sup>d</sup>    | 1.3-2.3   | 1.2-3.4                             | -                                   | -                                  | -                                   | 310-672                                 |
| Alofán-Fe <sup>d</sup> | 1.3-1.7   | 11.4-16.0                           | -                                   | -                                  | -                                   | 319-394                                 |

**a** Area Superficial Específica (“Specific Surface Area”; SSA); **b** Composición total de la muestra; **c** Composición superficial del AlSi, determinada usando valores de IEPs experimentales; Parffit, 1990.



**Tabla 3.** Valores de puntos de carga cero de diferentes superficies.

| Sólido   | PZSE <sup>a</sup>    | IEP <sup>a</sup>       | ZPC <sup>c</sup> |
|--|----------------------|------------------------|------------------|
| AlSi   | 6.23 <sup>b</sup>    | 4.5 <sup>b</sup>       | 4.1 <sup>b</sup> |
| AlSiFe   | 4.49 <sup>b</sup>    | 8.5 <sup>b</sup>       | 4.4 <sup>b</sup> |
| AlSiFe-II (12 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                               | 5.2 <sup>c</sup>     | 8.6 <sup>c</sup>       | 3.9 <sup>c</sup> |
| Alofán   | -                    | 4.8 - 4.9 <sup>f</sup> | -                |
| Alofán-Fe  | -                    | 8.6 - 9.5 <sup>f</sup> | -                |
| Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                           | 8.5 <sup>d</sup>     | 8.3 - 9.4 <sup>g</sup> | -                |
| Ferridrita (FeO(OH))   | 7.9 <sup>e</sup>     | -                      | -                |
| Goetita ( $\alpha$ -FeOOH)   | 7.3 <sup>d</sup>     | 6.4 - 8.7 <sup>g</sup> | -                |
| Caolinita (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ) | 4.5-5.0 <sup>d</sup> | -                      | -                |
| Cuarzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )  | 2.9 <sup>d</sup>     | 1.5 - 3.5 <sup>g</sup> | -                |

<sup>a</sup> Valores experimentales; <sup>b</sup> Jara et al. (2005); <sup>c</sup> Mora (1992); <sup>d</sup> Sposito (1984); <sup>e</sup> Escudéy et al. (1987); <sup>f</sup> Parfitt (1990); <sup>g</sup> Promedios de IEPs usando (Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>) Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, como electrolitos indiferentes, Kinniburgh y Jackson (1981).

### 4.3. Modelos de complejación superficial

El PZSE fue también caracterizado para entender los procesos fisicoquímicos y mineralógicos que controlan la dispersión de la arcilla y las propiedades coloidales de las suspensiones resultantes. El PZSE del AlSi fue 6.23. Al comparar el PZSE de ambos aluminosilicatos se observó que el valor de PZSE del AlSiFe ( $PZSE_{AlSiFe}$  4.49) se desplazó hacia valores de pH más bajos. Si se comparan estos valores con otros reportados en la literatura (Tabla 3), es posible observar que el PZSE de óxidos-Al (8.5) > óxidos-Fe (7.9) > AlSi (6.2) > AlSiFe (4.8) > óxidos-Si (2.9) (Sposito, 1984). La disminución del PZSE puede ser explicada por los diferentes tipos de grupos hidroxilos en la superficie de éstos. Estos tipos de grupos tienen diferentes reactividades, dependiendo de la esfera de coordinación del metal enlazado al átomo de oxígeno superficial en los grupos FeOH, AlOH y SiOH (Davis y Kent, 1990).

Como ha sido previamente discutido, la reactividad de la superficie es modificada por el desplazamiento de la densidad electrónica del metal en la capa externa. Entonces, cuando los átomos de Fe están enlazados con Si-O de la capa interna, la acidez de los sitios activos aumenta (Mora et al., 1994). Por lo tanto, la superficie es más negativa con el incremento del pH (Figura 8).

Por otro lado, como consecuencia del crecimiento tridimensional de precipitados de óxidos de hierro, que contribuyen con sitios superficiales de FeOH, la superficie muestra un comportamiento típico de óxidos puros de hierro. Esto significa que la superficie es más negativa a un mismo valor de pH, comparada con el AlSi.

El ZPC medido por movilidad electroforética (IEP) permite describir la superficie externa de los óxidos (correspondiente al plano de corte de la EDL, Figura 1) (Gil-Llambías y Escudey-Castro, 1982), mientras que el ZPC determinado por la titulación potenciométrica (PZSE) considera los sitios internos y externos de la superficie. Por lo tanto, IEP y PZSE solo son coincidentes cuando el sólido es un óxido puro. Entonces, si son comparadas superficies heterogéneas, ambos mostrarán un comportamiento superficial diferente.

Una representación química de la superficie, basada en evidencia experimentales, fue realizada usando modelos de Complejación superficial (SCM). Los SCM, como previamente han sido descritos, utilizados para describir las propiedades de carga de los aluminosilicatos fueron el Modelo de la Capacitancia Constante (CCM), previamente reportado por Mora (1992) a fuerza iónica 0.1M y el Modelo de la Triple Capa (TLM). Los parámetros constantes considerados en ambos modelos fueron: i) la densidad de sitios superficiales y ii) la capacitancia interna ( $c_1$ ) (Tablas 4-5).

Los valores de las constantes de acidez intrínsecas obtenidas con el CCM usando el programa FITEQL 3.2 mostraron diferencias en la carga superficial de ambos aluminosilicatos (AlSi y AlSiFe; Tabla 6). La presencia de óxidos de hierro sobre la superficie del AlSi indujo un aumento en la acidez superficial, provocando cambios en las magnitudes de las constantes, expresadas como  $pK_a^{int}$ .

**Tabla 4.** Propiedades de la suspensión y el sólido utilizados en el Modelo de la Capacitancia Constante (CCM).

| Parámetro  | Valor |        |
|--|-------|--------|
|  | AlSi  | AlSiFe |
| Area superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | 674   | 341    |
| Densidad de sitios ( $\text{sitios nm}^{-1}$ )             | 0.98  | 3.00   |
| Capacitancia interna ( $\text{F m}^{-2}$ ) <sup>a</sup>    | 2.0   | 3.0    |
| Concentración de la suspensión ( $\text{g L}^{-1}$ )       | 3.0   | 3.0    |

a parámetro ajustable.

**Tabla 5.** Propiedades de la suspensión y el sólido utilizados en el Modelo de la Triple Capa (TLM).

| Parámetro  | Valor |        |
|--|-------|--------|
|  | AlSi  | AlSiFe |
| Area superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | 674   | 341    |
| Densidad de sitios ( $\text{sitios nm}^{-1}$ )             | 0.98  | 3.00   |
| Capacitancia interna ( $\text{F m}^{-2}$ ) <sup>a</sup>    | 2.2   | 3.1    |
| Capacitancia externa ( $\text{F m}^{-2}$ )                 | 0.2   | 0.2    |
| Concentración de la suspensión ( $\text{g L}^{-1}$ )       | 3.0   | 3.0    |

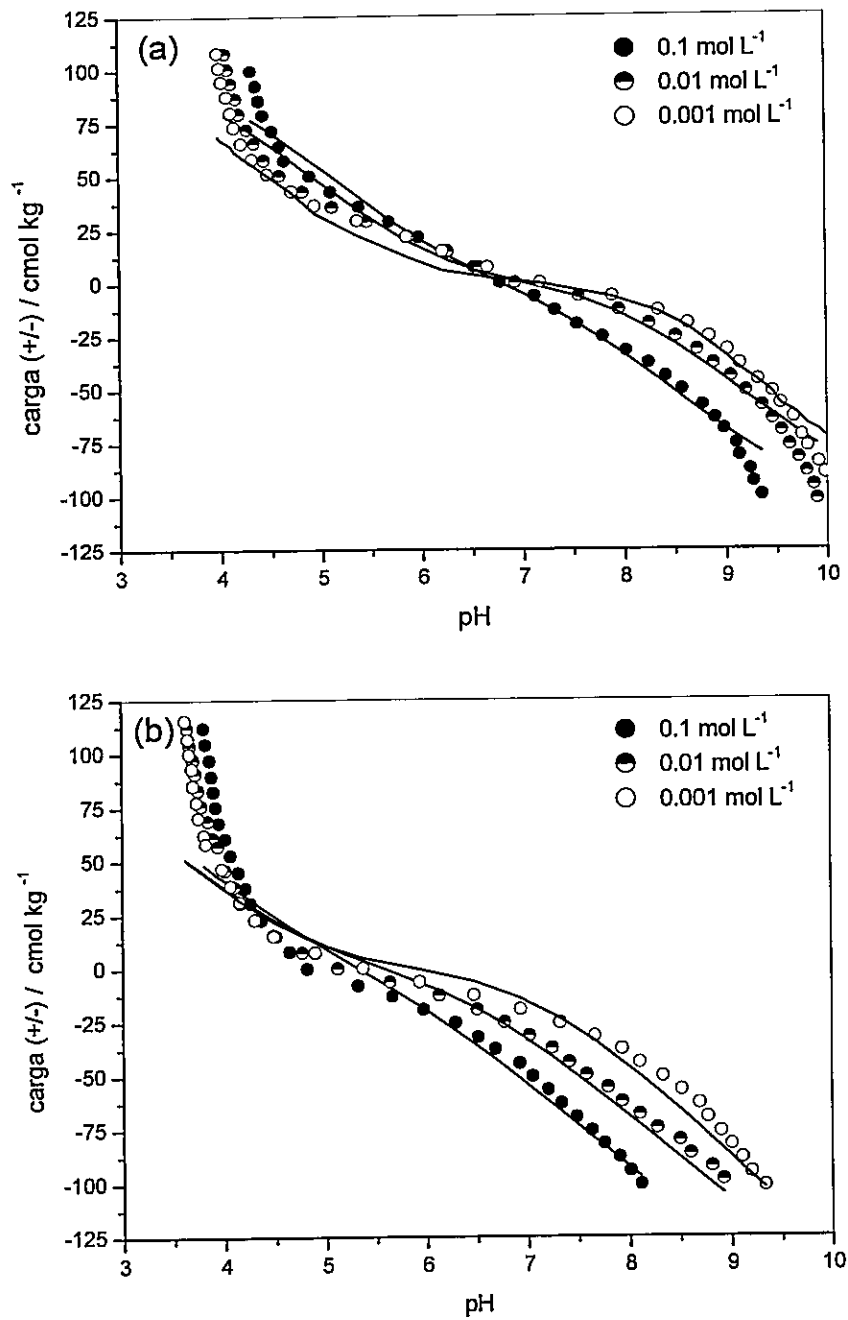
a parámetro ajustable

El CCM fue usado para ajustar los valores de las constantes de acidez a partir de las titulaciones potenciométricas a cada fuerza iónica ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl) mostradas en la Tabla 6, considerando que éste modelo es aplicable en teoría sólo a sistemas con fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> (Sposito, 1984). Sin embargo, Hayes et al. (1991), reevaluando el Modelo, reportaron que éste puede ser empleado a fuerzas iónicas menores de  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>. Cada una de las curvas de titulación potenciométrica fue evaluada separadamente, ya que los valores de  $pK_{a_1}^{int}$  y  $pK_{a_2}^{int}$  son válidos sólo para una determinada fuerza iónica (Davis et al., 1978; Lützenkirchen, 1999). Además, el programa no fue capaz de ajustarlas simultáneamente (Figura 9).

**Tabla 6.** Valores de las constantes de acidez usando el Modelo de la Capacitancia Constante en función de la fuerza iónica.

|                         | I<br>[mol L <sup>-1</sup> ] | $pK_{a_1}^{int}$ | $pK_{a_2}^{int}$ | SOS/DF | c<br>[F m <sup>-2</sup> ] |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|--------|---------------------------|
| AlSi                    | $10^{-1}$                   | 5.65             | 7.92             | 94     | 2.0                       |
| Ns = 0.98               | $10^{-2}$                   | 5.45             | 8.59             | 155    | 2.0                       |
| sitios nm <sup>-2</sup> | $10^{-3}$                   | 5.15             | 8.62             | 927    | 3.0                       |
| AlSiFe                  | $10^{-1}$                   | 4.15             | 6.50             | 560    | 3.0                       |
| Ns = 3.00               | $10^{-2}$                   | 4.03             | 7.12             | 457    | 3.0                       |
| sitios nm <sup>-2</sup> | $10^{-3}$                   | 3.61             | 8.14             | 514    | 3.0                       |

Los resultados en la Tabla 6 muestran que al cambiar la fuerza iónica del sistema en suspensión, hay una pequeña variación en los valores de  $pK_{a_1}^{int}$  y  $pK_{a_2}^{int}$ . Los valores de capacitancia (c) son considerados constantes a todas las fuerzas iónicas, asumiendo el carácter condicional del CCM con respecto a la fuerza iónica que no consideran al electrolito indiferente (Lützenkirchen, 1999). Cuando la fuerza iónica aumenta la afinidad de los  $H^+$  por la superficie aumenta disminuyendo la acidez superficial. Por el contrario, cuando la fuerza iónica disminuye, la afinidad por los  $H^+$  disminuye y la afinidad por iones  $OH^-$  aumenta, correspondiendo a un incremento en el valor de  $pK_{a_2}^{int}$  (Hingston et al., 1972; Bowden et al., 1977).



**Figura 9.** Curvas de titulaciones potenciométricas de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), ajustadas con el Modelo de la Capacitancia Constante (CCM).

De acuerdo con Barrow (1999), se espera un aumento en el valor de  $pK_{al}^{int}$  debido a que el incremento de la fuerza iónica produce una disminución en el potencial de adsorción superficial. En este modelo, el balance de contraiones es localizado fuera de la capa de Helmholtz o la capa difusa (Hingston et al., 1972). Por lo tanto, si la superficie está negativamente cargada, ésta se vuelve menos negativa y viceversa. Para AlSi, el valor de  $pK_{al}^{int}$  (5.65) obtenido es menor que el PZSE (6.23), lo que implica que el incremento de la fuerza iónica provoca que la superficie se vuelva menos positiva, favoreciendo la adsorción de protones y desplazando los valores de  $pK_{al}^{int}$  hacia valores de pH más altos.

Si se comparan los valores obtenidos de las constantes de acidez intrínsecas de los aluminosilicatos con valores de constantes de óxidos puros usando el CCM (Tabla 7), es posible observar las diferencias entre las superficies de Al-óxidos, Fe-óxidos, Si-óxidos, AlSi y AlSiFe. Estas diferencias resultan de: i) la acidez del metal que constituye el sitio superficial (SiOH, AlOH y/o FeOH): los óxidos puros tienen los mismos grupos internos y externos, mientras que los aluminosilicatos sintéticos no presentan la misma reactividad en los sitios internos y externos. ii) El ajuste de las constantes de acidez intrínsecas: estos valores son dependientes de la capacitancia y la densidad de sitios superficiales. iii) La presencia de Si en los aluminosilicatos sintéticos: los sitios superficiales SiOH causan la disminución en los valores de  $pKa_1^{int}$  y  $pKa_2^{int}$ . Este cambio es atribuido al hecho de que el átomo de Si es más ácido que los átomos de Al y



Fe (razón carga/radio Si = 0.154, Al = 0.053 y Fe = 0.037), por lo tanto, la reactividad de los átomo de Fe y Al es modificada cuando se forman los enlaces Si-O-Fe o Si-O-Al.

Al comparar ambos aluminosilicatos a fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , el recubrimiento de óxidos de hierro sobre la superficie del AlSi, provoca que los valores de  $pK_s^{\text{int}}$  sean más ácidos ( $pK_{al}^{\text{int}} = 4.15$ ,  $pKa_2^{\text{int}} = 6.50$ ) que los  $pK_s^{\text{int}}$  del AlSi ( $pK_{al}^{\text{int}} = 5.65$ ,  $pKa_2^{\text{int}} = 7.92$ ). La diferencia entre los valores de  $pK_s^{\text{int}}$  es principalmente atribuida a la modificación de la reactividad de los sitios superficiales por la presencia de silicio (Si-O-Al y Si-O-Fe) en la capa interna. La razón mas importante en el incremento de la acidez de AlSiFe es la diferencia de acidez de los grupos FeOH externos y FeOH presentes en la interfase AlSi/óxido-Fe, debido a la reacción química que ocurre durante la formación, en las primeras etapas, de óxidos de Fe sobre la superficie del AlSi cuando grupo  $\text{SiOH}_{(s)}$  reacciona con las especies  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  en solución. La formación de enlaces Si-O-Fe modifica la reactividad del átomo de oxígeno de las moléculas de agua que son coordinadas por adsorción química a los átomos de hierro (Hingston et al., 1972; Mora, 1992).

**Tabla 7.** Valores de las constantes de acidez usando el Modelo de la Capacitancia Constante y el Modelo de la Triple Capa.

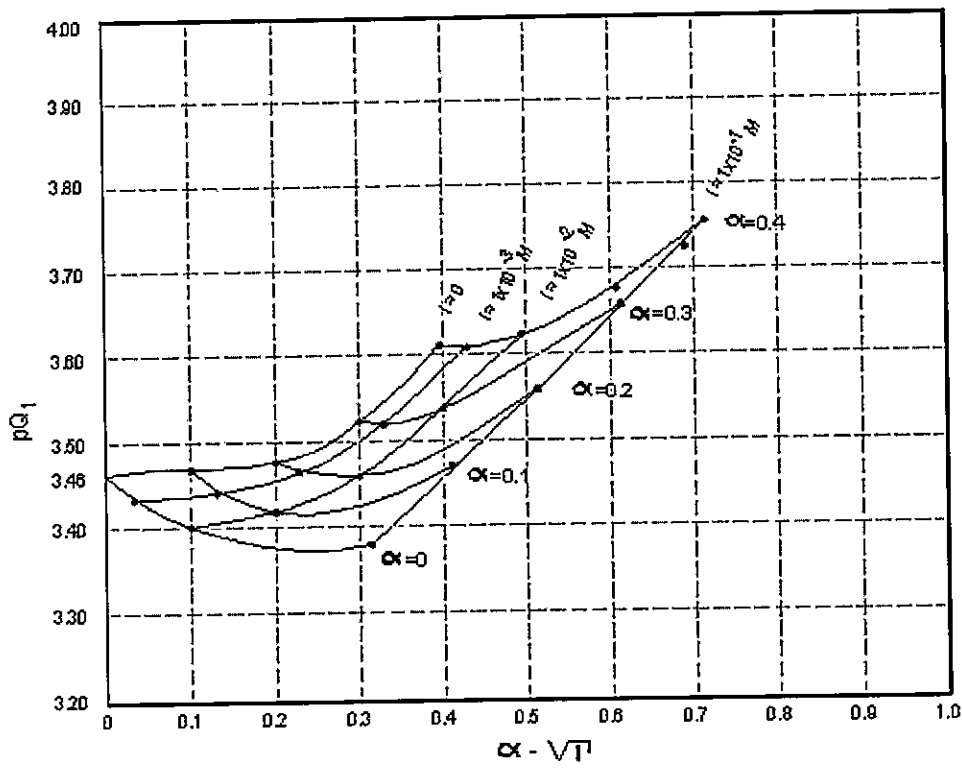
| Sólido                                     | $pK_{a_1}^{int}$ | $pK_{a_2}^{int}$ | $pK_{a_{X^-}}$ | $pK_{a_{M^+}}$ | Capacitancia<br>[F/m <sup>2</sup> ] |
|--|------------------|------------------|----------------|----------------|-------------------------------------|
| <b>Modelo de la Capacitancia Constante</b> |                  |                  |                |                |                                     |
| AlOOH <sup>a</sup>                         | 7.38             | 9.09             | -              | -              | 1.06                                |
| $\alpha$ -FeOOH <sup>b</sup>               | 7.31             | 8.80             | -              | -              | 1.06                                |
| FeOOH <sup>c</sup>                         | 6.7              | 9.6              | -              | -              | 3.2                                 |
| AlSi <sup>d</sup>                          | 5.65             | 7.92             | -              | -              | 1.06                                |
| AlSiFe <sup>d</sup>                        | 4.15             | 6.50             | -              | -              | 2.0                                 |
| <b>Modelo de la Triple Capa</b>            |                  |                  |                |                |                                     |
| SiO <sub>2</sub> <sup>f</sup>              | 2.0              | 7.2              | -              | 6.7            | $c_1 = 1.4, c_2 = 0.2$              |
| AlOOH <sup>a</sup>                         | 5.0              | 11.2             | 7.5            | 8.6            | $c_1 = 1.2, c_2 = 0.2$              |
| $\alpha$ -FeOOH <sup>b</sup>               | 4.3              | 9.8              | 5.4            | 9.3            | $c_1 = 1.2, c_2 = 0.2$              |
| FeOOH <sup>c</sup>                         | 4.8              | 10.8             | 8.6            | 7.7            | $c_1 = 1.5, c_2 = 0.2$              |
| AlSi <sup>d</sup>                          | 6.02             | 8.13             | 6.77           | 6.98           | $c_1 = 1.2, c_2 = 0.2$              |
| AlSiFe <sup>d</sup>                        | 3.46             | 7.16             | 5.12           | 5.58           | $c_1 = 3.0, c_2 = 0.2$              |

<sup>a</sup> Promedios de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> como electrolito indiferentes (Sprycha, 1989a-1989b); <sup>b</sup> Promedios de goetita, NaCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> como electrolito indiferente (Zhang y Sparks, 1990); <sup>c</sup> Óxidos de hierro amorfos, KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> como electrolito indiferente (Escudey et al., 1987); <sup>d</sup> Aluminosilicatos sintéticos, KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> como electrolito indiferente (Jara et al., 2005); <sup>f</sup> NaCl  $7 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> como electrolito indiferente (Phan et al., 2004).

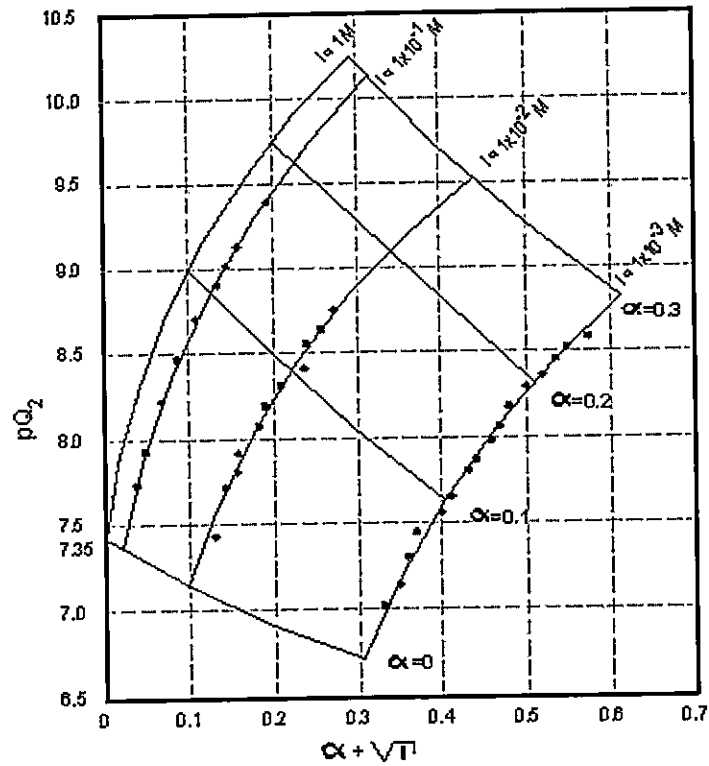
El CCM contiene un número limitado de variables, lo que resulta un modelo simple que nos permite dar una interpretación simple de la reactividad superficial. Sin embargo, este modelo es restringido al describir la adsorción iónica y sólo permite la formación de complejos de esfera interna. Por esta razón, para describir la adsorción iónica por la formación de complejos de esfera externa de la superficie con electrolito indiferente, es necesario el uso del Modelo de la Triple Capa, donde, además, el número de parámetros ajustables es mayor (Hayes et al., 1991; Goldberg, 1992).

Los valores de las constantes de acidez obtenidas por el CCM fueron usadas como valores de entrada en el programa FITEQL 3.2 para estimar las constantes de acidez y complejación a través del TLM para ambos aluminosilicatos (AlSi y AlSiFe). Para AlSiFe, las constantes de acidez fueron obtenidas usando el método de la doble extrapolación (James et al., 1978) (Figuras 10-11), dado que el programa FITEQL 3.2 mostró la incapacidad de discriminar entre los valores de la constante de protonación y disociación, resultando valores que no son químicamente posibles ( $pK_{a1}^{int} > pK_{a2}^{int}$ ).

Posteriormente, en el programa FITEQL 3.2 se ajustaron sólo los valores de las  $pK_c^{int}$  y la capacitancia interna, manteniendo los valores de  $pK_a^{int}$  constantes considerando el mínimo valor del parámetro de sumatoria de mínimos cuadrados sobre los grados de libertad (SOS/DF) (Tabla 8; Figura 12b).



**Figura 10.** Evaluación de la constante de acidez superficial ( $pK_{a1}^{int}$ ) del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) usando el método de la doble extrapolación del Modelo de la Triple Capa ( $\alpha = 0$  y  $I = 0$ ).



**Figura 11.** Evaluación de la constante de acidez superficial ( $pK_{a2}^{int}$ ) del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) usando el método de la doble extrapolación del Modelo de la Triple Capa ( $\alpha = 0$ ,  $\sigma = 0$  y  $\varphi_{\beta} = 0$ ).

**Tabla 8.** Ajuste de los valores de las constantes de complejación y capacitancia para el Modelo de la Triple Capa de aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl.

| Capacitancia<br>[F m <sup>-2</sup> ] | $pK_{K^+}$       | $pK_{Cl^-}$ | SOS/DF |
|--------------------------------------|------------------|-------------|--------|
| < 1.0                                | Sin convergencia |             |        |
| 1.5                                  | 3.66             | 6.95        | 318.8  |
| 2.0                                  | 5.11             | 5.51        | 318.0  |
| 2.5                                  | 5.39             | 5.25        | 309.0  |
| 3.0                                  | 5.56             | 5.13        | 305.0  |
| 3.1                                  | 5.58             | 5.09        | 304.97 |
| 3.2                                  | 5.61             | 5.11        | 305.1  |
| 3.4                                  | 5.65             | 5.06        | 306.0  |
| 3.8                                  | 5.73             | 5.01        | 309.9  |
| 4.0                                  | 5.76             | 4.99        | 312.6  |
| 4.5                                  | 5.83             | 4.94        | 321.1  |
| 5.0                                  | 5.88             | 4.91        | 330.9  |
| 6.0                                  | 5.97             | 4.86        | 352.1  |
| 8.0                                  | 6.07             | 4.80        | 392.0  |
| 10.0                                 | 6.14             | 4.76        | 425.0  |

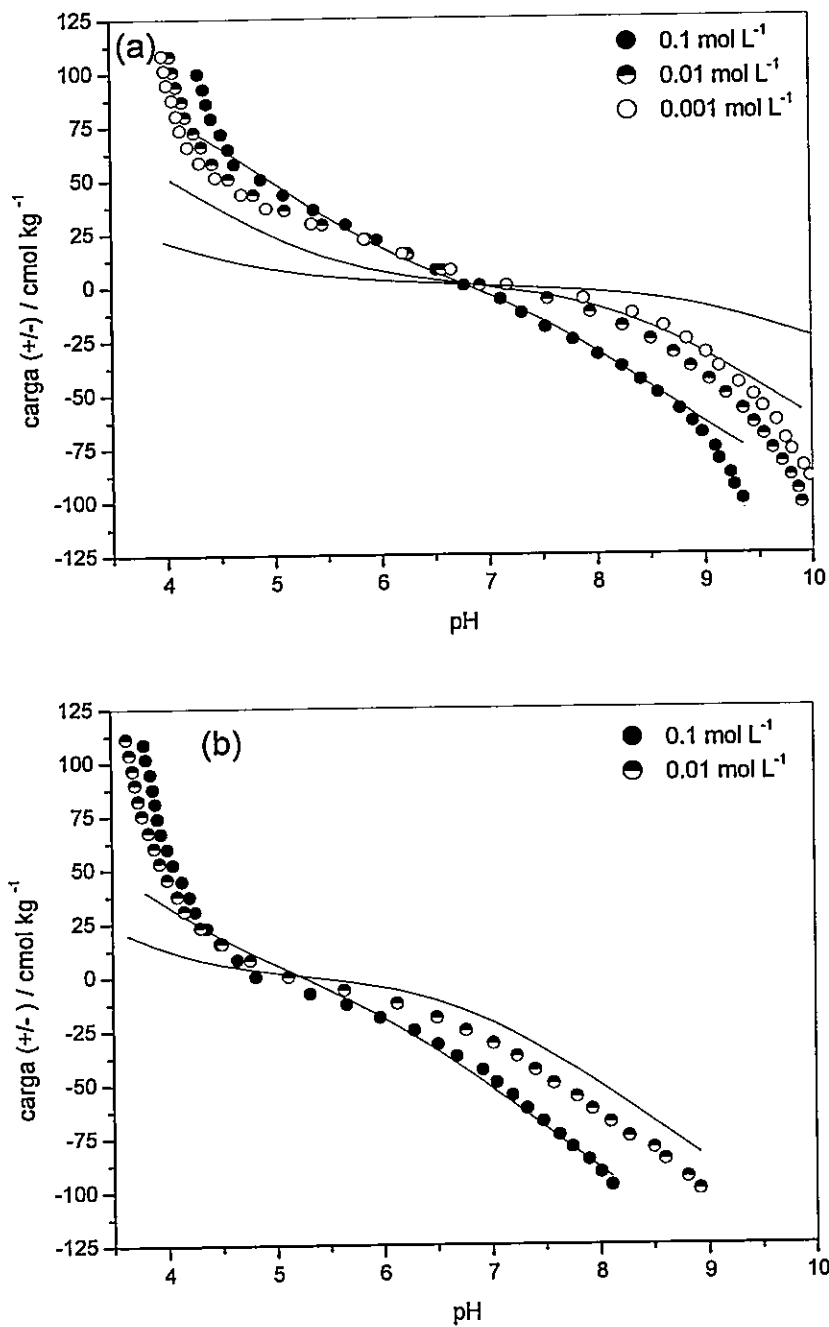
Si se comparan ambas constantes de complejación (Tabla 9) a fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , se observa que éstas tienen valores muy cercanos ( $pK_{Cl^-}^{int} = 5.11$  y  $pK_{K^+}^{int} = 5.18$ ). Con iguales valores de  $pKa_s^{int}$  a menor fuerza iónica,  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , los valores de  $pK_c^{int}$  fueron muy similares a los anteriores ( $pK_{Cl^-}^{int} = 5.91$  y  $pK_{K^+}^{int} = 5.17$ ). Por lo tanto,  $pK_c^{int}$  fueron relativamente constantes en el rango de fuerza iónica entre  $10^{-1}$  y  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Las reacciones de la superficie con el electrolito indiferente son carga-balanceadas a cada lado de de la doble capa eléctrica/solución. Entonces, términos de igual magnitud ( $pK_{Cl^-}^{int} \approx pK_{K^+}^{int}$ ), determinadas por igual concentración de contraiones ( $Cl^-$  y  $K^+$ ) en la solución, asegura el balance de masa en la interfase en el lado de la solución (Guerin y Seaman, 2002).

Contrariamente a la determinación de las constantes de acidez y complejación superficial del AlSiFe, fue posible ajustar los valores de las constantes de acidez para la superficie AlSi, utilizando únicamente el programa FITEQL 3.2 (Figura 12a). Cuando la fuerza iónica disminuye, sólo se observó una leve variación de los valores de  $pKa_1^{int}$  y  $pKa_2^{int}$ . Sin embargo,  $pK_{Cl^-}^{int}$  disminuyó, mientras que  $pK_{K^+}^{int}$  aumentó (Tabla 10). Entonces, si la fuerza iónica disminuye los valores positivos de la superficie cargada se vuelven menos positivos y los valores negativos se vuelven menos negativos, por lo tanto, los iones del electrolito indiferentes son dispersados cerca de la superficie (Barrow, 1999). Entonces, la distancia entre el plano-o y el plano-d aumenta.

Por el contrario, el aumento de la fuerza iónica aumenta la concentración de iones cerca de la superficie, lo cual produce cambios en el potencial eléctrico por efecto de la distribución de iones desde la superficie hasta la solución. Estos cambios aumentan la afinidad de los iones por la superficie, por lo tanto, los cambios en los valores de  $pK_{Cl^-}^{int}$  y  $pK_{K^+}^{int}$  son esperados (Barrow, 1999).

De acuerdo con estudios de Guerin y Seaman (2002) a baja fuerza iónica la distribución de iones en la doble capa eléctrica fue entre el plano-o y la solución. Por lo tanto, fue necesario introducir un factor de corrección derivado de la teoría de la doble capa eléctrica para considerar los efectos de la carga superficial. Los resultados obtenidos mostraron una mejor aproximación de la distribución de carga, y por lo tanto, a bajas fuerza iónicas los valores de  $pK_c^{int}$  podrían ser sobreestimados con respecto a la fuerza iónica  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .





**Figura 12.** Curvas de titulaciones potenciométricas de: (a) aluminosilicato (AlSi) y (b) aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), ajustados con el Modelo de la Triple Capa, usando los valores de las constantes de acidez obtenidas por el método de la doble extrapolación a fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl.

**Tabla 9.** Valores de las constantes de acidez y de complejación superficial usando el Modelo de la Triple Capa en función de la fuerza iónica del aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe).

| I                      | $pK_{a_1}^{int}$  | $pK_{a_2}^{int}$  | $pK_{a_{Cl^-}}$     | $pK_{a_{K^+}}$    | SOS/DF | $c_1$                |
|------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|--------|----------------------|
| [mol L <sup>-1</sup> ] |                   |                   |                     |                   |        | [F m <sup>-2</sup> ] |
| 10 <sup>-1</sup>       | 3.46 <sup>a</sup> | 7.16 <sup>a</sup> | 5.11 <sup>b</sup>   | 5.58 <sup>b</sup> | 305    | 3.1                  |
| 10 <sup>-2</sup>       | 3.46 <sup>a</sup> | 7.16 <sup>a</sup> | 5.91 <sup>b</sup>   | 5.17 <sup>b</sup> | 222    | 3.4                  |
| 10 <sup>-3</sup>       | 3.46 <sup>a</sup> | 7.16 <sup>a</sup> | no hay convergencia |                   |        |                      |

a Valores obtenidos por método gráfico de doble extrapolación; b Valores obtenidos del ajuste con FITEQL3.2

**Tabla 10.** Valores de las constantes de acidez y de complejación superficial usando el Modelo de la Triple Capa en función de la fuerza iónica del aluminosilicato (AlSi).

|                         | I                      | $pK_{a_1}^{int}$ | $pK_{a_2}^{int}$ | $pK_{Cl^-}$ | $pK_{K^+}$ | SOS/DF |
|-------------------------|------------------------|------------------|------------------|-------------|------------|--------|
|                         | [mol L <sup>-1</sup> ] |                  |                  |             |            |        |
| AlSi                    | 10 <sup>-1</sup>       | 6.02             | 8.13             | 6.77        | 6.98       | 81.7   |
| Ns = 0.98               | 10 <sup>-2</sup>       | 6.26             | 8.11             | 7.52        | 6.61       | 144.7  |
| sitios nm <sup>-2</sup> | 10 <sup>-3</sup>       | 6.78             | 8.05             | 9.05        | 5.38       | 1153   |

Los resultados obtenidos de AlSi y AlSiFe por el TLM fueron coincidentes con los resultados usando el CCM. Sin embargo, ambos modelos sólo mostraron una buena descripción de la superficie en el rango de pH entre 4.5 y 8.5. A valores de pH bajo 4.5 y

sobre 8.5, los parámetros determinados no describieron los sistemas estudiados, principalmente debido a la disolución de los componentes minerales a valores extremos de pH (Mora, 1992).

Por otro lado, los parámetros obtenidos usando el CCM ( $pKa_1^{int}$ ,  $pKa_2^{int}$  y capacitancia) y el TLM ( $pKa_1^{int}$ ,  $pKa_2^{int}$ ,  $pK_{Cl^-}^{int}$ ,  $pK_{K^+}^{int}$  y capacitancia) mostraron diferencias en las superficies de los aluminosilicatos sintéticos con respecto a óxidos puros, como óxidos-Al (Sprycha, 1989a, 1989b), óxidos-Fe (Escudey et al., 1987; Zhang y Sparks, 1990a) y óxidos-Si (Phan et al., 2004), dado que éstos últimos presentan superficies heterogéneas (Tabla 7).

Las constantes de acidez obtenidas usando el CCM ( $pKa_1^{int} = 5.65$  y  $pKa_2^{int} = 7.92$ , para AlSi;  $pKa_1^{int} = 4.15$  y  $pKa_2^{int} = 6.50$ , para AlSiFe) y TLM no presentan importantes diferencias ( $pKa_1^{int} = 6.02$  y  $pKa_2^{int} = 8.13$ , para AlSi;  $pKa_1^{int} = 3.46$  y  $pKa_2^{int} = 7.16$ , para AlSiFe). Sin embargo, el TLM describe el comportamiento del electrolito indiferente mientras que el CCM no considera la asimetría de la distribución de carga entre la superficie y la solución. Por lo tanto, las constantes de acidez y complejación superficial determinadas por el TLM son valores que se aproximan mejor a sistemas reales y, entonces, dan una mejor descripción de la superficie.

## 5. ADSORCIÓN DE SULFATO SOBRE ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON OXIDOS DE HIERRO

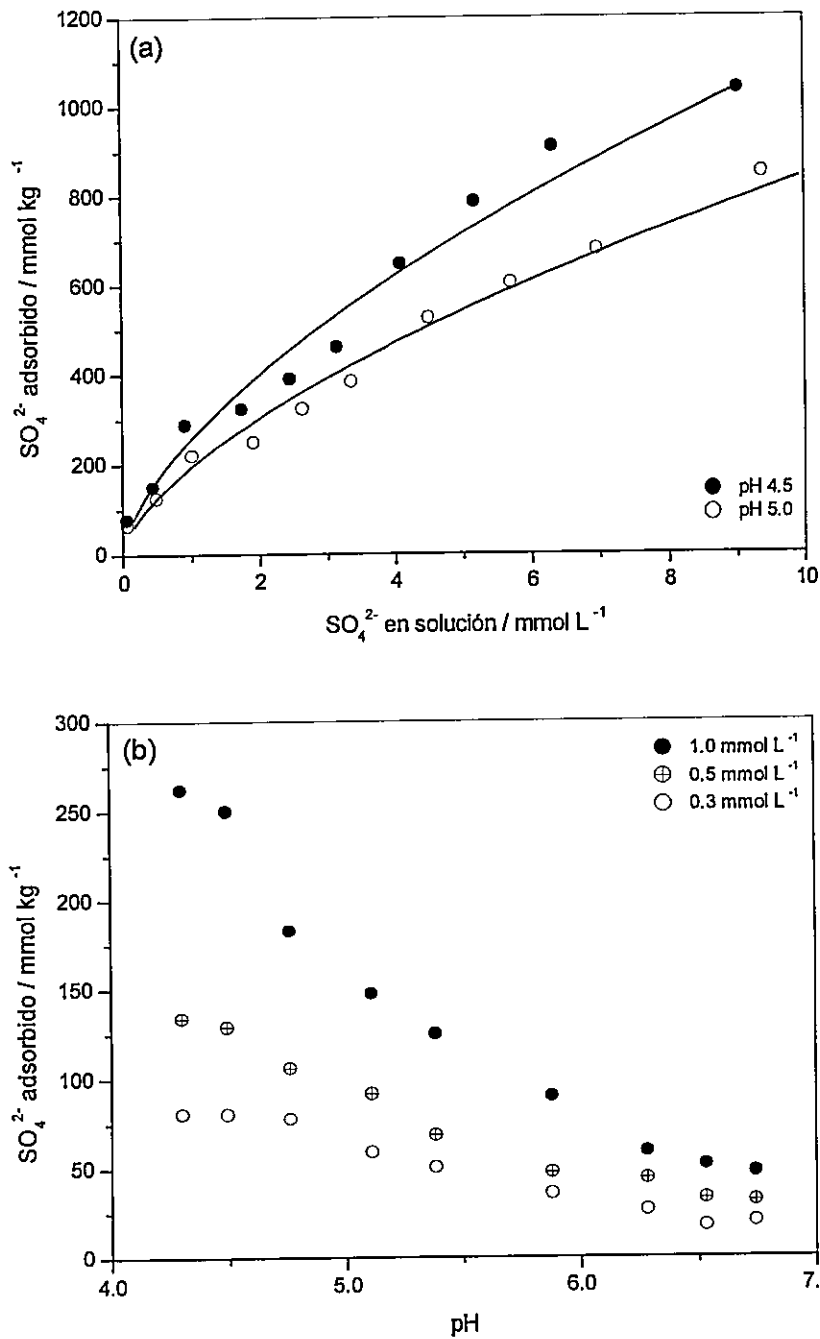
### 5.1. Isotermas de adsorción

#### 5.1.1. Efecto del pH sobre la adsorción de sulfato

Las isotermas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figura 13a) muestran que al incrementar el pH, la capacidad de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre la superficie disminuye. El comportamiento de la adsorción fue adecuadamente descrito por el modelo empírico de Freundlich (Barrow, 1978). El parámetro  $K$  disminuye con el incremento en el pH, mientras que el parámetro  $\beta$ , relacionado con la energía de enlace entre el anión y la superficie, se mantiene constante (Tabla 11).

**Tabla 11.** Valores de los parámetros del Modelo de Freundlich para describir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 4.5 y 5.0, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y  $25^\circ\text{C}$ .

| pH  | $K$ | $\beta$ | $R^2$ |
|-----|-----|---------|-------|
| 4.5 | 258 | 0.63    | 0.972 |
| 5.0 | 195 | 0.63    | 0.978 |



**Figura 13.** Isothermas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes pH, fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl y 25 °C. (a) Los datos experimentales fueron ajustados con el Modelo matemático de Freundlich a pH 4.5 ( $K = 258$ ;  $\beta = 0.63$ ) y pH 5.0 ( $K = 195$ ;  $\beta = 0.63$ ). (b)  $[\text{SO}_4^{2-}]$  inicial: 0.3, 0.5 y 1.0 mmol L<sup>-1</sup>.

Con el incremento del pH de 4.5 a 5.0, la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye alrededor del 25 % (Tabla 11). Este valor está en acuerdo con los resultados obtenidos por Mora et al. (2005), donde la disminución de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en Andisoles, alcanza valores entre el 25 y 30 % en este rango de pH. Por otro lado, dependiendo de la concentración inicial la disminución de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  es variable (Figura 13). Pigna y Violante (2003), en estudios sobre Andisoles, observaron que la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuyó entre el 40 y 50 % desde pH 4.5 a 5.5 a concentración inicial de  $7 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Además, en la Figura 13b se observa que con el incremento de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ , la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbida aumenta a un mismo valor de pH. Sin embargo, la relación  $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{sol}}/(\text{SO}_4^{2-})_{\text{ads}}$  a valores de pH más alto disminuye, por ejemplo a pH 6.7  $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{sol}}/(\text{SO}_4^{2-})_{\text{ads}}$  cambia desde 14.3, 3.8 a 0.9 con el aumento de la concentración inicial desde 0.3, 0.5 a  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. Esto implica que la interacción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con la superficie es mayor cuando la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  inicial disminuye, y que, por lo tanto, la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  está estrechamente ligada a la relación entre la  $[\text{SO}_4^{2-}]/g \cdot \text{adsorbente}$ .

Independiente de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ , en todo el rango de pH estudiado la distribución de sitios superficiales (Tabla 12) muestra que la cantidad de sitios neutros es muy superior a la cantidad de sitios positivos y negativos. Asumiendo que la interacción de  $\text{SO}_4^{2-}$  es a través de interacciones electrostáticas, la adsorción del anion es en principio con los sitios positivos. Sin embargo, en todo el rango de pH

estudiado, la cantidad de sitios positivos es inferior a la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido, lo que implica que  $\text{SO}_4^{2-}$  también se adsorbe sobre sitios neutros. El incremento de sitios negativos hacia valores más altos de pH y la disminución en la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  evidencia el efecto generado por la repulsión electrostática por este tipo de sitios.

**Tabla 12.** Distribución de complejos superficiales determinada usando el Modelo de la Triple Capa a diferentes valores de pH y fuerza iónica  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en KCl.

| pH  | $\text{MOH}_2^+$      | $\text{MO}^-$ | $\text{MO}^- - \text{K}^+$ | $\text{MOH}_2^+ - \text{Cl}^-$ | $\text{MOH}$ |
|-----|-----------------------|---------------|----------------------------|--------------------------------|--------------|
|     | mmol $\text{kg}^{-1}$ |               |                            |                                |              |
| 4.0 | 30                    | 14            | 13                         | 335                            | 1448         |
| 4.5 | 28                    | 18            | 25                         | 200                            | 1587         |
| 5.0 | 25                    | 22            | 57                         | 107                            | 1656         |
| 5.5 | 21                    | 25            | 200                        | 52                             | 1650         |
| 6.0 | 17                    | 29            | 222                        | 24                             | 1568         |
| 6.5 | 13                    | 32            | 347                        | 12                             | 1449         |
| 7.0 | 10                    | 33            | 481                        | 6                              | 1282         |

Por otro lado, la disminución en la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbida con el aumento del pH estaría principalmente relacionada con el mecanismo propuesto por He et al. (1996) y Zhang y Sparks (1990a) en el cual la superficie neutra es protonada previo a la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , formándose tanto complejos de esfera externa sobre los sitios protonados y complejos de esfera interna sobre los sitios neutros a pH intermedios.

La fuerte dependencia de la adsorción del  $\text{SO}_4^{2-}$  con el pH ha sido evaluada mediante estudios de adsorción sobre diferentes superficies, como goetita (Zhang y Sparks, 1990a; Persson y Lövgren, 1996; Elzinga et al., 2001; Rietra et al., 2001), kaolinita y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (He et al., 1996) y suelos (Fumoto y Sverdrup, 2001; Pigna y Violante, 2003; Martinson y Alveteg, 2004). A través de experimentos *in situ* en estado sólido utilizando espectroscopia ATR-FTIR sobre goetita (Peak et al., 1999; Elzinga et al., 2001) y óxidos de hierro (Eggleston et al., 1998; Peak et al., 1999; Wijnja y Schulthess, 2000a), se ha sugerido que a valores de pH sobre 6,  $\text{SO}_4^{2-}$  forma preferentemente complejos de esfera externa y que a valores de pH menores también se forman complejos de esfera interna.

Los resultados de experimentos de adsorción tanto *in situ* como en solución, muestran concordancia con el comportamiento observado en la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe.

Mora et al. (2005) observaron que  $\text{SO}_4^{2-}$  fue retenido fuertemente en Andisoles sobre pH 8.0 y altas concentraciones del ion aplicado ( $200 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). Los autores atribuyeron este hecho a que este anion se encuentra formando complejos de esfera interna o precipitados de hidroxisulfatos, por efecto de disolución de los minerales de arcilla. Los precipitados formados serían de hidroxisulfatos de aluminio, como alunita y basaluminalita. Estas reacciones estarían favorecidas por la formación de pares iónicos entre el  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en solución ( $\text{AlHSO}_4^{2+}$ ).



La concentración de cationes en solución determinados en las isotermas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes valores de pH (Tabla 13) indica que la disolución del material fue muy baja y no homogénea. La concentración de iones en solución es menor al 2 % de la composición porcentual del AlSiFe. En este caso, no habría formación de precipitados en solución, sin embargo, podría haber precipitación de hidroxisulfatos *in situ* sobre la superficie.

**Tabla 13.** Concentración de cationes en solución determinada a partir de las isotermas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes valores de pH.

| pH  | $\text{Si}^{4+}$   | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ |
|-----|--------------------|------------------|------------------|
|     | mg L <sup>-1</sup> |                  |                  |
| 4.5 | 6.0                | 0.9              | 0.0              |
| 5.5 | 4.9                | 0.0              | 0.0              |
| 6.5 | 2.2                | 0.0              | 0.0              |

Por otra parte, la variación del pH de la solución genera sobre la interfase cambio en las propiedades de carga de la superficie, determinadas por el PZSE (PZSE<sub>AlSiFe</sub> 4.49). La disminución en la adsorción con el incremento de pH sobre el PZSE, se atribuye principalmente al incremento de la carga negativa en la superficie (Hingston, 1981; Barrow, 1999). Este incremento de carga negativa superficial genera mayor repulsión entre el anión y la superficie con el incremento del pH, y por lo tanto, la

adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye. Por el contrario, a valores de pH bajo el PZSE, la superficie incrementa su carga positiva favoreciendo las fuerzas de atracción electrostática con el anión (Barrow, 1978, 1999) y la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  aumenta.

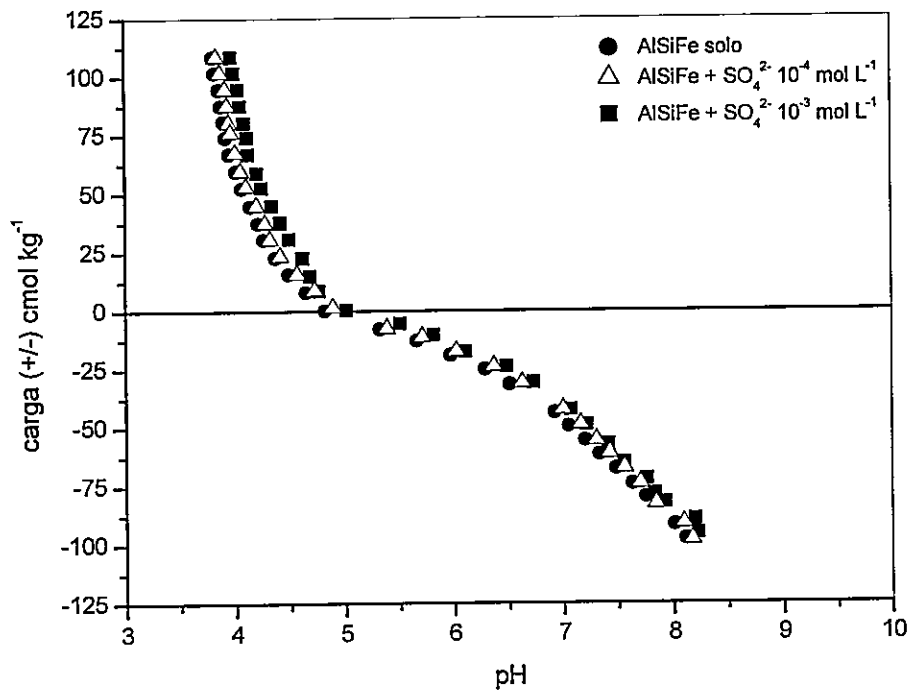
Si sólo hubiesen sido consideradas las fuerzas de atracción electrostáticas, con el incremento del pH, la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbida sobre el AlSiFe debería ser despreciable. Sin embargo, a pH 6.7 el porcentaje de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido incrementa desde 6.5, 20.7 a 52.6 % a concentraciones iniciales 0.3, 0.5 y 1.0  $\text{mmol L}^{-1}$ , respectivamente.

Las curvas de titulación potenciométrica del AlSiFe en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  a fuerza iónica constante (Figura 14) no presentan importantes desplazamientos comparadas con la curva de titulación en ausencia del anión. La presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  a concentración inicial de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , no tuvo efectos sobre la carga superficial, en cambio, a concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-} 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre el PZSE hubo disminución de la carga superficial desplazando la curva hacia valores pH más altos, lo que concuerda con los mecanismos de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  (He et al., 1996; Zhang y Sparks, 1990a) generando el incremento de carga positiva de la superficie.

A valores de pH menores que el PZSE la carga positiva incrementa, lo que induce a un consumo de  $\text{H}^+$  de la solución desplazando la curva hacia valores de pH más altos. El consumo de  $\text{H}^+$  no necesariamente significa generación de carga positiva sobre la superficie, sino que la neutralización de carga negativa (Mora, 1992). Por otro lado, sobre la superficie se liberarían iones  $\text{OH}^-$  al seno de la solución por efecto de la

adsorción específica por el mecanismo de intercambio de ligantes (Barrow, 1999).

El desplazamiento de las curvas de titulación concuerda con el causado por otros iones como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Mora, 1992) en que el desplazamiento a valores de pH intermedio es asociado a que el potencial electrostático que se genera no es lo suficientemente negativo para retener los cationes del electrolito indiferente, de tal manera que la superficie debe adsorber protones para neutralizar la carga del plano interno (Naindu et al., 1990).



**Figura 14.** Curvas de titulaciones potenciométricas de aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $[\text{SO}_4^{2-}]$  inicial:  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), fuerza iónica  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  en KCl y  $25^\circ\text{C}$ .

### *5.1.2. Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de sulfato*

La Figura 15 muestra el efecto de la fuerza iónica del medio sobre la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ . La disminución de la adsorción de aniones con el aumento de la fuerza iónica, en general, puede resultar como consecuencia de diversos procesos: i) la formación de complejos del anión con el electrolito indiferente, ii) la competencia entre los iones del electrolito indiferente con el iones por los sitios activos y iii) el más importante, el efecto que tiene la concentración del electrolito indiferente sobre la relación entre la carga superficial y el potencial superficial (Hingston, 1981).

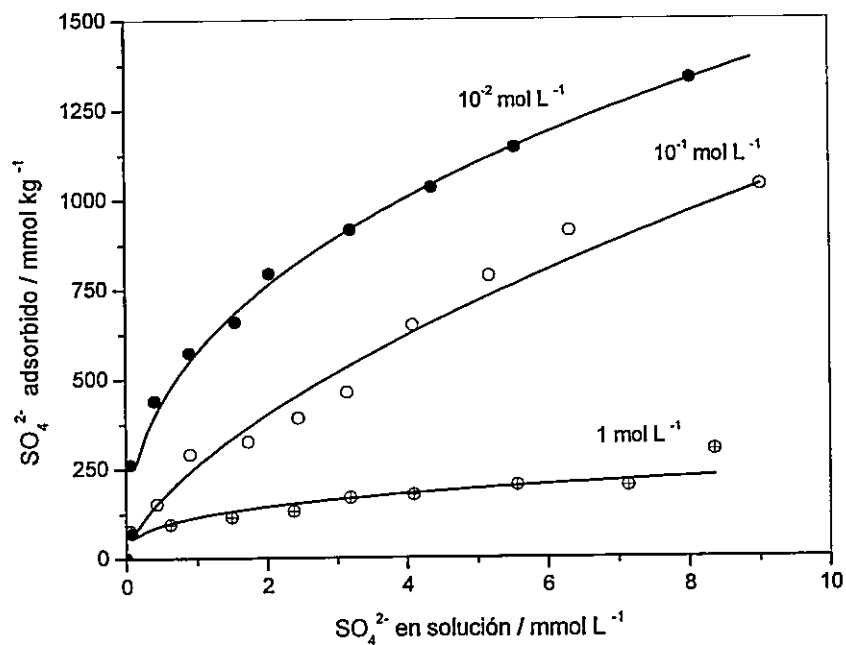
Con relación a la carga y potencial superficial, de acuerdo con el modelo de Bowden et al. (1977), aumentando la fuerza iónica de la solución aumenta la adsorción a valores de pH bajo el PZSE y disminuye la adsorción a valores de pH sobre el PZSE. La razón de esto es que el aumento de la fuerza iónica aumenta la carga positiva de la superficie bajo el PZSE, resultando una gran atracción de aniones y aumenta la carga negativa de la superficie sobre el PZSE, resultando una gran repulsión de aniones.

Por otro lado, el potencial de carga neto es inversamente proporcional con la fuerza iónica del medio, a medida que la fuerza iónica aumenta el potencial de carga es menos positivo, contribuyendo al aumento de cargas negativas superficiales y, por lo tanto, la repulsión de contraiones en la superficie (Barrow, 1999).

Los experimentos realizados en función de la fuerza iónica a pH constante, son consistentes con los mecanismos de adsorción mediante la formación de complejos de

esfera interna y externa.

La importante disminución de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  (cerca de 90 %) con el incremento de la fuerza iónica (Figura 15) es una evidencia de que la superficie incrementa su carga negativa y el anion es repelido por la superficie. Sin embargo, el incremento de la fuerza ionica induce a la contracción de la doble capa eléctrica, permitiendo que el anion se aproxime a la superficie negativamente cargada y forme complejos de esfera interna (Mc Bride, 1997), representando el 10 % de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido a fuerza iónica  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .



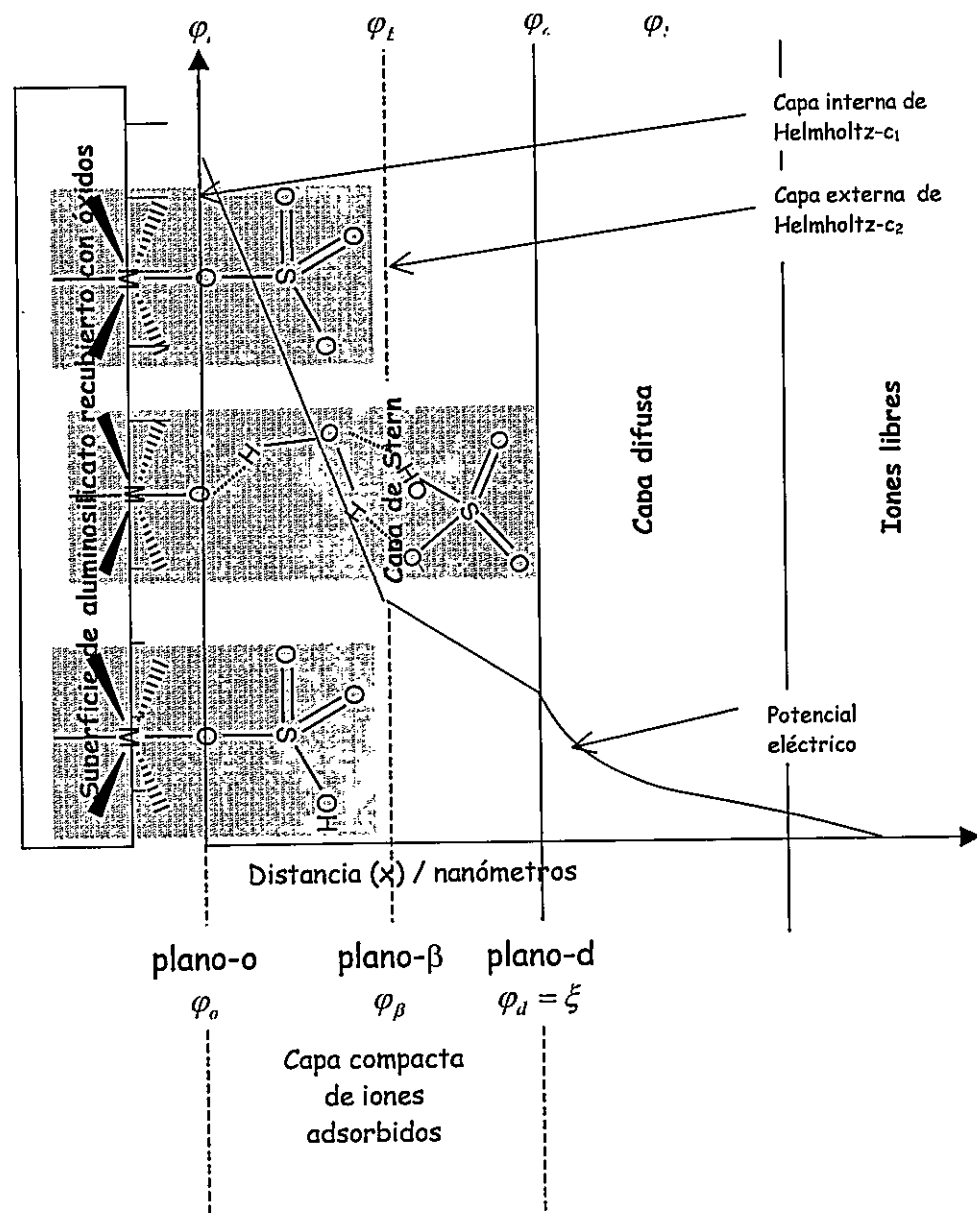
**Figura 15.** Isothermas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, distintas fuerzas iónicas en KCl ( $1$ ,  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) y  $25^\circ\text{C}$ . Los datos experimentales fueron ajustados con el Modelo matemático de Freundlich a cada fuerza iónica:  $1$  ( $K = 115$ ,  $\beta = 0.32$ ,  $R^2 = 0.839$ ),  $10^{-1}$  ( $K = 257$ ,  $\beta = 0.63$ ,  $R^2 = 0.986$ ) y  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  ( $K = 511$ ,  $\beta = 0.49$ ,  $R^2 = 0.943$ ).

## 5.2. Adsorción y modelos mecanísticos

Los datos de adsorción anteriormente presentados han sido evaluados usando el modelo de complejación superficial de la Triple Capa (TLM) para determinar las constantes de complejación superficial asociadas a la formación de complejos de esfera interna y esfera externa.

Para modelar la adsorción de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe usando el Modelo modificado de la Triple Capa (Hayes y Leckie, 1987), es importante considerar los planos en que se forman los complejos, tanto de esfera interna como de esfera externa (Figura 16). Los tres planos son: i) el plano- $\alpha$  (el plano más interno, donde se adsorben los protones e hidroxilos), ii) el plano- $\beta$  (donde se adsorben los iones del electrolito indiferente) y iii) el plano-d (capa difusa). Los iones adsorbidos pueden formar complejos superficiales sobre el plano- $\alpha$  o el plano- $\beta$ , contrario al modelo original (Davis et al., 1978) que solo permitía la formación de complejos en el plano- $\beta$ . Los complejos superficiales de esfera interna son formados al interactuar el ion adsorbido sobre el plano- $\alpha$ , los complejos de esfera externa son formados por interacción electroestática del ión adsorbido con la superficie en el plano- $\beta$ . El plano-d representa la distancia de la aproximación más cercana de los contraiones completamente hidratados, para balancear la carga resultante de la formación de complejos superficiales.



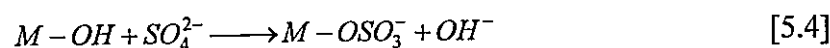
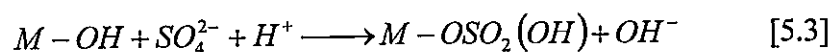
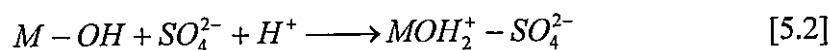
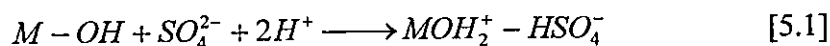


**Figura 16.** Representación de la doble capa eléctrica definida por los planos electrostáticos del Modelo de la Triple Capa y los tipos de complejos que puede formar  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre la superficie. Debido a la separación de la carga adsorbida y los iones electrolitos localizados en los planos electrostáticos define dos capacitores moleculares los cuales son denominados capa interna y externa de Helmholtz. Estas capas en conjunto son conocidas como la capa de Stern.

Los valores de las constantes de complejación superficial del ion  $SO_4^{2-}$  están determinadas por: i) fuerzas atractivas de van der Waals, y las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas, entre la superficie, el ion y las especies absorbidas adyacentes (determinadas por el volumen de los iones), ii) diferentes formas de coordinación y iii) la distribución relativa de cada ion con la superficie (Parffit y Smart, 1978).

Considerando el comportamiento de la adsorción  $SO_4^{2-}$  sobre AlSiFe bajo diferentes condiciones de concentración, pH y fuerza iónica, el TLM permitió la descripción de las constantes de complejación  $SO_4^{2-}$  con la superficie a través de complejos de esfera interna y externa, al igual que en estudios previos en superficies de óxidos de hierro y aluminio y minerales de arcilla (Wu et al., 2000; Guerin y Seaman, 2002; Lackovic et al., 2003, Davis et al., 2004; Leroy y Revil, 2004).

Sobre la base de los resultados experimentales y antecedentes encontrados en literatura, se propusieron dos tipos de reacciones de complejación superficial para describir la adsorción de  $SO_4^{2-}$  sobre AlSiFe: i) la formación de complejos de esfera externa, Ec. [5.1] y [5.2] y ii) la formación de complejos de esfera interna, Ec. [5.3] y [5.4]:



Debido a que la relación estequiométrica entre la concentración de protones y  $SO_4^{2-}$  en solución es independiente de la afinidad de este anión por la superficie, se han considerado los complejos superficiales protonados, Ec. [5.5] y [5.6] y no protonados, Ec. [5.7] y [5.8].

Las expresiones de las constantes de complejación están dadas por:

$$K_{SO_4^{2-} \text{ out},1}^{\text{int}} = \frac{[MOH_2^+ - HSO_4^-]}{[MOH][H^+]^2[SO_4^{2-}]} \exp\left(\frac{(\varphi_\alpha - \varphi_\beta)F}{RT}\right) \quad [5.5]$$

$$K_{SO_4^{2-} \text{ out},2}^{\text{int}} = \frac{[MOH_2^+ - SO_4^{2-}]}{[MOH][H^+][SO_4^{2-}]} \exp\left(\frac{(\varphi_\alpha - 2\varphi_\beta)F}{RT}\right) \quad [5.6]$$

$$K_{SO_4^{2-} \text{ in},1}^{\text{int}} = \frac{[MOSO_2(OH)][OH^-]}{[MOH][H^+][SO_4^{2-}]} \quad [5.7]$$

$$K_{SO_4^{2-} \text{ in},2}^{\text{int}} = \frac{[MOSO_3^-][OH^-]}{[MOH][SO_4^{2-}]} \exp\left(\frac{-\varphi_\alpha F}{RT}\right) \quad [5.8]$$

Para el ajuste del modelo fue necesario considerar los valores de las constantes de acidez superficial y de complejación con el electrolito indiferente de la superficie (Tabla 8), previamente obtenidas. Además, se deben incluir los valores de las constantes de equilibrio de las especies presentes en la solución.

Utilizando el programa FITEQL 3.2 (Herbelin y Westall, 1996), se obtienen por optimización los valores de las constantes de complejación del  $SO_4^{2-}$  (Tablas 14 y 15). Estos valores están determinados por la optimización de las constantes y de la

concentración total de sitios superficiales ( $MOH$ ). La concentración de sitios disponibles se ha considerado como una variable y en todos los casos ha sido ajustada, debido a que el número de sitios disponibles es determinado por las condiciones del medio en que se encuentran, como pH, fuerza iónica y electrolitos presentes.

**Tabla 14.** Valores de las constantes de complejación superficial de formación de complejos de esfera externa [ $SO_4^{2-}$  - *superficie*] obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa (TLM).

| Complejo                           | MOH                   | $\log K_{SO_4^{2-}}^{int}$ | SOS/DF |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------|
| $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$              | 3.03 sitios $nm^{-2}$ | 9.1                        | 32     |
| $MOH_2^+ - HSO_4^-$                |                       | 12.4                       |        |
| $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ <sup>a</sup> | 1.68 sitios $nm^{-2}$ | 8.3                        | 18     |
| $MOH_2^+ - HSO_4^-$ <sup>a</sup>   |                       | 13.5                       |        |

<sup>a</sup> interfase agua-goetita (Persson y Lövgren, 1996).

En las Tablas 14 y 15, se presentan los valores de constantes de complejación [ $SO_4^{2-}$  - *superficie*] tanto de los complejos de esfera externa como esfera interna propuestos. Los valores de las constantes de complejación superficial de esfera externa presentaron mejores ajustes (SOS/DF = 32) que las obtenidas por la formación de complejos de esfera interna (SOS/DF = 85). Además, se observó que el número de sitios

ocupados formando complejos de esfera interna es aproximadamente el 13 % del número de sitios totales que presentan interacción con  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Tabla 15.** Valores de las constantes de complejación superficial de formación de complejos de esfera interna [ $\text{SO}_4^{2-}$  – *superficie*] obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa (TLM).

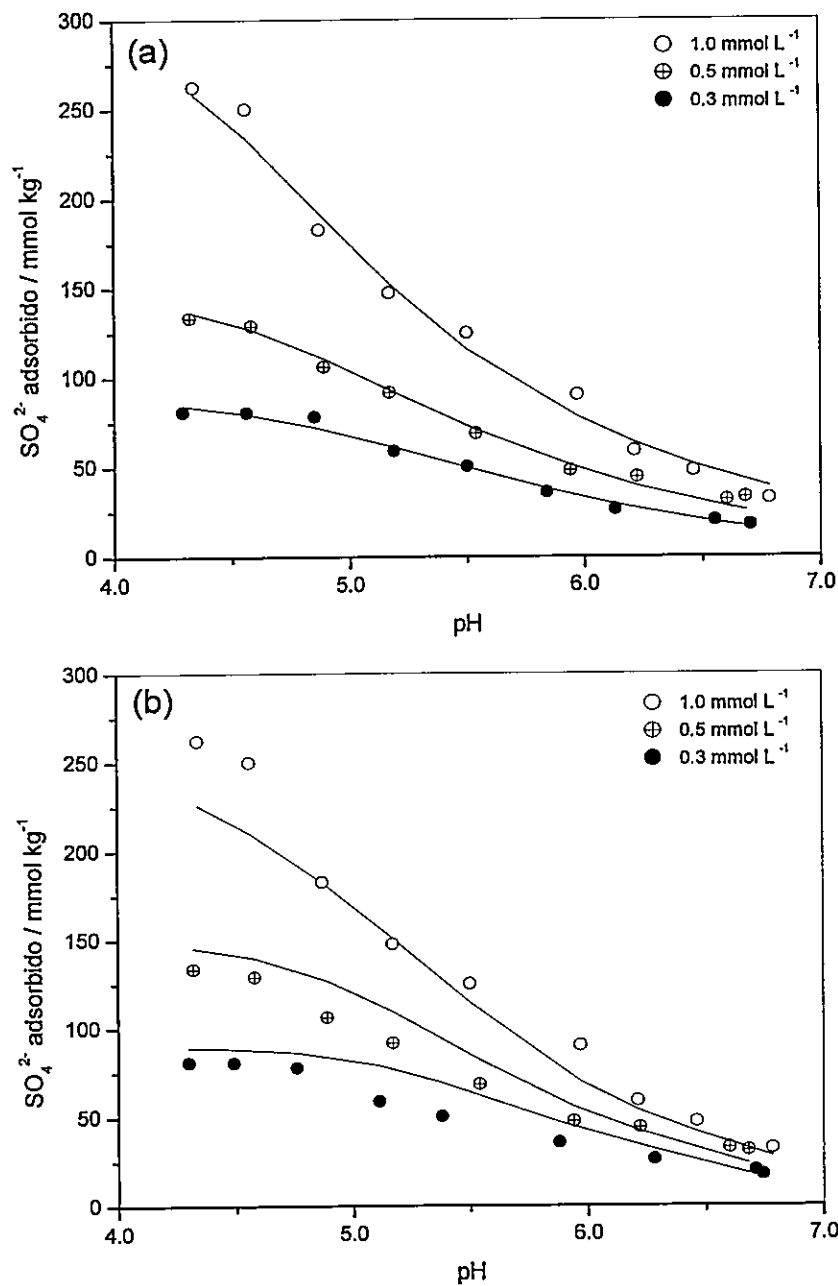
| Complejo                                | MOH                          | $\log K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{int}}$ | SOS/DF |
|---|------------------------------|--|--------|
| $M - \text{OSO}_3^-$                    | 0.46 sitios $\text{nm}^{-2}$ | 10.8                                     | 85     |
| $M - \text{OSO}_2(\text{OH})$           |                              | 14.25                                    |        |
| $M - \text{OSO}_3^- \text{ a}$          |                              | 7.6                                      | 81.5   |
| $M - \text{OSO}_2(\text{OH}) \text{ a}$ |                              | 12.9                                     | 45.4   |

**a** interfase agua-goetita (Persson y Lövgren, 1996) usando el Modelo de la Capacitancia Constante.

Por otra parte, los valores de  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{int}}$  describieron en ambos casos la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en función del pH (Figura 17). Los valores de  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{int}}$  (protonados) fueron 12.39 y 14.25 y  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{int}}$  (no protonados) 9.06 y 10.80 para complejos de esfera externa e interna, respectivamente. Estos valores coinciden con resultados anteriormente obtenidos por Persson y Lövgren (1996), quienes estudiaron la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre goetita (Tablas 14-15). Por otro lado, He et al. (1997), utilizando como superficies  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y kaolinita obtuvieron valores de  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{int}}$  iguales a 8.23 y 6.22 para complejos

de esfera interna ( $M - OSO_3^-$ ), respectivamente. El  $\log K_{SO_4^{2-}}^{int}$  de formación de complejos de esfera externa fueron 8.28 y 11.79 ( $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ ) y 13.96 y 15.01 ( $MOH_2^+ - HSO_4^-$ ) para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y kaolinita, respectivamente.

En todos los casos anteriores, utilizando diferentes superficies, el  $\log K_{SO_4^{2-}}^{int}$  (protonado) es aproximadamente 3 unidades mayor que  $\log K_{SO_4^{2-}}^{int}$  (no protonado).



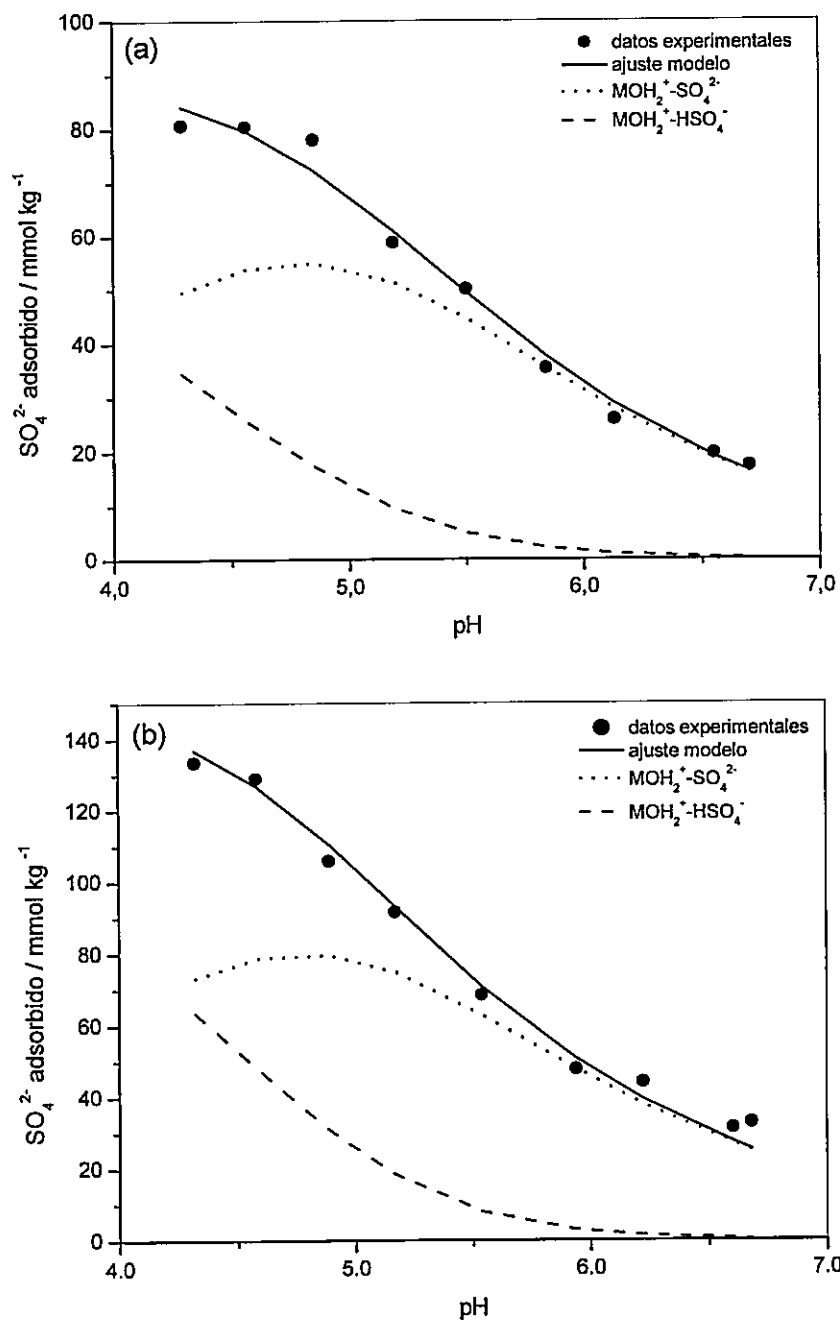
**Figura 17.** Modelación de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxido de hierro (AlSiFe) en función del pH, usando el Modelo de la Triple Capa, (a) complejos de esfera externa y (b) complejos de esfera interna.

En relación a la distribución de especies resultantes de la modelación, determinadas a partir de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en función del pH (Figuras 18-22), tanto la concentración de las especies  $\text{MOH}_2^+ - \text{HSO}_4^-$  (esfera externa) como  $M - \text{OSO}_2(\text{OH})$  (esfera interna) disminuyen considerablemente con el aumento de pH; En cambio, la disminución de la concentración de los complejos  $\text{MOH}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}$  (esfera externa) y  $M - \text{OSO}_3^-$  (esfera interna) es mucho menor con el cambio de pH.

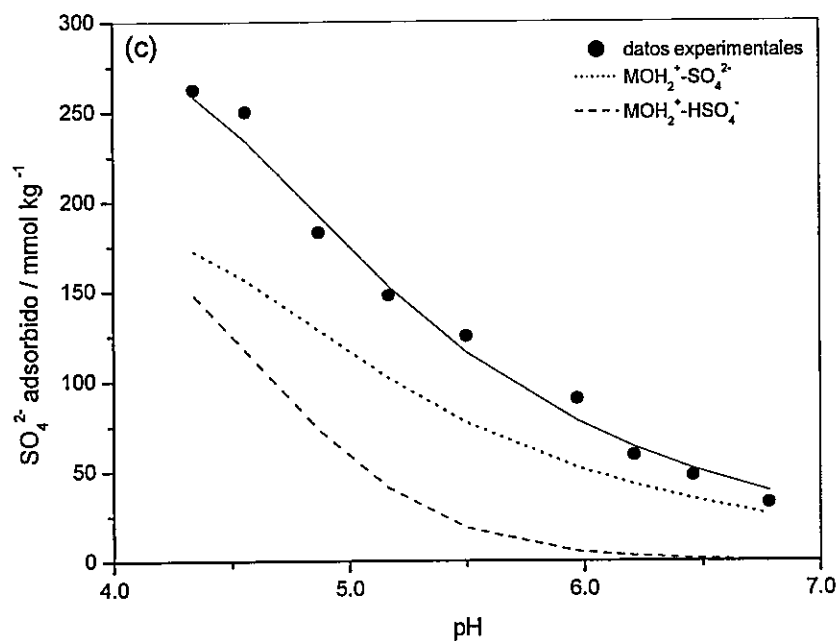
Por otra parte, la distribución de especies que forman complejos de esfera externa (Figuras 18-19) y complejos de esfera interna (Figuras 20-21) muestra que a pH 5.0 aumenta la probabilidad de que el complejo protonado se forme con el incremento concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Es así, que la razón molar de *Complejo · protonado / Complejo · no · protonado* de complejos de esfera externa aumenta desde 0.25, 0.33 a 0.50 y de complejos de esfera interna cambia desde 0.20, 0.39 a 0.79 con el aumento de la concentración inicial.

Sin embargo, al considerar la optimización de  $\log K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{int}}$  de los complejos de esfera interna y esfera externa simultáneamente el mejor ajuste se obtiene considerando la formación de especies sin protonar. Los valores de las constantes de complejación y el número de sitios cambian con respecto a los valores obtenidos anteriormente (Tabla 16). El número total de sitios corresponde a la sumatoria de los sitios de complejos de esfera externa (3.03 sitios  $\text{nm}^{-2}$ ) y complejos de esfera interna (0.46 sitios  $\text{nm}^{-2}$ ).

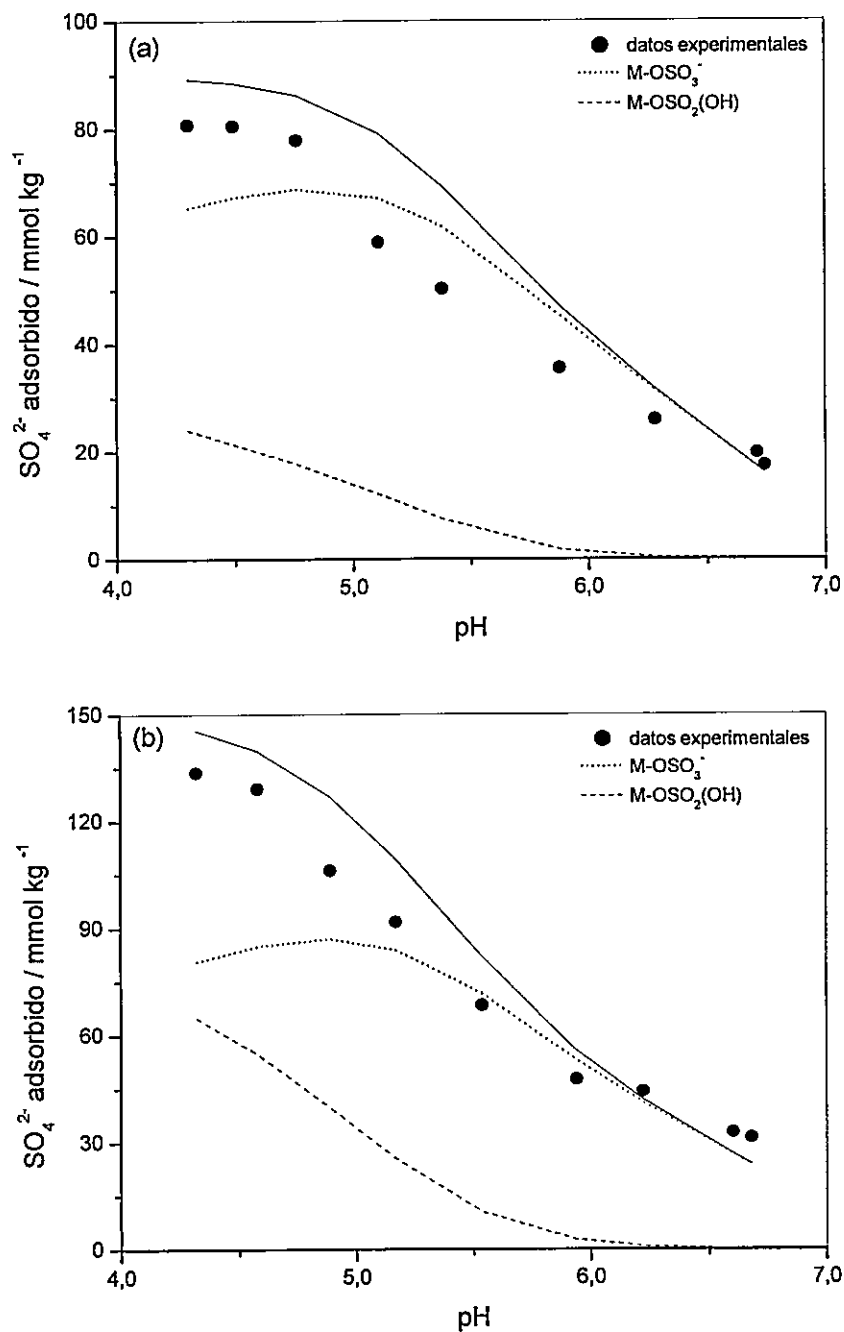




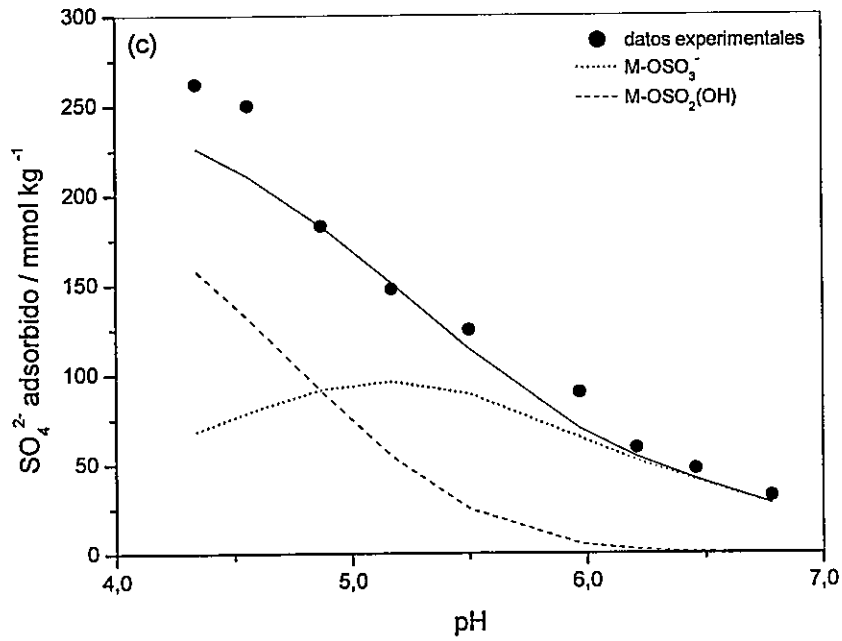
**Figura 18.** Distribución de especies de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera externa.  $[\text{SO}_4^{2-}]$  inicial: (a) 0.3 y (b) 0.5 mmol  $\text{L}^{-1}$ .



**Figura 19.** Distribución de especies de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $[\text{SO}_4^{2-}]$  inicial  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera externa.



**Figura 20.** Distribución de especies de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera interna.  $[\text{SO}_4^{2-}]$  inicial: (a) 0.3 y (b) 0.5 mmol L $^{-1}$ .



**Figura 21.** Distribución de especies de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $[\text{SO}_4^{2-}]$  inicial  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) adsorbido sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) determinadas usando el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos de esfera interna.

La distribución de las especies en función del pH se muestra en la Figura 22 donde se observa que a medida que el pH aumenta la formación de complejos de esfera interna decrece rápidamente desde pH 4.3 hasta 5.5. Sobre pH 5.5 la superficie incrementa su carga negativa y sólo se observa la formación de complejos de esfera externa que disminuyen lentamente con el pH. Presumiblemente, estos complejos se formarán sobre los sitios neutros.

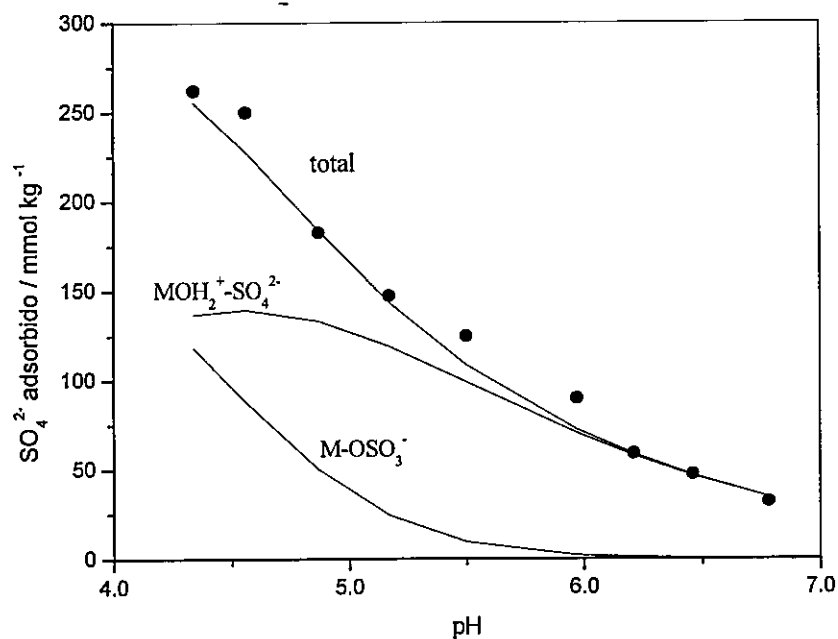
Estos resultados confirman las evidencias experimentales de variación de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe con el cambio en la fuerza iónica y el pH, y reafirma otros estudios sobre óxidos puros (Eggleston et al., 1998; Peak et al., 1999; Elzinga et al., 2001; Lefèvre, 2004). A pH 5.0, el 23 % del  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido forma complejos de esfera interna, mientras que el 77 % forma complejos de esfera externa. Peak et al., (1999) encontraron que a pH < 6, la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  formando complejos de esfera interna alcanza el 30 %. Por otra parte, con la disminución de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ , incrementa levemente la formación de complejos de esfera interna (Figura 20a).

Además, los valores de distribución de complejos superficiales permiten inferir que la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  ocurre sobre dos tipos de sitios, sitios positivos (hacia valores de pH más ácidos) y sitios neutros. En ambos sitios se formarían complejos de esfera externa, pero sólo sobre los sitios neutros es posible la formación de complejos de esfera interna.

Por otro lado, dada la similitud de los valores de  $\log K_{SO_4^{2-}}^{int}$  de complejos de esfera interna (7.77) y esfera externa (8.93) y la diferencia en la distribución de las especies adsorbidas, es posible considerar diferencias en los sitios activos disponibles para la adsorción de  $SO_4^{2-}$ . La acidez de los sitios superficiales FeOH, dependerá si el átomo unido al oxígeno enlazante es Si o Al para formar el enlace Si-O-Fe o Al-O-Fe, respectivamente. Probablemente, la adsorción de  $SO_4^{2-}$  que forma complejos de esfera interna es del tipo Al-O-Fe o Fe-Al-Fe, dado que en estos casos el átomo de Fe enlazante es menos ácido.

**Tabla 16.** Valores de las constantes de complejación superficial optimizadas de formación de complejos de esfera interna y externa de [ $SO_4^{2-}$  - *superficie*] obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa (TLM).

| Complejo              | MOH                   | $\log K_{SO_4^{2-}}^{int}$ | SOS/DF |
|-----------------------|-----------------------|----------------------------|--------|
| $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ | 3.48 sitios $nm^{-2}$ | 8.93                       | 32     |
| $M - OSO_3^-$         |                       | 7.77                       |        |



**Figura 22.** Distribución de especies determinadas mediante el Modelo de la Triple Capa suponiendo la formación de complejos superficiales de esfera interna y esfera externa. Concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

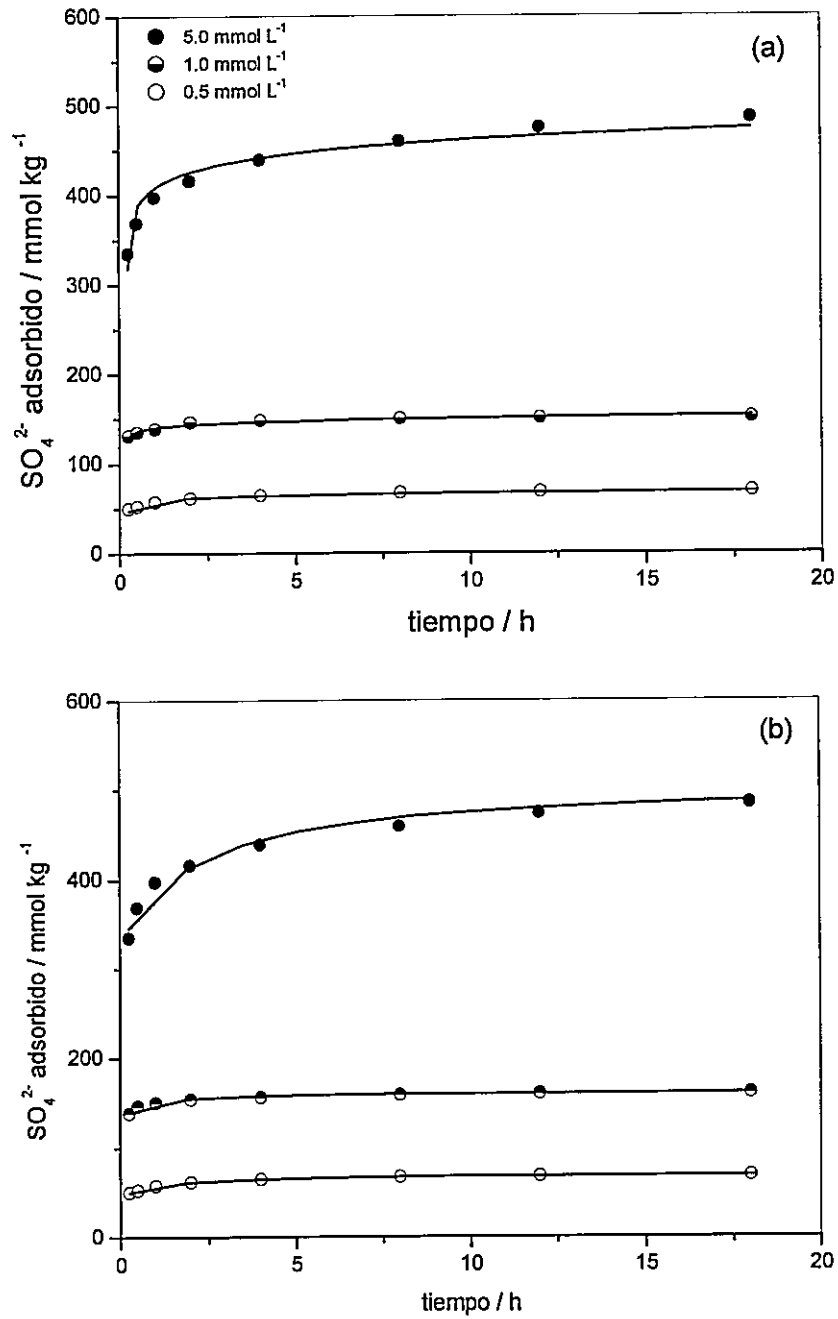
## 6. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DE SULFATO SOBRE ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON ÓXIDOS DE HIERRO

Las isothermas de adsorción en el equilibrio en función de la temperatura y los modelos cinéticos, han sido ampliamente utilizadas para estudiar los parámetros termodinámicos de la adsorción de cationes y aniones sobre superficies minerales. La aplicación de estos modelos fisicoquímicos unidos al calor diferencial isostérico de adsorción permite obtener una interpretación microscópica de los procesos superficiales.

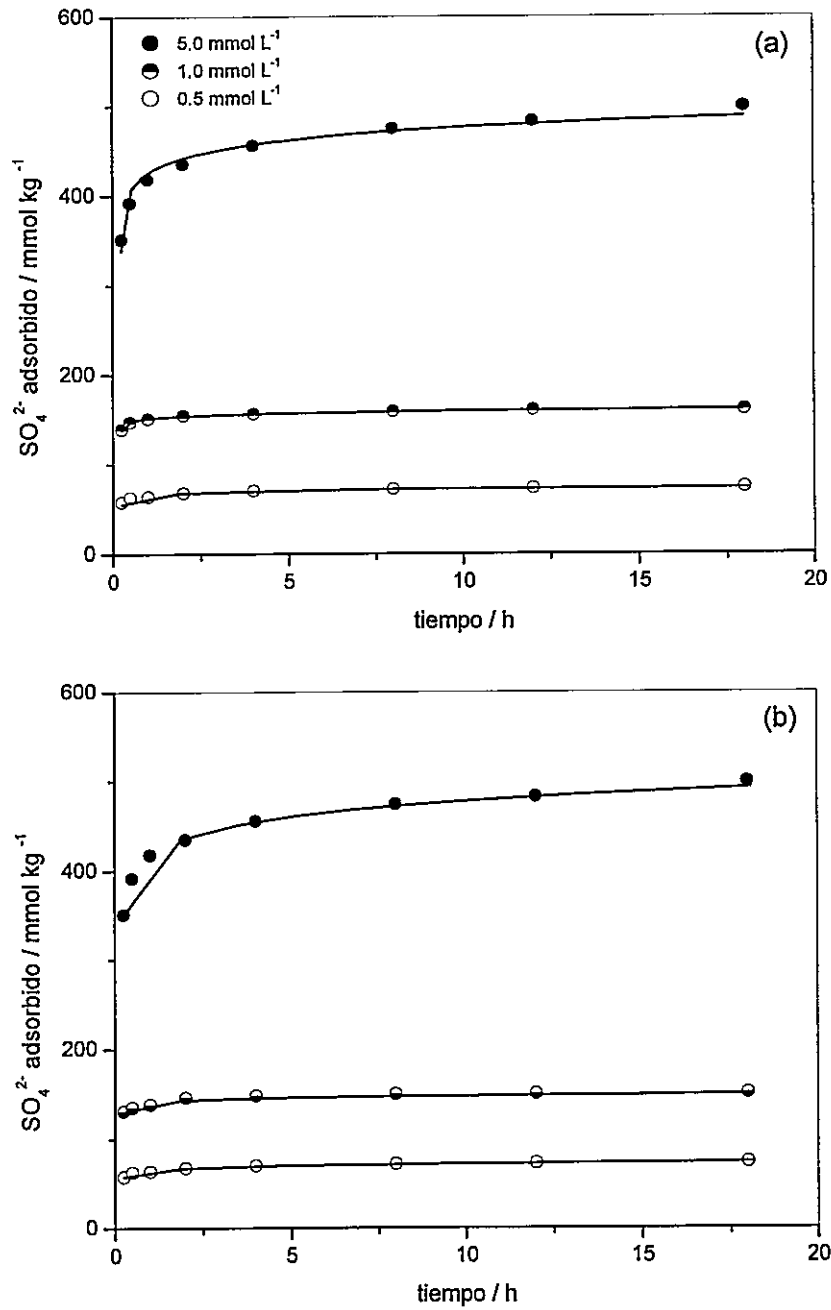
### 6.1. Selección de un modelo cinético

La adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en función del tiempo a distintas concentraciones iniciales en solución, 0.5, 1.0 y 5.0 mmol L<sup>-1</sup> y diferentes temperaturas, 298, 308 y 318 K se observa en las Figuras 23-25, respectivamente. Independiente de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ , el perfil de la curva de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el tiempo no cambia, y se caracteriza por mostrar dos pendientes importantes. La primera entre el tiempo 10 min y 7 h y la segunda entre 8 y 96 h. El máximo de saturación se alcanzó alrededor de las 18 horas. No hubo efecto de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ , estableciéndose el equilibrio en el mismo tiempo.

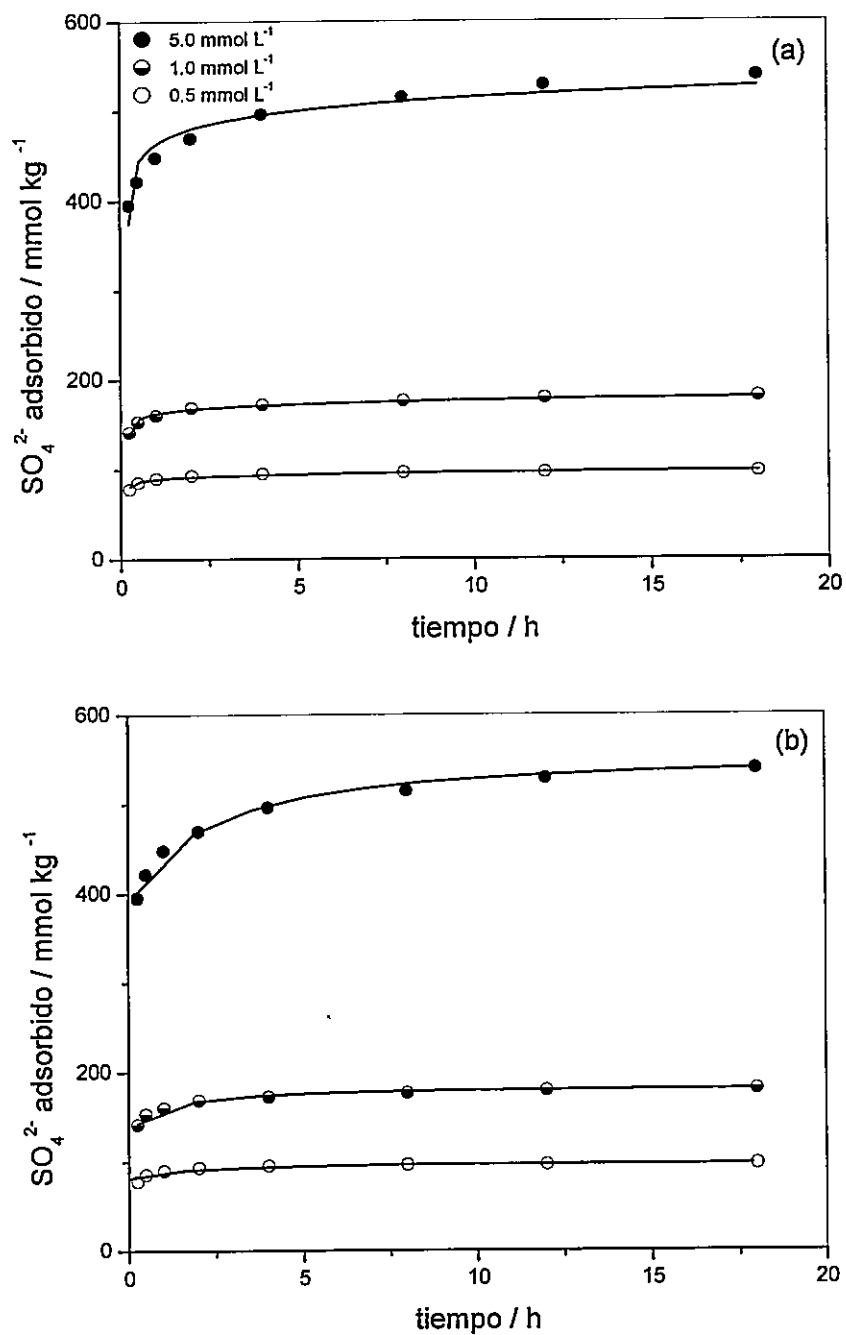




**Figura 23.** Cinéticas de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) ajustadas con los modelos: (a) de Elovich y (b) de Ritchie a fuerza iónica  $10^{-1}$   $\text{mol L}^{-1}$  en KCl y 298 K.



**Figura 24.** Cinéticas de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) ajustadas con los modelos: (a) de Elovich y (b) de Ritchie a fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y 308 K.



**Figura 25.** Cinéticas de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) ajustadas con los modelos: (a) de Elovich y (b) de Ritchie a fuerza iónica  $10^{-1}$   $\text{mol L}^{-1}$  en KCl y 318 K.

Los datos experimentales fueron analizados usando los modelos cinéticos de adsorción de primer orden, segundo orden, difusión parabólica, además de las ecuaciones de Elovich y Ritchie, para determinar la ecuación que mejor ajusta la adsorción del  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe.

A cada ecuación cinética linealizada (estadísticamente significativa) fue evaluado el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), a partir de los cuales fue posible determinar que los modelos que mejor describen la cinética de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fueron a través de las ecuaciones de Elovich y Ritchie. Ambos modelos presentaron altos coeficientes de determinación (Tablas 17-18).

Las ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden no fueron apropiadas para describir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  ya que los valores de  $R^2$  fueron del orden de 0.3. Las cinéticas de primer y segundo orden fueron dependientes de la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido. Esta cantidad fue variable dependiendo no sólo del tiempo, sino que también de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ho (2004) y Ho y McKay (1998) al estudiar cinéticas de adsorción en fase sólida, sólo encontraron buenos ajustes usando la ecuación cinética de primer orden en períodos de 1 h aproximadamente. No fue posible describir procesos de adsorción en períodos extensos utilizando ecuaciones cinéticas de primer orden en períodos entre minutos a 48 h (Cheung et al., 2000).

A través de las ecuaciones cinéticas de Elovich y Ritchie fue posible determinar diferentes parámetros que permitieron describir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Los parámetros  $\alpha$

y  $\beta$ , de la ecuación de Elovich se relacionan con la velocidad inicial y la desorción, lo cual hace posible relacionarlos con la constante de adsorción en el equilibrio ( $K_{eq}$ ). Por otro lado, la ecuación de Ritchie permite obtener la constante de velocidad ( $k$ ) y  $q_m$  para cada concentración inicial.

**Tabla 17.** Parámetros del Modelo cinético de Elovich para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).

| Temperatura | $\beta$                                | $\alpha$                               | $R^2$ |
|-------------|--|--|-------|
| [K]         | [mmol $\text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] | [mmol $\text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] |       |
| 298         | 0.273                                  | $9.1 \times 10^6$                      | 0.973 |
| 308         | 0.352                                  | $2.9 \times 10^{10}$                   | 0.978 |
| 318         | 0.388                                  | $4.1 \times 10^{15}$                   | 0.936 |

Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  determinados de la ecuación de Elovich a concentración inicial  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  se muestran en la Tabla 17. El parámetro  $\alpha$ , relacionado con la constante de velocidad inicial de la adsorción, aumenta  $10^7$  veces desde 298 a 318 K, mientras que, el parámetro  $\beta$ , que se relaciona con la velocidad de desorción, muestra un leve incremento. Estos parámetros están de acuerdo con los valores experimentales, ya que el incremento de la temperatura favorece el acercamiento del ión a la superficie.

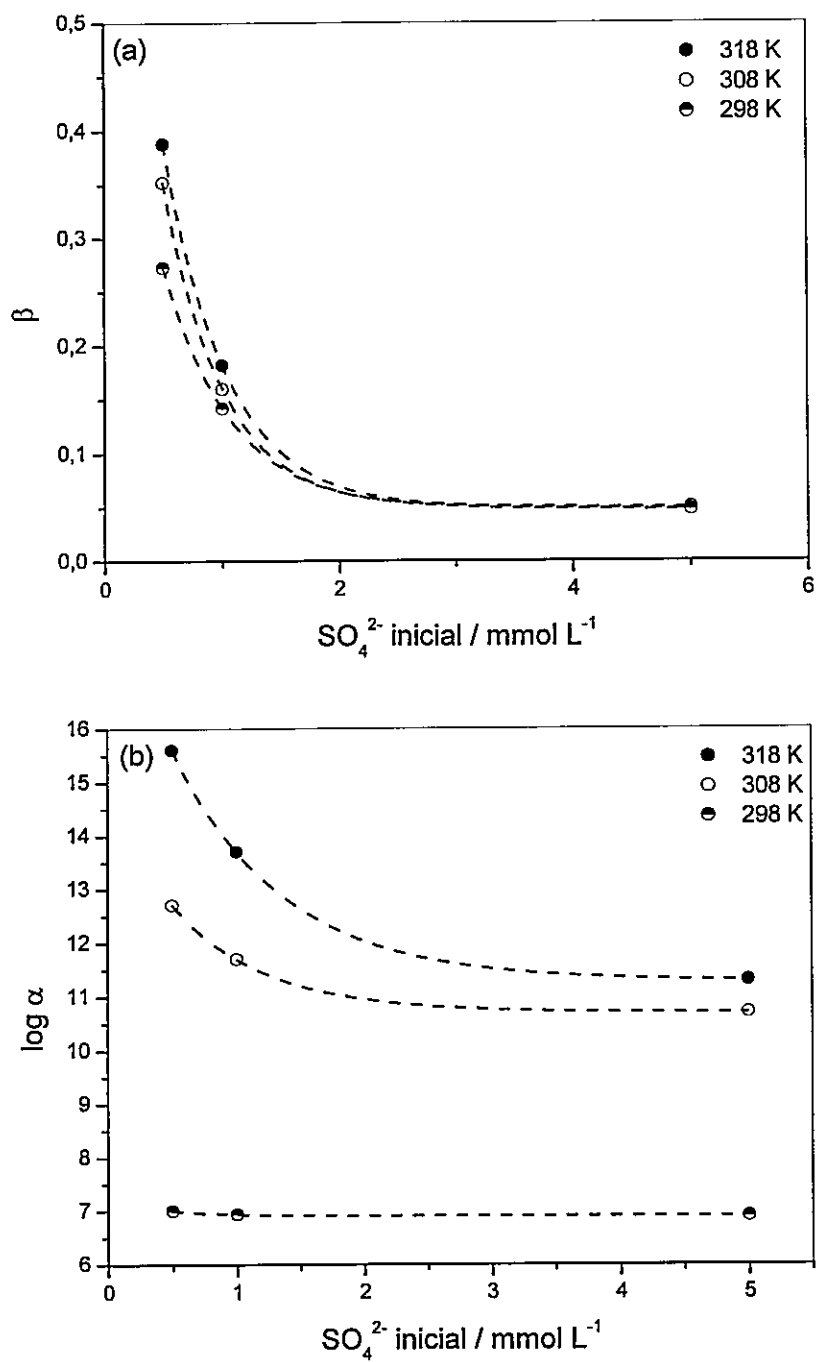
Por otro lado, los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  decrecen con el aumento de concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe, muestran efecto sobre la disminución de masa del adsorbente (100 mg de AlSiFe) con el incremento de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ , es decir, aumenta la relación  $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{inicial}} / \text{masa}_{\text{AlSiFe}}$  desde  $5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  a  $5 \times 10^{-2}$  mmol  $\text{L}^{-1}$   $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{mg}^{-1}$  AlSiFe (Figura 26).

**Tabla 18.** Parámetros del Modelo cinético de Ritchie para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  en KCl y diferentes temperaturas (298, 308, 318 K).

| Temperatura<br>[K] | k    | $q_m$ | $R^2$ |
|--------------------|------|-------|-------|
| 298                | 9.9  | 67.6  | 0.886 |
| 308                | 12.4 | 76.5  | 0.846 |
| 318                | 14.7 | 97.1  | 0.986 |

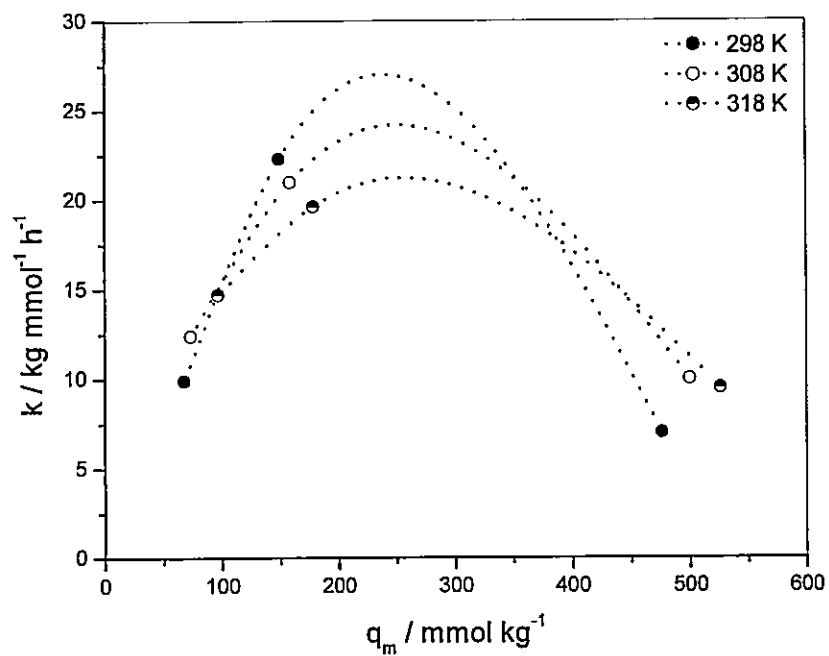
En general, la ecuación de Elovich, es la ecuación más usada para describir las cinéticas de adsorción y desorción en suelos y minerales. Esta ecuación es derivada de la expresión de la ley de velocidad bajo la suposición de una disminución exponencial en el número de sitios disponibles para la adsorción y/o el aumento lineal de la energía de activación ( $E_a$ ) en función del recubrimiento ( $\theta$ ) (Stumm, 1992).

El valor de la constante de velocidad (k) obtenida a través de la ecuación cinética de Ritchie (Tabla 18) para la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$   $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , mostró que con el incremento de la temperatura la velocidad también incrementa. Sin embargo, la variación de la constante de velocidad es dependiente de la concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figura 27).



**Figura 26.** Relación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Elovich con la concentración de inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$ . (a) Parámetro  $\beta$  y (b) parámetro  $\alpha$ .

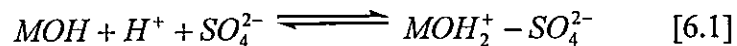




**Figura 27.** Relación de la constante de velocidad ( $k$ ) con el máximo de adsorción de diferentes concentraciones iniciales de  $\text{SO}_4^{2-}$  a pH 5.0 y fuerza iónica  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en KCl.

Estudios cinéticos de adsorción de  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$  sobre óxidos de Al y Fe, usando el métodos de relajación (Zhang y Sparks, 1990a, 1990b; Wu et al., 1999a, 1999b), permitieron obtener los valores de las constantes de velocidad de adsorción de éstos aniones. Zhang y Sparks (1990a, 1990b) determinaron las constantes de velocidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  y seleniato sobre goetita (Tabla 19), de lo cual consideraron la formación de complejos de esfera externa de ambos iones sobre la superficie.

Zhang y Sparks (1990b), al estudiar la cinética de adsorción  $\text{SeO}_3^{2-}$  sobre goetita, propusieron un mecanismo de adsorción a través de dos etapas, primero la formación de un complejo de esfera externa (atracción electrostática) y una segunda etapa, el selenito es adsorbido desplazando una molécula de agua desde la superficie, formando un complejo de esfera interna. Por otro lado, en los estudios de las cinéticas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$  sobre goetita (Zhang y Sparks, 1990a, 1990b) sólo se propuso un mecanismo a través de una etapa:



A partir de los antecedentes de literatura y los parámetros cinéticos obtenidos en este estudio, la cinética se  $\text{SO}_4^{2-}$  muestra relación con los parámetros determinados a partir del modelo de Elovich.

**Tabla 19.** Constantes de velocidad intrínsecas y constantes de equilibrio de aniones obtenidas por técnicas de relajación.

| Anión                                       | $k_1^{int}$<br>[mol <sup>2</sup> L <sup>-2</sup> s <sup>-2</sup> ] | $k_2^{int}$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $k_1^{int}$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $k_2^{int}$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $k_{-2}^{int}$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $\log K_{eq}^{int}$ | Referencia                         |
|---|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------|------------------------------------|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>a</sup>  | 2.1×10 <sup>8</sup>  | 0.14                              |                                   |                                   |                                      | 9.2                 | Zhang y Sparks, 1990a <sup>a</sup> |
| SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>a</sup> | 3.5×10 <sup>8</sup>  | 3.34                              |                                   |                                   |                                      | 8.0                 | Zhang y Sparks, 1990b <sup>b</sup> |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>b</sup>  | 2.7×10 <sup>8</sup>  |                                   | 1.1×10 <sup>-2</sup>              |                                   |                                      | 10.4                | Wu et al., 1999a <sup>a</sup>      |
| SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>b</sup> | 4.3×10 <sup>8</sup>  |                                   | 4.4×10 <sup>-2</sup>              |                                   |                                      | 10.0                | Wu et al., 1999a <sup>a</sup>      |
| MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>a</sup> | 5.2×10 <sup>6</sup>  |                                   | 2.4×10 <sup>1</sup>               | 1.7                               | 3.6×10 <sup>-1</sup>                 | 6.5                 | Wu et al., 1999b <sup>b</sup>      |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>a</sup>  | 2.7×10 <sup>8</sup>  |                                   | 1.1×10 <sup>-2</sup>              |                                   |                                      | 10.4                | Wu et al., 1999b <sup>b</sup>      |
| SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>a</sup> | 4.3×10 <sup>8</sup>  |                                   | 4.4×10 <sup>-2</sup>              |                                   |                                      | 9.8                 | Wu et al., 1999b <sup>b</sup>      |

**a** adsorción sobre goetita; **b** adsorción sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 6.2. Efecto de la temperatura sobre las cinéticas de adsorción

El efecto de la temperatura sobre las cinéticas de adsorción entre 289-318 K evidenciaron una reacción endotérmica. En general, en el rango de temperaturas estudiado, las cinéticas se caracterizaron por alcanzar el equilibrio aproximadamente a las 18 h donde el 80 % del  $\text{SO}_4^{2-}$  fue adsorbido.

Con el aumento de la temperatura, la energía cinética de las moléculas presentes en la solución aumenta. Como consecuencia el incremento de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  puede ser atribuido a dos procesos que ocurren en la interfase: i) el mayor movimiento molecular aumenta la probabilidad del número de choques efectivos de las moléculas de  $\text{SO}_4^{2-}$  con la superficie para formar complejos de esfera interna y de esfera externa, y ii) la doble capa eléctrica se contrae, lo que implica que disminuye el potencial superficial, aumentando la posibilidad de formar complejos de esfera interna (Mc Bride, 1997).

A partir de los parámetros de la ecuación de Elovich (Tabla 17), fue posible obtener los valores de  $\log K_{eq}$  de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  describen los valores de las constantes de velocidad inicial y de desorción, respectivamente, considerando que:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad [6.2]$$

Para este modelo cinético  $K_{eq}$  puede ser representada como:

$$K_{eq} = \frac{\alpha}{\beta} \quad [6.3]$$

La variación de la temperatura afecta las velocidades de reacción, tanto en el orden directo como inverso, lo que implica la variación de  $\log K_{eq}$  con la temperatura (Tabla 20). Con el incremento de la temperatura, el  $\log K_{eq}$  aumenta, y por lo tanto, la reacción es desplazada hacia los productos favoreciendo la formación de los complejos superficiales.

**Tabla 20.** Valores de  $\log K_{eq}$  usando parámetros del Modelo cinético de Elovich para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).

| Temperatura<br>[K] | $\log K_{eq}$ |
|--------------------|---------------|
| 298                | 8.1           |
| 308                | 10.9          |
| 318                | 16.0          |

Por otra parte, la evaluación de las constantes de equilibrio experimentales de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre diferentes superficies (Tabla 19) se encuentra en el rango de valores de  $\log K_{ads}$  entre 9 y 10, que corresponden al valor de  $\log K_{ads}$  a 25 °C.

### 6.3. Teoría del Complejo Activado

El parámetro de la constante de velocidad de la ecuación modificada de segundo orden (Ecuación de Ritchie), fue utilizado para obtener una aproximación de la reacción de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en AlSiFe mediante la Teoría de Complejo Activado (Tabla 18).

En la teoría del Complejo Activado se consideran dos reactantes, que en este caso corresponden a los sitios activos superficiales ( $\text{MOH}$ ) y el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , los cuales se aproximan aumentando su energía potencial hasta alcanzar un máximo. En este máximo se forma el complejo activado  $[\text{C}^*]$ , donde la disposición espacial de los átomos del complejo, representa un estado de transición de la reacción.

Usando las constantes de velocidad ( $k$ ) obtenidas a partir de la ecuación cinética de Ritchie, el equilibrio que representa la transformación de estos reactantes en el complejo activado está asociado a la constante de equilibrio  $K^*$ ,

$$K^* = \frac{[\text{complejo}^*]}{[\text{reactantes}]} \quad [6.4]$$

Por otra parte, la dependencia de la temperatura con la constante de velocidad se relacionan a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [6.5]$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación,  $A$  es el factor de frecuencia de colisiones y determina la probabilidad que las colisiones sean favorablemente orientadas para la

reacción,  $R$  es la constante molar de los gases ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta.

Entonces, a partir de la ecuación de Arrhenius linealizada (Figura 28), se obtuvieron los valores de  $E_a$  y el factor  $A$ , desde la pendiente y el intercepto, respectivamente. Para este caso, se asume que  $E_a$  y  $A$ , son constantes en el rango de temperatura evaluado.

En general, la magnitud de  $E_a$  es usado como un parámetro para diferenciar reacciones de intercambio iónico controladas por difusión superficial o intrapartícula (Sparks, 1989). Valores de energía de activación en el rango de 17 a 21  $\text{kJ mol}^{-1}$  sugieren reacciones controladas por difusión en la superficie, mientras que  $E_a$  en el rango de 21 a 42 sugieren un mecanismo de difusión intrapartícula (Sparks, 1989). Valores sobre 42  $\text{kJ mol}^{-1}$  representan procesos que involucran formación o rompimientos de enlaces químicos (Sparks, 1989). El valor de  $E_a$  obtenido en este caso fue de 15.6  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Tabla 21), y evidencia que el principal mecanismo para que la molécula de  $\text{SO}_4^{2-}$  se acerque a la superficie, es por un proceso de difusión a través de interacciones electrostáticas y, por lo tanto, el mecanismo secundario es por intercambio iónico.

Los valores de  $E_a$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  en suelos ricos en montmorillonita ( $E_a = 5.5 \pm 1.1$ ; Tabla 22) son menores que en AlSiFe ( $E_a = 15.6$ ; Tabla 21). Ambos valores muestran

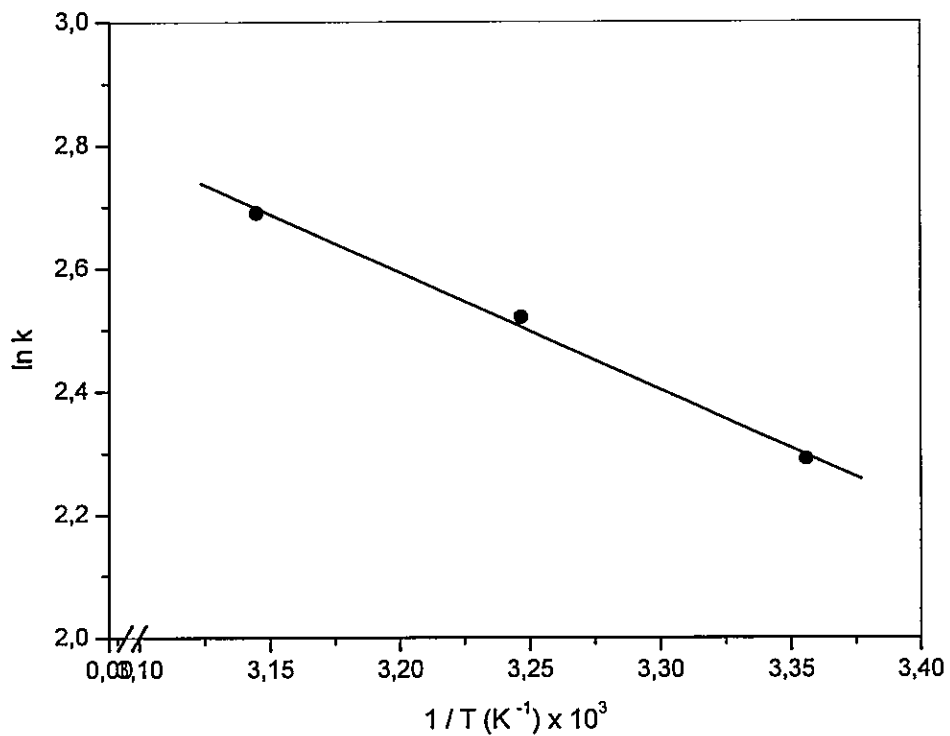
que el proceso es gobernado por difusión; sin embargo, el mecanismo de activación es diferente, esto puede ser atribuido a que los suelos ricos en montmorillonita tienen estructuras poco cristalinas y alto contenido de materia orgánica, el  $\text{SO}_4^{2-}$  se encuentra más impedido de acercarse a la superficie, por efecto de la materia orgánica.

Comparativamente, el valor de  $E_a$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $15.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es significativamente inferior a la  $E_a$  de adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $45.5 \pm 2.8$ ) reportados por Agbenin y van Raij (2001) para una mezcla de suelo tropical con recina de intercambio aniónico lo que denota mecanismo de activación diferentes, correspondiendo a difusión intrapartícula para  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y difusión superficial para  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Tabla 21.** Energía de activación y parámetros termodinámicos de activación para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).

| T   | $E_a$ | $\Delta G^\ddagger$  | $\Delta H^\ddagger$ | $\Delta S^\ddagger$                |
|-----|-------|----------------------|---------------------|------------------------------------|
| K   |       | $\text{kJ mol}^{-1}$ |                     | $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| 298 |       | 87.6                 | 12.9                | -250                               |
| 308 | 15.6  | 90.0                 | 13.0                | -250                               |
| 318 |       | 92.6                 | 13.1                | -250                               |





**Figura 28.** Cálculo de energía de activación ( $E_a$ ) de la interacción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con la superficie aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a partir de la pendiente de la ecuación de Arrhenius linealizada.

Los parámetros *pseudotermodinámicos* de la reacción de activación fueron calculados por la teoría de velocidad de reacción (Sparks, 1989; Chang, 1990). La constante de velocidad es relativa a la energía libre de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) por la ecuación:

$$k = \frac{k_B}{h} \exp(\Delta G^\ddagger / RT) \quad [6.6]$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.3805 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>) y  $h$  es la constante de Plank ( $6.6262 \times 10^{-34}$  J s).

La entropía de activación ( $\Delta S^\ddagger$ ) fue calculada por la teoría de velocidad de Eyring sustituyendo la Ec. [6.7] en la Ec. [6.6]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad [6.7]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \exp(\Delta S^\ddagger / R) \quad [6.8]$$

La entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) está dada por la ecuación de Gibbs-Helmholtz (Ec. [6.7]), o por la relación:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad [6.9]$$

Todos los parámetros obtenidos en esta teoría implican las energías involucradas desde el estado fundamental (reactivos) hasta el complejo activado (Tabla 21).

Los valores de  $\Delta H^\ddagger$  determinan la barrera de energía calórica que se gana o pierde en la transferencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  desde la solución para formar un complejo activado

sobre la superficie del AlSiFe. El valor de  $\Delta H^*$  fue positivo, cercano a los obtenidos para la  $E_a$  y variando levemente con la temperatura (Tabla 21). Las interpretaciones de los valores de  $\Delta H^*$  fueron consistentes con los valores de  $E_a$ . Frost y Pearson (en Sparks, 1989) indican que los cambios de  $\Delta H^*$  con la temperatura se deben a la alteración del comportamiento de la capacidad calórica de los iones en las reacciones de intercambio, y no a cambios de energía química.

**Tabla 22.** Energía de activación y parámetros termodinámicos de activación para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre una mezcla de resina Amberlita IRN-150 y suelo rico en montmorillonita de Montana a diferentes temperaturas (Yang y Skogley, 1992).

| T   | $E_a$         | $\Delta G^*$         | $\Delta H^*$  | $\Delta S^*$                      |
|-----|---------------|----------------------|---------------|-----------------------------------|
| K   |               | $\text{kJ mol}^{-1}$ |               | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| 298 |               | $102.4 \pm 0.6$      | $3.0 \pm 1.1$ | $-333.6 \pm 5.9$                  |
| 308 | $5.5 \pm 1.1$ | $105.7 \pm 0.7$      | $2.9 \pm 1.1$ | $-333.7 \pm 5.8$                  |
| 318 |               | $109.1 \pm 0.8$      | $2.8 \pm 1.1$ | $-334.1 \pm 5.9$                  |

Los valores de  $\Delta G^*$ , los cuales determinan la velocidad de reacción, variaron entre  $87.6$  y  $92.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Como era de esperarse, los valores de  $\Delta G^*$  aumentaron con la temperatura e indicaron que ésta reacción no es espontánea, debido a que requiere del suministro de energía para iniciar el proceso.  $\Delta G^*$  en suelos ricos en montmorillonita (Tabla 22) mostró ser mayor que para AlSiFe, probablemente debido a que la interacción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con los sitios  $-\text{FeOH}$  fue más rápida.

El alto valor de  $\Delta S^\ddagger$  fue negativo, que se tribuye a que el complejo activado  $[SO_4^{2-} - \text{superficie}]^\ddagger$  disminuye sus grados de libertad, producto de la formación de una estructura más ordenada y el efecto de la solvatación del complejo.  $\Delta S^\ddagger$  para suelos ricos en montmorillonita (Tabla 22) fue mayor que para AlSiFe (Tabla 21), probablemente debido a que la materia orgánica del suelo mantiene la estructura de  $SO_4^{2-}$  más rígida o a que la esfera de solvatación de éste no es afectada.

Los valores de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  fueron considerados constante en todo el rango de temperaturas estudiadas, al igual que los valores determinados para suelos ricos en motmorillonita (Yang y Skogley, 1992).

Los valores del  $\log K^\ddagger$  obtenidos a partir de los parámetros termodinámicos se muestran en la Tabla 23. Estos valores son negativos; con el incremento de la temperatura el valor de la constante de equilibrio de formación del complejo activado se mantiene constante. Este valor, presumiblemente, podría determinar que la formación del complejo no depende de la temperatura. Por otro lado, considerando los factores que determinan la adsorción de  $SO_4^{2-}$ , podría depender del pH y la concentración de  $SO_4^{2-}$  en solución.

**Tabla 23.** Valores de las constantes de complejación del Complejo Activado para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).

| T<br>(K) | $\log K^{\ddagger}$ |
|----------|---------------------|
| 298      | -15.3               |
| 308      | -15.3               |
| 318      | -15.2               |

#### 6.4. Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos de adsorción como el cambio de entalpía ( $\Delta H_{ads}^e$ ), el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}^e$ ) y el cambio de entropía ( $\Delta S_{ads}^e$ ) fueron estimados usando las constantes experimentales de formación de complejos superficiales ( $K_{exp}$ ), considerando dos tipos de complejos: protonados (Tabla 24) y no protonados (Tabla 25).

**Tabla 24.** Valores de las constantes de complejación experimentales y parámetros termodinámicos de adsorción de  $SO_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K). Formación de complejos protonados.

| T   | $\log K_{exp}$ | $\Delta G_{ads}^e$      | $\Delta H_{ads}^e$ | $\Delta S_{ads}^e$                     |
|-----|----------------|-------------------------|--------------------|--|
| K   |                | [kJ mol <sup>-1</sup> ] |                    | [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] |
| 298 | 13.8           | -94.0                   | 23.5               | 394                                    |
| 308 | 13.9           | -93.2                   | 23.5               | 378                                    |
| 318 | 14.1           | -91.8                   | 23.5               | 363                                    |

**Tabla 25.** Valores de las constantes de complejación experimentales y parámetros termodinámicos de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K). Formación de complejos no protonados.

| T   | $\log K_{\text{exp}}$ | $\Delta G_{\text{ads}}^e$ | $\Delta H_{\text{ads}}^e$ | $\Delta S_{\text{ads}}^e$              |
|-----|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| K   |                       | [kJ mol <sup>-1</sup> ]   |                           | [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ] |
| 298 | 10.8                  | -68.0                     | 23.5                      | 307                                    |
| 308 | 10.9                  | -67.6                     | 23.5                      | 296                                    |
| 318 | 11.1                  | -66.4                     | 23.5                      | 283                                    |

Por otro lado, modelando los datos usando el Modelo de la Triple Capa, también fue posible estimar los valores de las constantes de complejación en función de la temperatura (Tabla 26), lo cual permite determinar los parámetros termodinámicos  $\Delta G_{\text{ads}}^m$ ,  $\Delta H_{\text{ads}}^m$  y  $\Delta S_{\text{ads}}^m$  de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre la superficie en estudio.

La Tabla 26 muestra los valores de las constantes de complejación superficial asumiendo los dos mecanismos de adsorción propuestos: complejos de esfera interna y complejos de esfera externa usando el TLM a las tres temperaturas estudiadas (298, 308 y 318 K).

**Tabla 26.** Valores de las constantes de complejación, expresadas como  $\log K$ , modeladas con el Modelo de la Triple Capa en función de la temperatura.

| Complejo              | 298 K | 308 K | 318 K |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ | 8.7   | 8.7   | 8.8   |
| $M - OSO_3^-$         | 8.5   | 8.7   | 10.0  |
| $MOH_2^+ - HSO_4^-$   | 12.5  | 12.5  | 12.4  |
| $M - OSO_2(OH)$       | 12.6  | 12.8  | 13.4  |

El cambio de energía libre de Gibbs, se determinó por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{eq} \quad [6.10]$$

Donde R es la constante molar de los gases y T la temperatura absoluta. Se debe considerar que el  $\Delta G_{ads}$  es el resultado de las contribuciones de fuerzas entre el ion y el adsorbente como atracciones electrostáticas, enlaces covalentes, puentes de hidrógeno y de propiedades físicas, como estructura y constante dieléctrica del medio desde el seno de la solución hasta la interfase.

Los valores de  $\Delta G_{ads}$  obtenidos a partir de las concentraciones en el equilibrio en solución (Tablas 24-25) y ajustando los datos experimentales de adsorción con el TLM (Tabla 27), son negativos. Los valores de  $\Delta G_{ads}$  indican el grado de espontaneidad de la adsorción de  $SO_4^{2-}$  sobre AlSiFe y los valores  $\ll 0$  son el reflejo del proceso de



adsorción energéticamente favorable.  $\Delta G_{ads}$  obtenidos por ambos modelos ( $\Delta G_{ads}^e$  y  $\Delta G_{ads}^m$ ) muestran valores mayores para las especies no protonadas (entre -41 y -68 kJ mol<sup>-1</sup>) que las especies protonadas (entre -65 y -94 kJ mol<sup>-1</sup>).

**Tabla 27.** Valores de  $\Delta G_{ads}^m$  (kJ mol<sup>-1</sup>) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial de complejos de esfera interna y externa.

| Complejo              | 298 K  | 308 K  | 318 K  |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ | - 41.2 | - 42.9 | - 44.5 |
| $M - OSO_3^-$         | - 45.8 | - 44.1 | - 44.6 |
| $MOH_2^+ - HSO_4^-$   | - 65.7 | - 68.1 | - 70.6 |
| $M - OSO_2(OH)$       | - 72.1 | - 75.5 | - 81.6 |

Las constantes de equilibrio pueden ser expresadas en términos de cambio de entalpía ( $\Delta H_{ads}$ ) como un a función de la temperatura usando el modelo de van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + B \quad [6.11]$$

Dado que  $\Delta H_{ads}$  fue  $> 0$  implica que la reacción de adsorción es endotérmica, es decir que un aumento en la temperatura desplaza el equilibrio de la adsorción hacia la formación de productos. Además,  $\Delta H_{ads}$  positivo demuestra la formación de enlaces covalentes entre la superficie y el anión (complejos de esfera interna). Los valores

obtenidos de  $\Delta H_{ads}^e$  (Tablas 24-25) son alrededor de 10 veces mayor que  $\Delta H_{ads}^m$  (Tabla 28). Por lo tanto, los valores de  $\Delta H_{ads}^e$  tienen una importante contribución debido a la formación de complejos de esfera interna.

**Tabla 28.** Valores de  $\Delta H_{ads}^m$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial de complejos de esfera interna y externa.

| complejo              | $\Delta H_{ads}^m$<br>[ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] |
|-----------------------|--|
| $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ | 4.5  |
| $M - OSO_3^-$         | 16.2   |
| $MOH_2^+ - HSO_4^-$   | 3.1  |
| $M - OSO_2(OH)$       | 8.6  |

La entropía de adsorción ( $\Delta S_{ads}$ ) fue calculada asumiendo que a temperatura constante, el cambio de energía libre es:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad [6.12]$$

La Ec. [6.12] muestra ambas contribuciones, entálpicas y entrópicas, en el proceso de adsorción. Los valores obtenidos de  $\Delta S_{ads}^e$  (Tablas 24-25) y  $\Delta S_{ads}^m$  (Tabla 29) son positivos y presentan cambios despreciables con el incremento de la temperatura. Los valores de  $\Delta S_{ads}^e > 0$  permiten inferir que para que la reacción ocurra es necesario el

rompimiento de la esfera de coordinación tanto de la superficie como del anion, aumentando los grados de libertad.

Los valores de  $\Delta S_{ads}^e$  de los complejos formados son levemente menores en los complejos no protonados que los complejos protonados. La misma tendencia se repite en los valores de  $\Delta S_{ads}^m$  (Tabla 29).

**Tabla 29.** Valores de  $\Delta S_{ads}^m$  ( $J K^{-1} mol^{-1}$ ) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial de complejos de esfera interna y externa.

| Complejo              | 298 K | 308 K | 318 K |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ | 153.4 | 153.9 | 154.4 |
| $M - OSO_3^-$         | 208.1 | 195.8 | 191.2 |
| $MOH_2^+ - HSO_4^-$   | 230.9 | 231.2 | 231.8 |
| $M - OSO_2(OH)$       | 270.1 | 273.1 | 283.6 |

Dado que el valor de  $\Delta G_{ads} < 0$ , implica un proceso espontáneo; sin embargo,  $T\Delta S_{ads} > \Delta G_{ads}$ . Estos resultados indican que la adsorción de  $SO_4^{2-}$  sobre AlSiFe está energéticamente gobernada por cambios entrópicos (Myers, 2002; Özer et al., 2004).

#### 6.4.1. Comparación de las constantes de equilibrio

Al comparar los valores de  $\log K_{eq}$  usando parámetros cinéticos, las concentraciones en el equilibrio en solución y ajustando los datos experimentales de adsorción con el TLM, resultan valores similares (Tabla 30). Además, presentan igual tendencia de la variación de  $\log K_{eq}$  con el incremento de la temperatura.

**Tabla 30.** Comparación de valores de las constantes de complejación de  $[SO_4^{2-} - superficie]$  a pH 5.0, expresadas como  $\log K_{eq}$ , determinadas usando diferentes métodos en función de la temperatura.

|   | 298 K | 308 K | 318 K |
|---|-------|-------|-------|
| Modelo cinético de Elovich                          | 8.1   | 10.9  | 16.0  |
| Valores de equilibrio experimentales (protonado)    | 13.8  | 13.9  | 14.1  |
| Valores de equilibrio experimentales (no protonado) | 10.8  | 10.9  | 11.1  |
| TLM $MOH_2^+ - HSO_4^-$ (protonado)                 | 12.5  | 12.5  | 12.4  |
| TLM $M - OSO_2(OH)$ (protonado)                     | 12.6  | 12.8  | 13.4  |
| TLM $MOH_2^+ - SO_4^{2-}$ (no protonado)            | 8.7   | 8.7   | 8.8   |
| TLM $M - OSO_3^-$ (no protonado)                    | 8.5   | 8.7   | 10.0  |

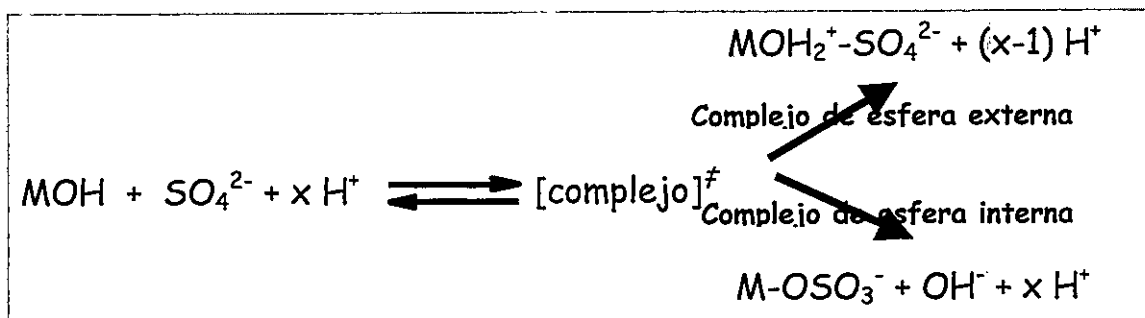
Los valores obtenidos con el modelo cinético de Elovich a 298 K son muy similares a los determinados usando el TLM asumiendo la formación de especies no protonadas (Tabla 30). Además, los valores calculados a partir del equilibrio de las especies no protonadas presentan valores más bajos que los calculados de las especies protonadas.

En todos los casos los valores de  $\Delta G_{ads}$  son negativos, lo que implica una reacción espontánea. Sin embargo, los valores de  $\log K$  permiten interpretar que el mecanismo por el cual el  $\text{SO}_4^{2-}$  se adsorbe en la superficie, es a través de complejos de esfera interna y externa sin protonar, dada la magnitud de los valores obtenidos por los tres métodos, entre 8.5 y 11.0 a las temperaturas de 298 y 308 K. Además, el valor de  $\Delta S_{ads}$  es menor en estos casos, lo que indica que el arreglo geométrico de los complejos es más favorable.

Por otra parte, considerando los valores de las constantes obtenidos usando el TLM, con el incremento de la temperatura los valores de  $\log K_{eq}$  de los complejos de esfera externa se mantiene constante. En cambio,  $\log K_{eq}$  de los complejos de esfera interna aumentan. Entonces, el aumento de la temperatura favorece la formación de complejos de esfera interna.

Por lo tanto, el  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido forma complejos de esfera interna y complejos de esfera externa. Sin embargo, dado que la variación del pH en el tiempo de reacción (24

h) es alrededor de 0.5 unidades, el mecanismo de adsorción podría ser explicado a través de la formación un complejo activado que involucre protones de la interfase. Posteriormente, se libera un  $H^+$  al medio favoreciendo la formación del complejo  $[SO_4^{2-} - superficie]$  dependiendo de los sitios disponibles para la adsorción.

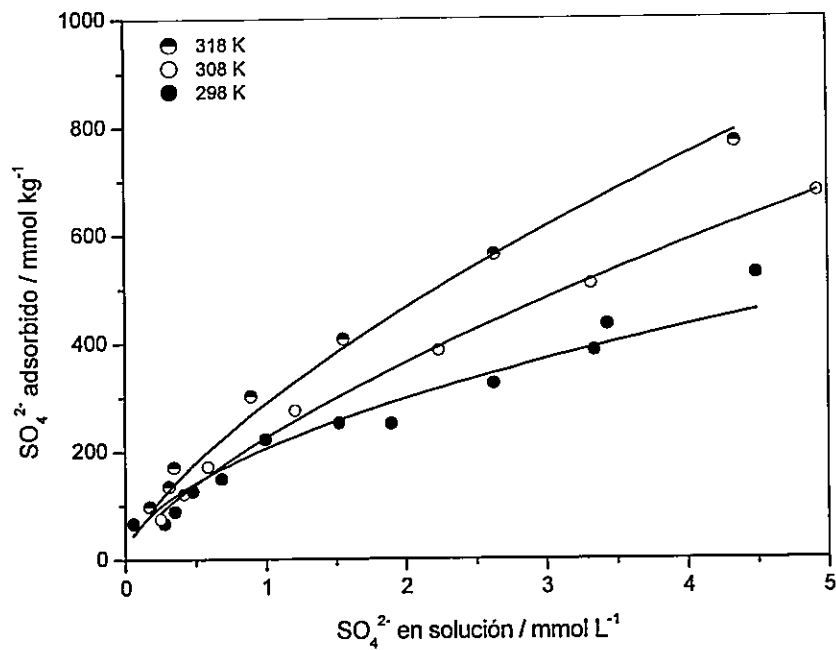


### 6.5. Calor diferencial isostérico de adsorción

Considerando el incremento de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con el incremento de la temperatura (Figura 29) fue posible determinar el calor diferencial isostérico de adsorción ( $\overline{\Delta H}$ ), cantidad molar diferencial la cual da una medida del calor adsorbido durante el proceso de adsorción. A partir del ajuste de las isotermas con el modelo empírico de Langmuir fue posible conocer el valor máximo de adsorción (Tabla 31) a partir del cual se determinó la concentración en solución en función del grado de recubrimiento y posteriormente el  $\overline{\Delta H}$  utilizando la Ec. [3.3] en dos rangos de temperatura, entre 298 – 308 K y 308 – 318 K.

**Tabla 31.** Valores de los máximos de adsorción de las isotermas de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 5.0, fuerza iónica  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).

| T   | $q_m$ | $R^2$ |
|-----|-------|-------|
| [K] |       |       |
| 298 | 769   | 0.980 |
| 308 | 836   | 0.988 |
| 318 | 1003  | 0.976 |

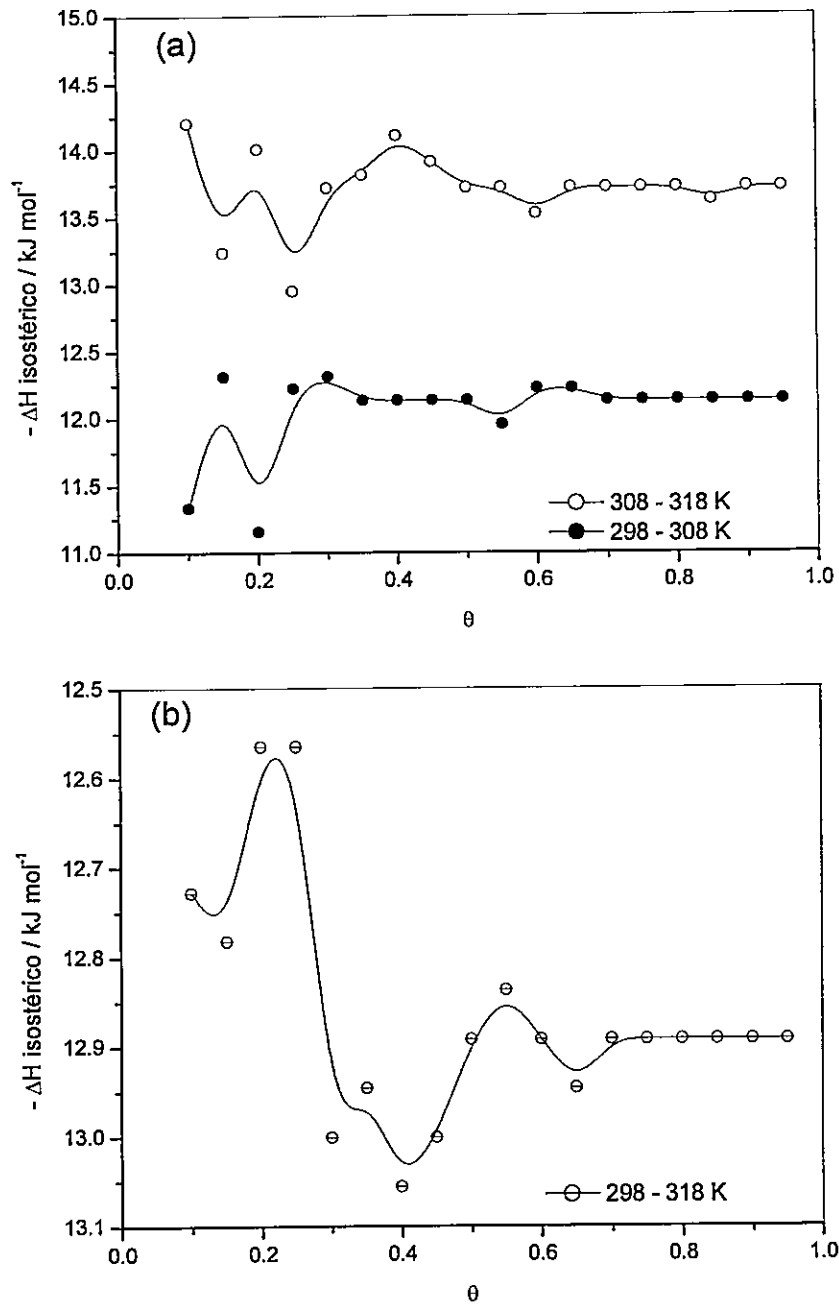


**Figura 29.** Isothermas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl y diferentes temperaturas (298, 308 y 318 K).



La Figura 30a muestra los valores de  $-\overline{\Delta H}$  en función del grado de recubrimiento ( $\theta$ ). Se observa que en la primera región hay cambios en los valores de  $-\overline{\Delta H}$  y a valores de  $\theta > 0.3$ ,  $-\overline{\Delta H}$  se mantiene constante. La Figura 30b, muestra los valores de  $-\overline{\Delta H}$  en el rango de temperaturas entre 298 –318 K, que corresponde al promedio de las curvas anteriormente señaladas. Entre  $\theta = 0.15 - 0.2$  ocurre el máximo valor de  $-\overline{\Delta H}$ . La naturaleza exotérmica de la reacción y la tendencia con el recubrimiento superficial son atribuidas a que los sitios de adsorción varían con respecto a la energía potencial disponible para la adsorción y los sitios más energéticos son primeramente ocupados (McCloskey y Bayer, 1987; Mora y Canales, 1995).

Por lo tanto, el aumento del calor isostérico puede ser interpretado como el aumento de contribución de la interacción adsorbato-adsorbente a medida que los sitios superficiales son cubiertos (Griffin y Jurinak, 1981) lo que implica que la reacción en este rango de recubrimiento es altamente energética. Es decir, los centros de adsorción son intrínsecamente heterogéneos, existiendo algunos capaces de interactuar más fuertemente que otros con el adsorbato. Si hay movilidad de las especies adsorbidas, puede esperarse que los centros capaces de una interacción más fuerte se ocupen primero (Logan, 2000). Estos resultados podrán ser extrapolables a que entre el 15 – 20 % de ion  $\text{SO}_4^{2-}$  se adsorbe mediante complejos de esfera interna (Parfitt y Smart, 1978).



**Figura 30.** Calor diferencial isostérico como una función del grado de recubrimiento ( $\theta$ ) del  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido. (a) Rangos de temperatura entre 298 – 308 K y 308 – 318 K. (b) Rango de temperatura entre 298 – 318 K.

## 7. INTERACCIONES DE ADSORCIÓN ENTRE SULFATO, OXALATO, CITRATO Y/O FOSFATO SOBRE ALUMINOSILICATO RECUBIERTO CON ÓXIDOS DE HIERRO

### 7.1. Adsorción en sistemas binarios

#### 7.1.1. Adsorción competitiva de sulfato y fosfato

Al aumentar la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y manteniendo constante la concentración de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Figura 31), se observa disminución en la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Violante et al. (2000), quienes estudiaron la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre complejos  $\text{Al}(\text{OH})_x$ -oxalato y Andisoles. A bajas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , éste tendría mayor capacidad de competir con el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , por lo tanto, la disminución en su adsorción debe ser mayor con el incremento de concentración de este ión en solución. Por otro lado, iguales resultados observaron Mora et al. (2005) al estudiar la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en Andisoles y Ultisoles del Sur de Chile.

En la Figura 31b se observa la variación de disminución en la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con el incremento de la razón molar inicial  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ . En la primera parte de la curva, se observa una disminución fuerte disminución hasta razón molar  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{SO}_4^{2-} < 1$ . A razones molares  $> 1$ , la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido permanece casi

constante, aproximadamente el 10 % de la cantidad inicialmente adsorbida.

Por otra parte, la disminución en la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  corresponde con el aumento en la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a razones molares  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{SO}_4^{2-} < 1$ . Sobre 1 la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , al igual que  $\text{SO}_4^{2-}$  se mantiene constante. Estos resultados podrían atribuirse a la competencia por los mismos sitios de adsorción entre  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a razones molares  $< 1$ ,

Entonces, a partir de los antecedentes presentados para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sistemas simples y en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre AlSiFe y Andisoles (Pigna et al., 2000; Mora et al., 2005) a bajas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , este ion se encontraría compitiendo por los mismos sitios de adsorción que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , evidenciado por la alta disminución de la adsorción de este último a bajas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por otra parte, se ha determinado que  $\text{SO}_4^{2-}$  forma complejos de esfera interna y complejos de esfera externa y que aproximadamente el 15% de este ion se adsorbe en sitios de alta energía, determinados por el  $\Delta H$  diferencial. Estos sitios por los cuales compiten ambos iones podrían ser los sitios en que  $\text{SO}_4^{2-}$  forma complejos de esfera interna.

En los compuestos alofánicos, a valores de pH intermedios los sitios silanol se encuentran negativamente cargados,  $\text{SiO}^-$ , aumentando la densidad electrónica en los enlaces Si-O-Al y Si-O-Fe, incidiendo en que el enlace formado entre Al- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  o Fe- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sean de menor energía que los enlaces formados con los iones libres. Como

$SO_4^{2-}$  presenta mayor densidad de carga negativa que  $H_2PO_4^-$ , la interacción específicamente pudiese ser de energía comparable con la de  $H_2PO_4^-$ . En cambio, si los sitios de adsorción son semejantes a los de óxidos puros de Fe y Al, la fuerza de enlace de  $Fe-H_2PO_4^-$  o  $Al-H_2PO_4^-$  en mucho mayor que  $Fe-SO_4^{2-}$  o  $Al-SO_4^{2-}$  (Tabla 32).

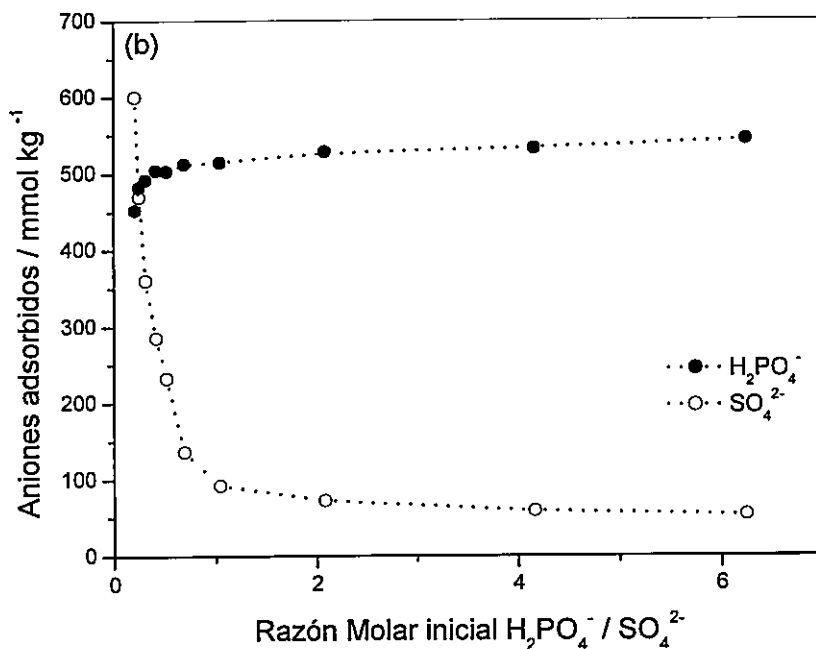
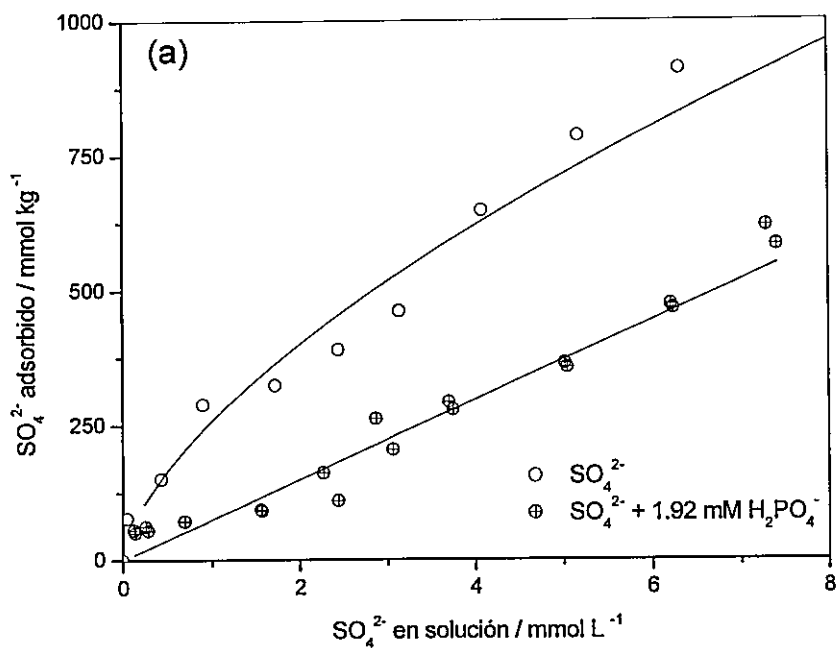
Por otro lado, el incremento en la adsorción de  $SO_4^{2-}$  en presencia de bajas concentraciones de  $H_2PO_4^-$ , en que no se genera competencia por los sitios de adsorción, podría ser una consecuencia de que  $SO_4^{2-}$  se adsorbe en sitios sobre una monocapa y posteriormente, formando multicapas debido a atracciones electrostáticas.

**Tabla 32.** Reacciones y constantes de equilibrio ( $\log K$ ) de complejos en solución usados en el programa de especiación MINEQL.

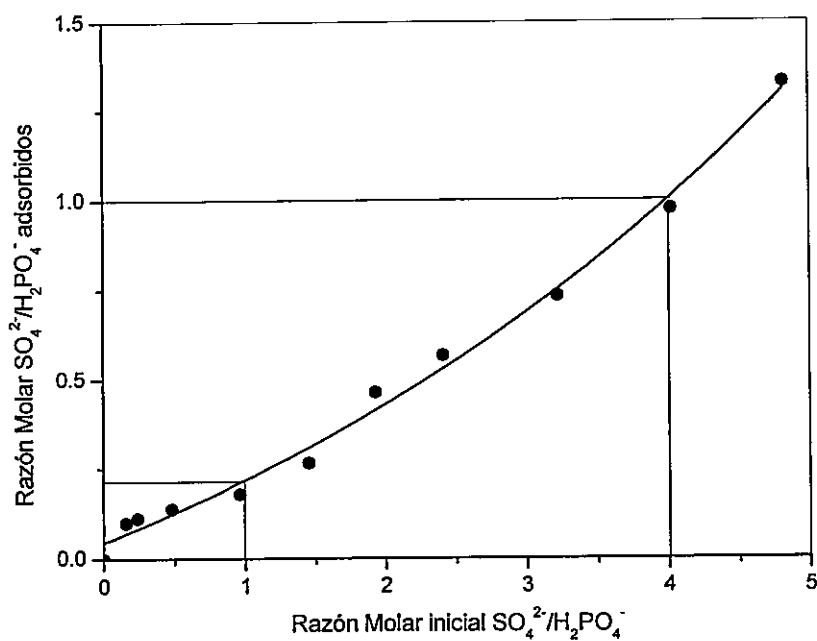
| Reacciones  | $\log K^o$ | Referencia                           |
|---|------------|--------------------------------------|
| $Fe^{+3} + SO_4^{-2} \leftrightarrow FeSO_4^+$              | 4.15       | Lindsay, 1979                        |
| $Fe^{+3} + 2SO_4^{-2} \leftrightarrow Fe(SO_4)_2^-$         | 5.38       | Martell y Smith, 1976; Lindsay, 1979 |
| $Al^{+3} + SO_4^{-2} \leftrightarrow AlSO_4^+$              | 3.20       | Westall et al., 1976; Lindsay, 1979  |
| $Al^{+3} + 2SO_4^{-2} \leftrightarrow Al(SO_4)_2^-$         | 1.90       | Lindsay, 1979                        |
| $Fe^{+3} + PO_4^{-3} + H^+ \leftrightarrow FeHPO_4^+$       | 23.26      | Lindsay, 1979                        |
| $Fe^{+3} + PO_4^{-3} + 2H^+ \leftrightarrow FeH_2PO_4^{+2}$ | 24.98      | Lindsay, 1979                        |
| $Al^{+3} + PO_4^{-3} + H^+ \leftrightarrow AlHPO_4^+$       | 19.35      | Nordstrom y May, 1989                |
| $Al^{+3} + PO_4^{-3} + 2H^+ \leftrightarrow AlH_2PO_4^{+2}$ | 22.55      | Nordstrom y May, 1989                |

Al aumentar la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el medio, se debe considerar el efecto de acción de masa, por lo tanto, el  $\text{SO}_4^{2-}$  va a desplazar el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  presente, impidiendo que éste se adsorba, aún cuando el número de sitios totales sea mayor que el número de sitios ocupados, dado que primero el  $\text{SO}_4^{2-}$  ocupará los sitios positivos.

Al analizar la relación molar inicial vs. la relación molar adsorbida de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Figura 32), se observa que si se agregan cantidades equimolares, la relación molar adsorbida de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  es de 0.22. Por otro lado, para que la razón molar adsorbida sea igual a uno, se debe agregar 4 veces más de  $\text{SO}_4^{2-}$  que de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Estas relaciones resultan de interés en la aplicación de estos iones sobre suelos, ya que extrapolando los resultado a suelos, se podría predecir la disponibilidad de ambos nutrientes para las plantas dependiendo de su requerimiento.



**Figura 31.** Isothermas de adsorción de (a)  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia y ausencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y (b) adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en función de la razón molar inicial  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 4.5, fuerza iónica  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  en KCl y  $25^\circ\text{C}$



**Figura 32.** Relación de la razón molar inicial vs. la razón molar adsorbida de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a pH 4.5, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y  $25^\circ\text{C}$ .



## 7.1.2. Interacción entre sulfato-fosfato, sulfato-oxalato y sulfato-citrato

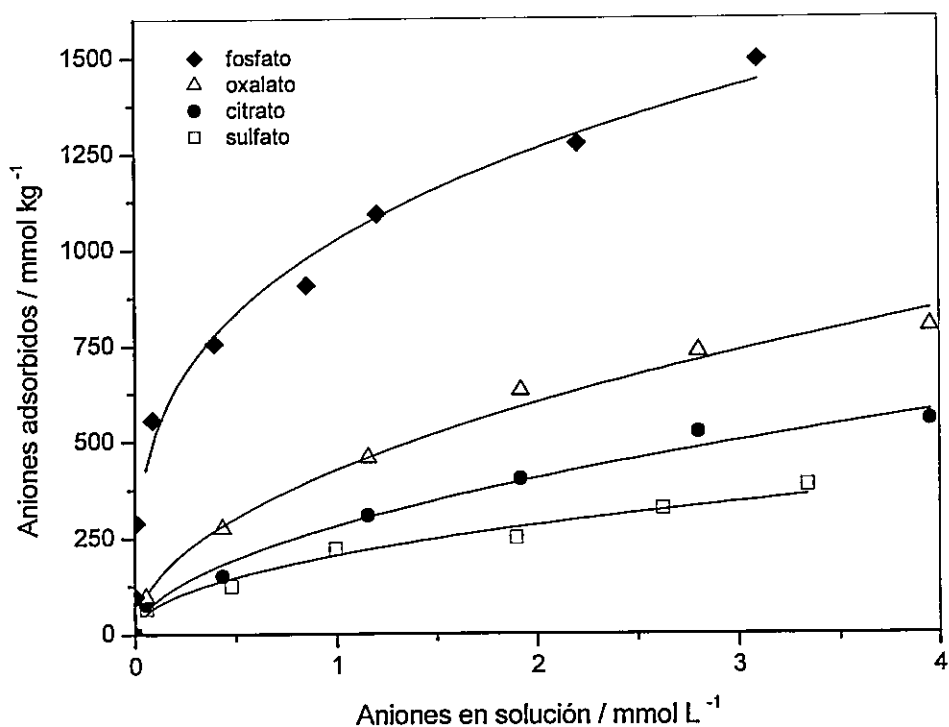
### 7.1.2.1. Isotermas de adsorción de fosfato, oxalato, citrato y sulfato

La Figura 33, muestra la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , oxalato (OX), citrato (Cit) y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a pH 5.5. El orden de adsorción sobre AlSiFe es de  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{OX} > \text{Cit} > \text{SO}_4^{2-}$ .

Los ácidos orgánicos, de bajo peso molecular, se encuentran en todos los organismos, secretados desde las raíces de las plantas y producidos por la descomposición de residuos de plantas presentes en suelos (Xu et al., 2003) y son caracterizados por tener uno o más grupos carboxilos. Dependiendo de las propiedades de disociación y número de estos grupos carboxilos, los ácidos orgánicos pueden tener carga negativa variable, por lo tanto, permiten la complejación de metales catiónicos en solución y el desplazamiento de aniones desde la matriz del suelo (Jones, 1998, Parfitt et al., 1977a, 1977b).

El grado de complejación depende del ácido orgánico involucrado (número y proximidad de los grupos carboxílicos), la concentración y el tipo de metal y el pH de la solución del suelo. Malato, citrato y oxalato tienen alta afinidad por metales trivalente como  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que indica que estos metales son inmovilizados por estos aniones (Jones, 1998).

Estos aniones pueden ser adsorbidos por suelos, especialmente por suelos de carga variable u óxidos (Evanko y Dzombak, 1998; Geelhoed et al., 1999; Hue, 1991; Violante et al., 1991; Lui et al., 1999).



**Figura 33.** Isotermas de adsorção de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{OX}$ ,  $\text{Cit}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre aluminossilicato recubierto com óxidos de ferro ( $\text{AlSiFe}$ ) a pH 5.5, força iônica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las isotermas fueron ajustadas usando el Modelo empírico de Freundlich. Los parámetros  $K$  y  $\beta$  fueron: 1025, 0.30; 427, 0.49; 281, 0.52; 205, 0.47, para  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{OX}$ ,  $\text{Cit}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente.

Estudios de adsorción de ácido cítrico sobre ilita, goetita y kaolinita (Lackovic et al., 2003), mostraron que la adsorción sobre goetita es mayor que kaolinita e ilita, entre pH 4 y 9. La adsorción sobre goetita fue máxima entre pH 3 y 5, disminuyendo sobre pH 5.0. Los resultados de FT-IR de adsorción sobre goetita, predicen que entre pH 4.6 y 7.0 se forman complejos de esfera interna y sobre pH 8.8 complejos de esfera externa. Los resultados de adsorción fueron ajustados usando el modelo de complejación superficial de la Capacitancia Constante extendido (Nilsson et al., 1996), donde se propusieron las especies  $MCitH^-$ , como complejo de esfera interna y  $[(MOH)(MOH_2^+) - Cit^{3-}]^{2-}$ , como complejo de esfera externa, sólo a pH 4.6.

La adsorción ácido cítrico sobre kaolinita e ilita fue modelada con formación sólo de complejos de esfera externa ya que sólo los sitios de borde presentan carga variable. La adsorción sobre carga superficial negativa permanente fue menor al 16 %, lo que sugiere que la adsorción de ácido cítrico ocurre sólo sobre grupos hidroxilos superficiales.

La adsorción de ácido oxálico sobre goetita ha sido estudiada por Mesuere y Fish (1992), donde los autores concluyeron que más de 90 % de los sitios de adsorción son comunes a oxalato y citrato cuando ambos aniones están presentes en solución.

Bhatti et al. (1998a, 1998b), al estudiar la influencia de oxalato sobre la adsorción de  $H_2PO_4^-$ , postularon que el oxalato desplaza al  $H_2PO_4^-$  de la superficie, a

través del mecanismo de intercambio de ligantes con la superficie. A pH sobre 4.5 el OX forma complejos bidentados, por lo tanto, la razón molar de  $OH^-$  (*desplazado*)/ $OX$  (*adsorbido*) es aproximadamente 2 (Bhatti et al., 1998b), esto es favorecido ya que el OX presenta 2 cargas negativas. A otros valores de pH, el oxalato puede formar complejos monodentados con la superficie.

De acuerdo con los antecedentes anteriores, el orden de adsorción, dependiendo del tipo de complejos superficiales formados,  $H_2PO_4^- > OX > Cit > SO_4^{2-}$  (Figura 33), siendo los complejos de esfera interna de mayor energía que los complejos de esfera externa.

#### 7.1.2.2. Efecto de fosfato, oxalato, citrato y sulfato sobre la carga superficial.

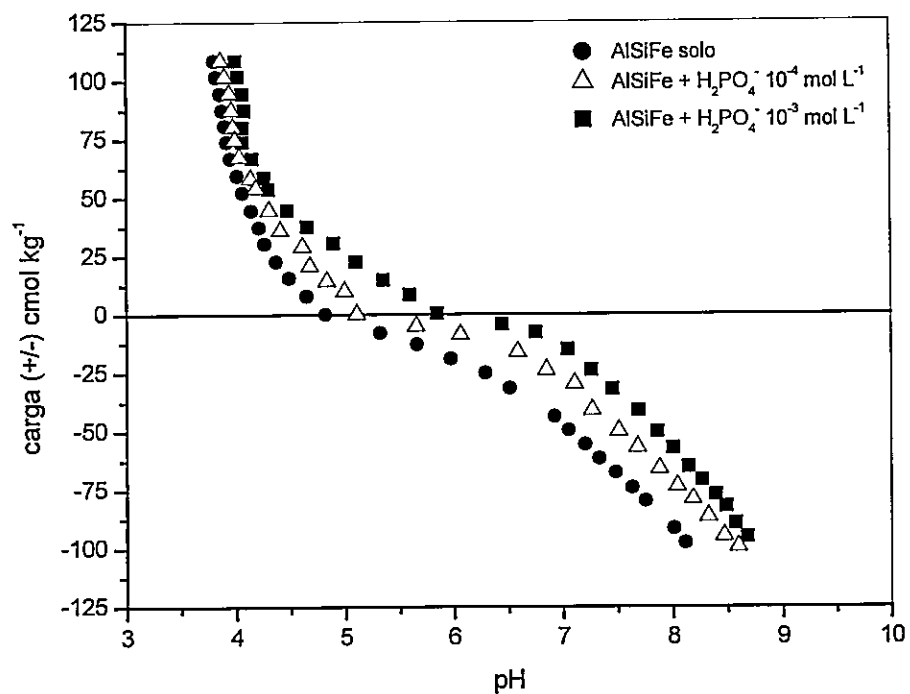
Las Figuras 14, 34-35 muestran el cambio de la carga superficial de AlSiFe con la presencia de los iones inorgánicos y orgánicos. La variación de la carga superficial es dependiente de la naturaleza de los iones adsorbidos durante la titulación potenciométrica.

El desplazamiento de la curva de titulación potenciométrica hacia valores de pH más altos, por efecto de la adsorción de  $SO_4^{2-}$  (Figura 14) y  $H_2PO_4^-$  (Figura 34), fue previamente discutido en el punto 5.1 de esta Tesis. El análisis de los desplazamientos de estas curvas fue atribuido por Mora (1992), a que la concentración de  $K^+$  (catión del electrolito indiferente) neutraliza escasamente la superficie, causando la liberación de

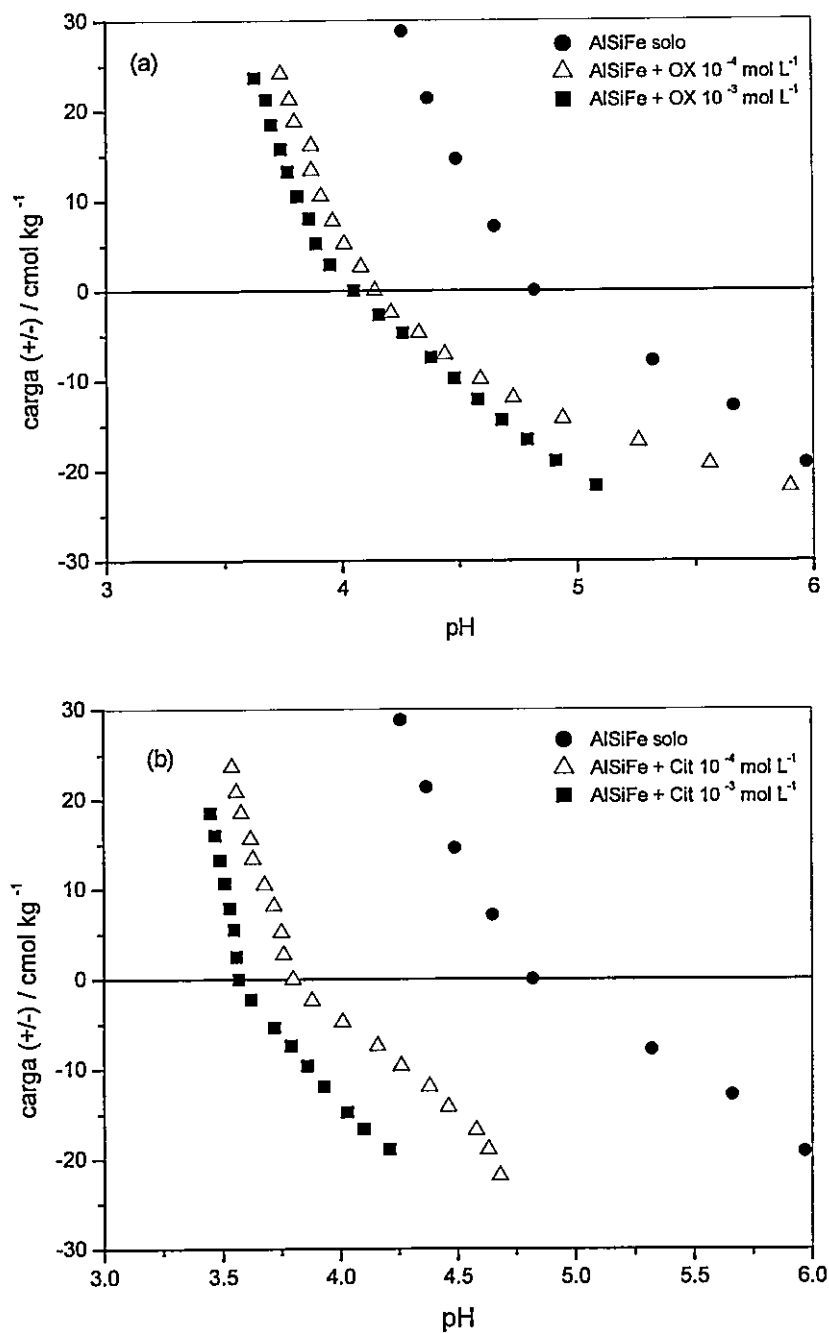
iones  $\text{OH}^-$ , por lo que el consumo de  $\text{H}^+$  no genera carga positiva y sólo se está neutralizando la carga negativa superficial. Por otro lado, de acuerdo con las ecuaciones de adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Ec. [2.1] y [2.2]), sobre la superficie principalmente neutra se liberan grupos  $\text{OH}^-$  a la solución, lo que implica un incremento en el valor del pH.

Los ácidos orgánicos incrementaron la carga negativa superficial (Figura 35). El aumento de la concentración de oxalato (Figura 35a) y citrato (Figura 35b) desde  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , genera mayor disminución de carga superficial, siendo más evidente el cambio en presencia de citrato. La variación de carga en presencia de OX y Cit, presenta el mismo efecto en estudios de sobre suelos de carga variable (Xu et al., 2003), donde la presencia de 2.5 mmol  $\text{L}^{-1}$  de citrato sobre la superficie incrementó en 18 % la carga negativa y disminuyó la carga positiva en 62 %.

OX y Cit, tienen dos y tres grupos carboxílicos ( $-\text{COO}$ ), respectivamente, pudiendo formar quelatos con estructura de anillo de 5 o 6 miembros, generando estructuras más estables que los complejos monodentados (Shanmuganathan y Oades, 1983). Por otra parte, el efecto de los aniones orgánicos sobre la superficie se relaciona con la constante de estabilidad ( $\log K$ ) del complejo entre el anion y el ion  $\text{Fe}^{3+}$ , siendo 11.5 para citrato y 7.53 para oxalato.



**Figura 34.** Curvas de titulaciones potenciométricas de aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  inicial:  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), fuerza iónica  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  en KCl y  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura 35.** Curvas de titulaciones potenciométricas de aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en presencia de: a) OX ([OX] inicial:  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) y b) Cit ([Cit] inicial:  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), a fuerza iónica  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> en KCl y 25 °C.

### 7.1.2.3. Adsorción competitiva.

Cuando concentraciones equimolares de  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -oxalato y  $\text{SO}_4^{2-}$ -citrato se adicionan al mismo tiempo sobre AlSiFe en concentraciones iniciales de 0.3, 0.5 y 1.0 mmol  $\text{L}^{-1}$  de cada ligante, la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido disminuye (Figuras 36-38). A valores de pH más ácidos la disminución de la adsorción es mayor que a pH alcalino, donde el  $\text{SO}_4^{2-}$  alcanza valores de adsorción constante sobre pH 6.0.

La adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de oxalato disminuye significativamente, como previamente fue reportado por Karlun (1998) sobre goetita. La disminución de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  es mayor cuando las concentraciones iniciales de ambos aniones fueron 0.3 y 0.5 mM (Figura 37-38); Por otro lado, fue observado el efecto contrario cuando la concentración inicial fue 1.0 mM (Figura 37), donde a pH sobre 5.5 el oxalato “aparentemente” promueve la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

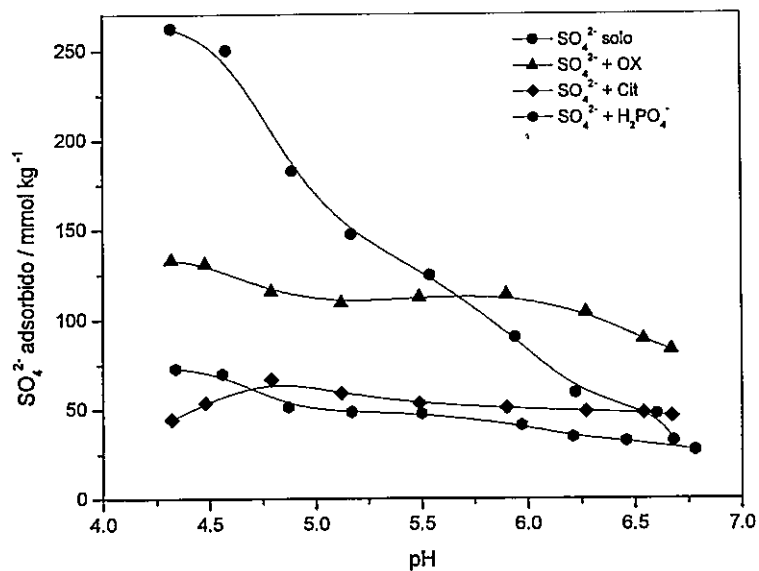
Cuando el  $\text{SO}_4^{2-}$  está en presencia de Cit, la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye, resultando ser más drástico este cambio comparado con OX. Otros autores observaron el mismo efecto sobre óxidos de Fe y Al (Martinez et al., 1998; Wijnja y Schulthess, 2000b). El Cit incrementa la carga negativa de la superficie (Figura 35b), causando repulsión de aniónica.



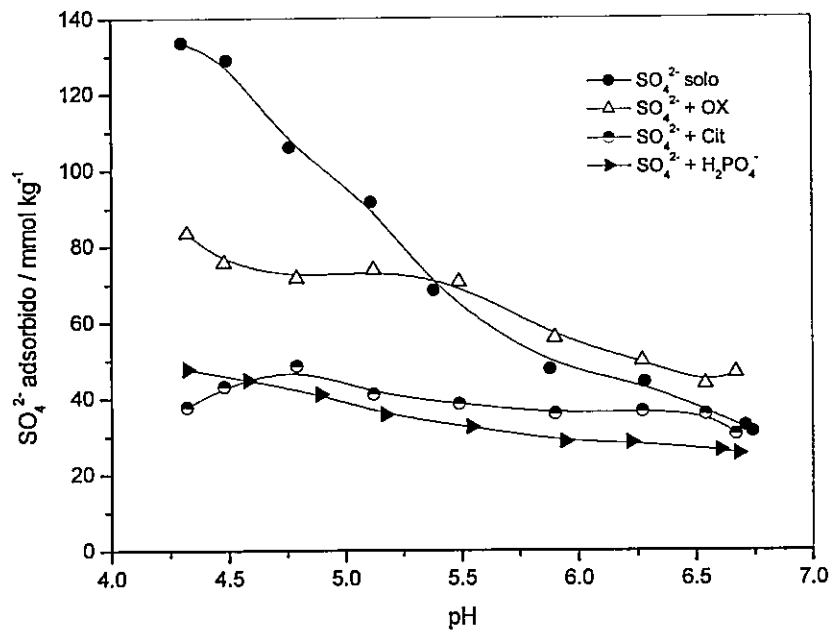
El efecto de la adsorción competitiva de citrato y oxalato es coherente con los cambios en la carga superficial, además estos aniones orgánicos tienen alta afinidad con óxidos de Fe y Al (Inskeep, 1989; Violante et al., 1991; Mesuere y Fish, 1992; Dynes y Huang, 1997; Geelhoed et al., 1998; Karltun, 1998). Si la constante de estabilidad de los complejos ion-superficie (1:1) de OX-Fe<sup>3+</sup> es menor que la de Cit-Fe<sup>3+</sup>, y por otro lado, Cit-Al<sup>3+</sup> es levemente mayor que OX-Fe<sup>3+</sup>, bajo estas condiciones se debe considerar si la disminución en la adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es causada por: i) el aumento de la carga negativa superficial y ii) que los sitios de adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sean preferentemente del tipo Si-O-Fe o Si-O-Al.

Sin embargo, el efecto de promoción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en presencia de oxalato fue importante solo con el incremento del pH. Resultados similares han sido presentados por otros autores, en que ácidos de menor peso molecular que el oxalato, como acetato y formiato, promueven la adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y seleniato sobre óxidos de Al. Por otro lado, ácidos orgánicos de mayor peso molecular, decrecen la adsorción de ambos oxianiones (Wijnja y Schulthess, 2000b).

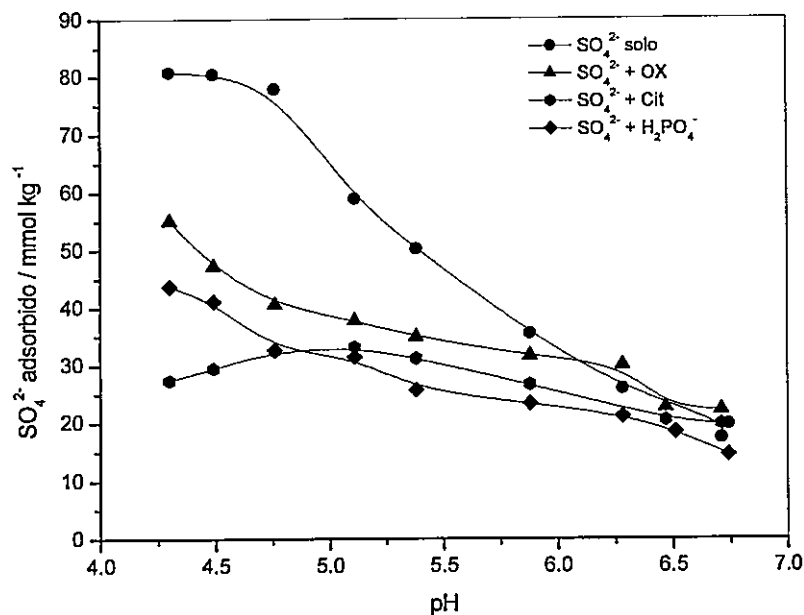
Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular no tienen efecto sobre la adsorción en óxidos de aluminio en presencia de aniones con alta afinidad por la superficie, como H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Violante et al., 1991; Mesuere y Fish, 1992; Dynes y Huang, 1997; Geelhoed et al., 1998) o selenito (Dynes y Huang, 1997).



**Figura 36.** Adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  de cada uno de los iones, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 37.** Adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  de cada uno de los iones, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 38.** Adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  de cada uno de los iones, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En concentraciones equimolares de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en función del pH (Figuras 36-38), se observa que la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  decrece considerablemente hacia valores de pH más ácidos, en cambio a valores de pH básicos, la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbida permanece casi constante.

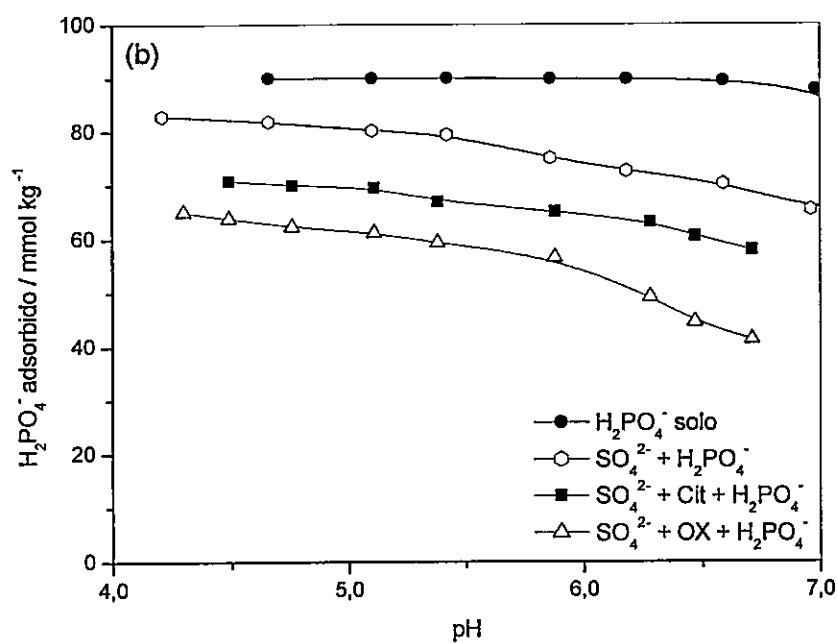
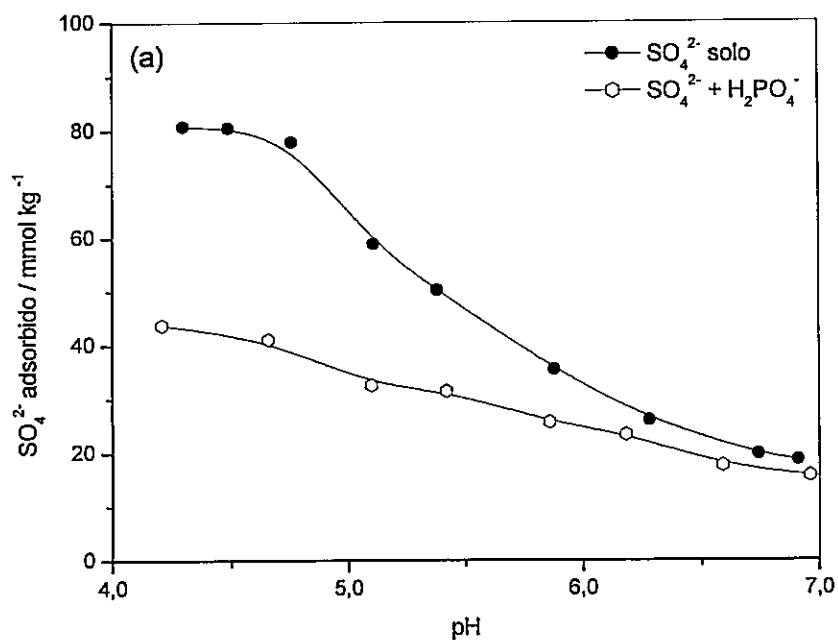
Al aumentar el pH, la disminución de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  es menor comparado con la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  solo. La adsorción decrece, en términos de porcentaje, de 72.0 a 41.6 % desde pH 4.2 a 6.2 a concentraciones  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . A medida que la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  cambia de  $1.0$  a  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ , el porcentaje en que disminuye la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  es similar al cambiar el pH.

## 7.2. Sistemas binarios y ternarios

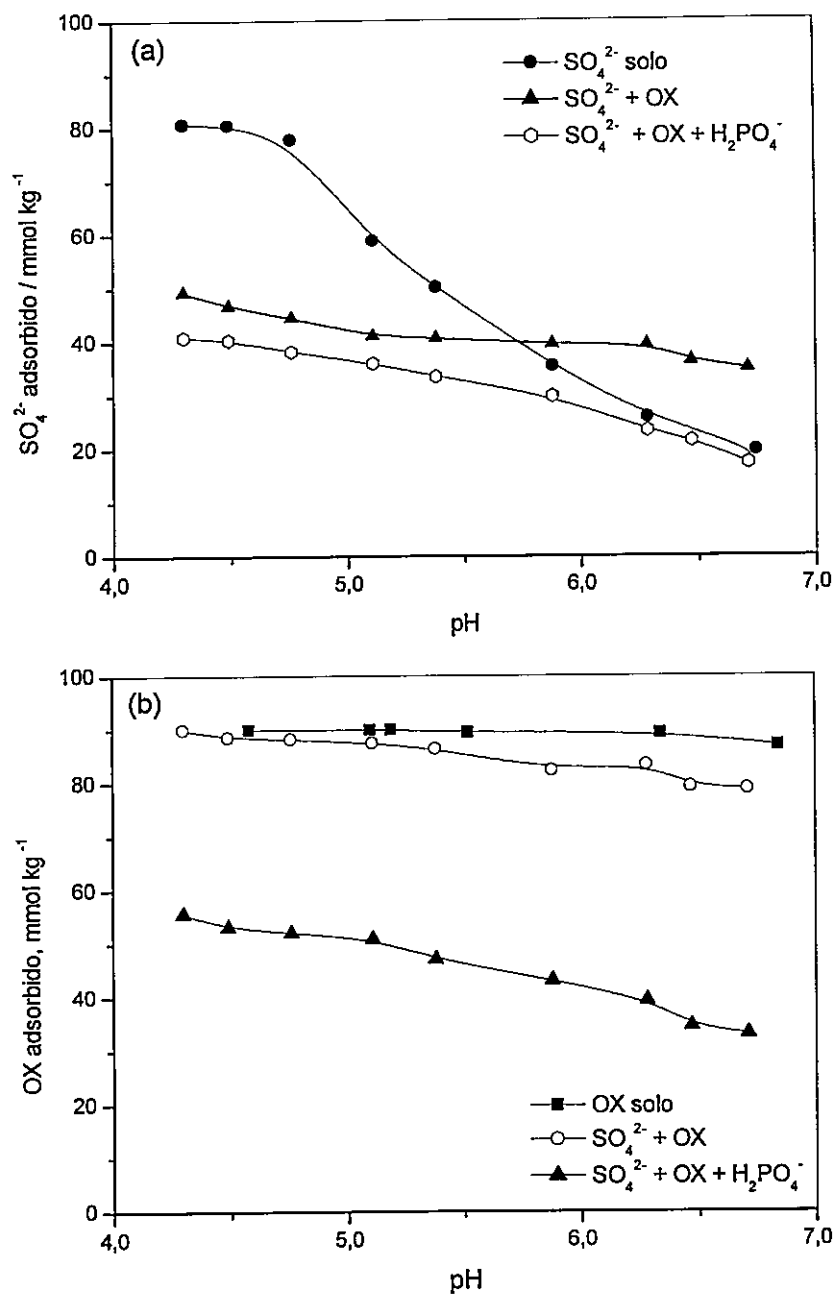
A concentración equimolar  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ , es posible estudiar las adsorciones, tanto de los sistemas binarios y ternarios y las posibles interacciones de cada uno de los iones presentes en el sistema (Figura 39-41).

La presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre  $\text{SO}_4^{2-}$  genera una acelerada disminución de la adsorción de éste último a bajos valores de pH (Figura 39a), el efecto inverso de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Figura 39b) sólo causa disminución en la adsorción a valores cercanos al 8 %.

En estudios de adsorción competitiva entre los iones  $SO_4^{2-}$  y  $H_2PO_4^-$  se ha demostrado que ambos iones son adsorbidos sobre superficies minerales por similares mecanismos (Aulakh et al., 1990; Dinh y Dufey 1995; Hiradate e Inoue, 1998). De acuerdo a esto, si el  $SO_4^{2-}$  sólo se adsorbe a través de complejos de esfera externa (baja energía de interacción) el  $SO_4^{2-}$  no debería causar efecto en  $H_2PO_4^-$ . Por lo tanto, esto demuestra que una parte de  $SO_4^{2-}$  se adsorbe formando complejos de esfera interna. Sin embargo, otros estudios sobre geles de óxidos de hierro (Ryden et al., 1987) mostraron que el  $SO_4^{2-}$  no tiene efectos sobre la adsorción  $H_2PO_4^-$ , como otros aniones como  $AsO_3^{2-}$ ,  $SeO_3^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$  y  $MoO_4^{2-}$ .

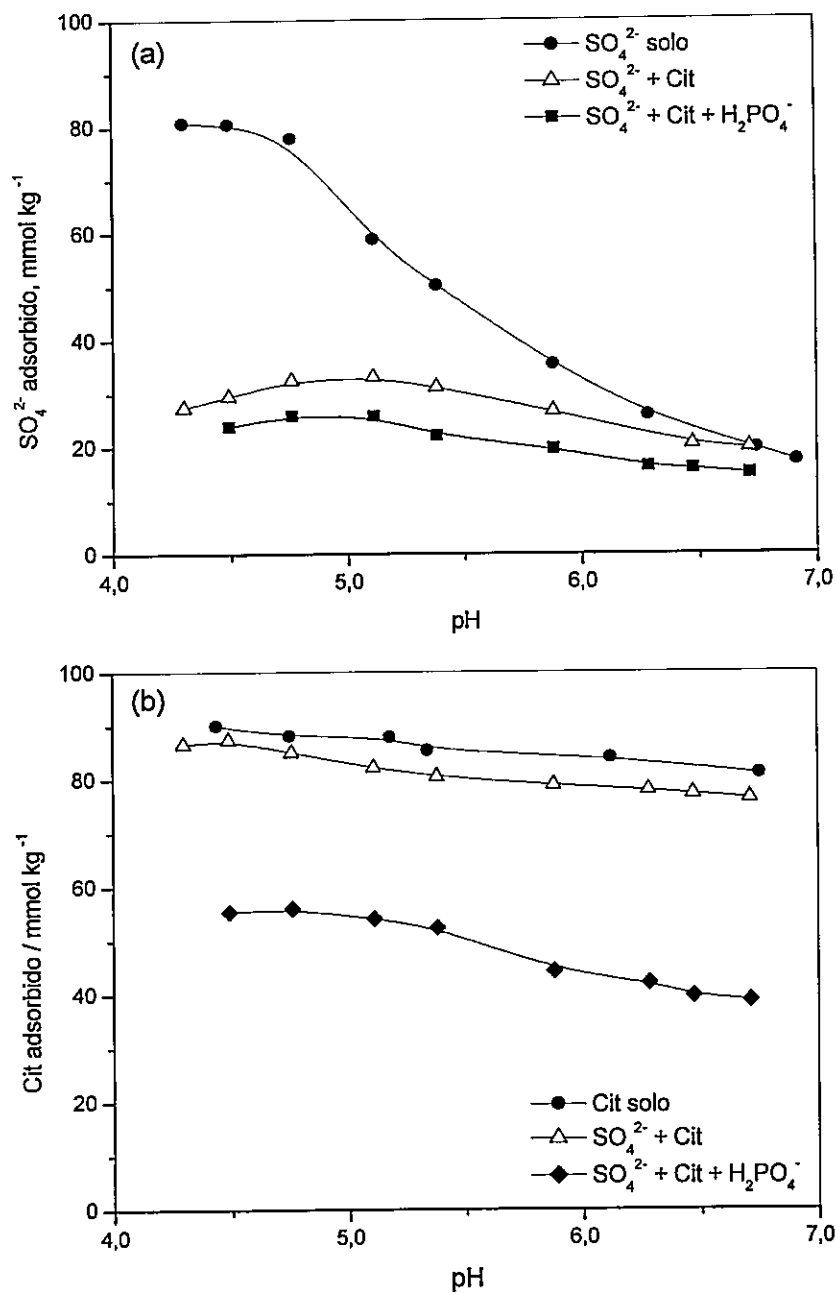


**Figura 39.** Adsorción de: (a)  $\text{SO}_4^{2-}$  y (b)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , OX y/o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  de cada uno de los iones, fuerza iónica  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  en KCl y  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura 40.** Adsorción de: (a) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y (b) OX en presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OX y/o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar 0.3 mmol L<sup>-1</sup> de cada uno de los iones, fuerza iónica 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> en KCl y 25 °C.





**Figura 41.** Adsorción de: (a) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y (b) Cit en presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OX y/o Cit sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) en función del pH a concentración inicial equimolar 0.3 mmol L<sup>-1</sup> de cada uno de los iones, fuerza iónica 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> en KCl y 25 °C.

Un parámetro que permite determinar la capacidad de un ligante (*ligante<sub>a</sub>*) para impedir la adsorción de otro (*ligante<sub>b</sub>*) es la eficiencia. La eficiencia puede ser calculada de acuerdo a la expresión de Deb y Datta (1967):

$$\text{Eficiencia del ligante}_a (\%) = 1 - \frac{\text{ligante}_b \cdot \text{adsorbido} \cdot \text{en presencia del ligante}_a}{\text{ligante}_b \cdot \text{adsorbido} \cdot \text{cuando está solo}} \quad [7.1]$$

La presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  disminuyó la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en 48 % a pH 4.5, 35 % a pH 5.5 y 25 % a pH 6.0 (Tabla 33). Por el contrario, la eficiencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  en impedir la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  fue mucho menor.

El OX también impidió la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figura 40), pero su eficiencia fue menor que la del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , desde 42 % a pH 4.5 a 13 % a pH 5.5 (Tabla 33). Lui et al. (1999) encontró que el oxalato impide la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre goetita, principalmente entre pH 3.0-6.0. Sin embargo, en este estudio a  $\text{pH} \geq 6.0$  la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentó en presencia de oxalato. Una posible explicación, es que oxalato (al igual que citrato) aumenta la solubilidad de los metales Al, Fe y Si presentes en el aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (Figura 42). La presencia de estos cationes en solución permite la formación de precipitados de Fe y Al de oxalato,  $\text{SO}_4^{2-}$  o de un complejo del tipo  $[\text{OX-Al-SO}_4]$  lo que implica menor concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en solución (Bhatti et al., 1998b).

El  $\text{SO}_4^{2-}$  presentó valores de eficiencia pequeña al impedir la adsorción de OX (entre 2 y 8 %). Valores similares fueron encontrados por Lui et al. (1999), quienes

mostraron que la eficiencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  para impedir la adsorción de OX es principalmente a  $\text{pH} < 4.0$ ; en el rango de  $\text{pH}$  entre 4.0 y 7.0, su eficiencia fue despreciable.

El Cit impide principalmente la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{pH} < 5.5$  (desde 63 % a  $\text{pH}$  4.5 hasta 22 % a  $\text{pH}$  6.0; Tabla 33). Por el contrario, a valores de  $\text{pH} > 6.0$  su eficiencia fue despreciable (Figura 41). La capacidad de inhibir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue mayor para Cit que OX y similar que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Sin embargo, a valores de  $\text{pH} < 5.0$  el Cit presenta mayor eficiencia que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  para inhibir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos resultados son atribuidos a la solubilización de Al y Fe de la superficie del AlSiFe (Figura 42).

Por otra parte, el Cit inhibió más que OX la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , a pesar que el Cit se adsorbe menos que el OX sobre AlSiFe (Figura 33). Barrow (1992) indicó que la competencia por los sitios de adsorción puede deberse a los cambios en el potencial eléctrico de las superficies después de agregar aniones más que competir por los sitios superficiales. Esto resulta particularmente interesante cuando el recubrimiento superficial por los ligantes es bajo y cuando uno de los ligantes forma complejos superficiales de esfera externa. En este caso, el Cit aumenta la carga negativa superficial más que el OX (Figura 35).

La adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en presencia de OX y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Sistema  $\text{SO}_4 + \text{OX} + \text{PO}_4$ ) fue menor que en presencia de OX (sistema  $\text{SO}_4 + \text{OX}$ ) a  $\text{pH} < 5.0$ , pero similar en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (sistema  $\text{SO}_4 + \text{PO}_4$ ), indicando que la presencia de OX en el

sistema binario  $\text{SO}_4 + \text{PO}_4$  no tiene influencia en la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Caso contrario, la presencia de Cit y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (sistema ternario  $\text{SO}_4 + \text{Cit} + \text{PO}_4$ ) disminuyó significativamente la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  comparada con el sistema binario  $\text{SO}_4 + \text{PO}_4$  y  $\text{SO}_4 + \text{Cit}$  (Tabla 33). En el sistema ternario  $\text{SO}_4 + \text{Cit} + \text{PO}_4$  la eficiencia de los ligantes en impedir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue entre el 43 y 70 % en el rango de pH de 4.5-6.0.

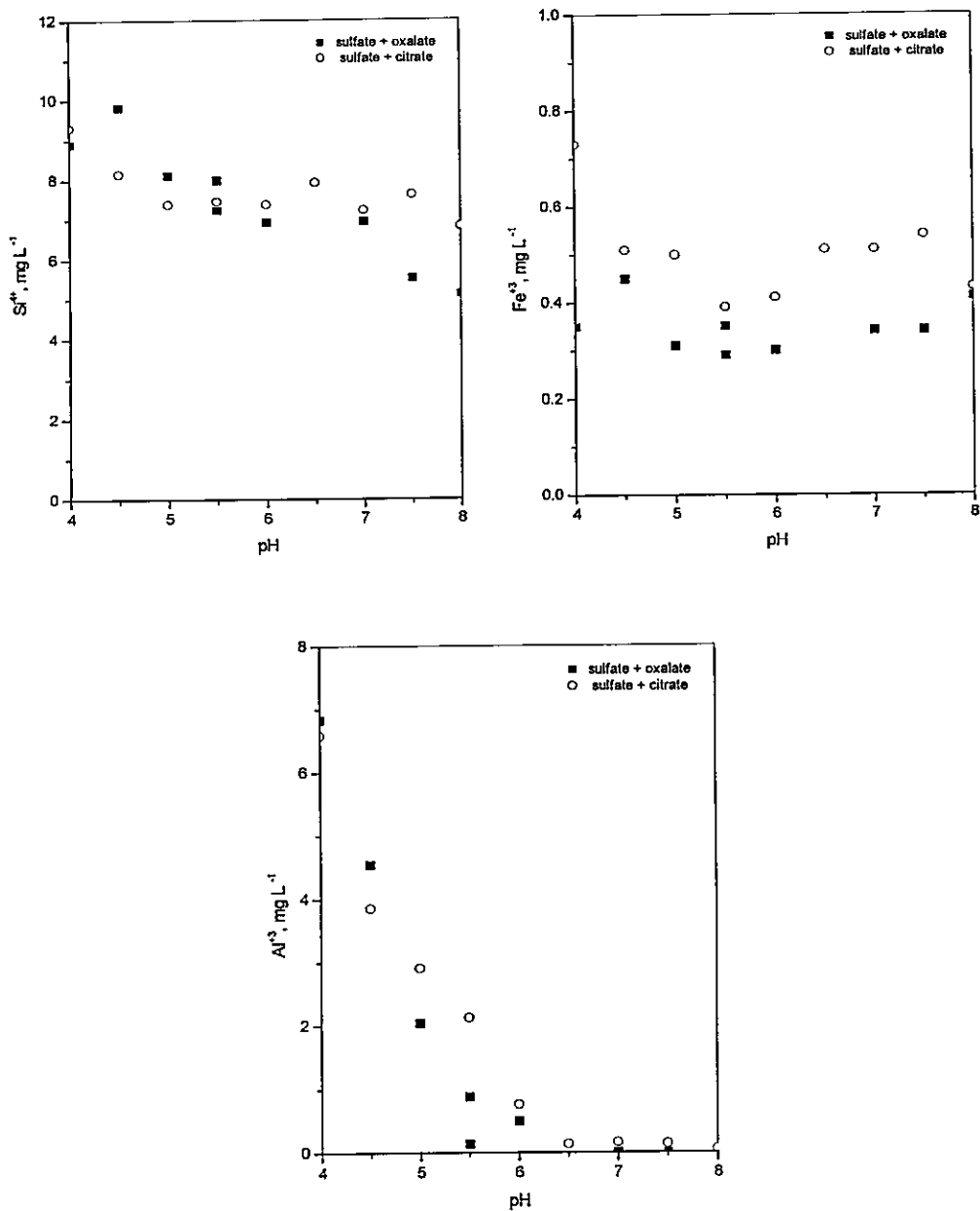
En los sistemas binarios  $\text{SO}_4 + \text{Cit}$  y  $\text{SO}_4 + \text{OX}$  la adsorción de ambos ligantes orgánicos fue levemente afectada por la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sin embargo, en los sistemas ternarios, la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye fuertemente en presencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , principalmente a  $\text{pH} > 5.5$ . El rango de eficiencia fue desde 38 % a pH 4.5 a 48 % a pH 6.0 para Cit y desde 41 % a pH 4.5 a 53 % a pH 6.0 para OX (Tabla 33).

La eficiencia de OX y Cit en impedir la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en los sistemas ternarios fue mucho menor que el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en inhibir la adsorción de los ligantes orgánicos. OX mostró mayor capacidad que Cit para prevenir la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Como anteriormente se ha discutido, el OX forma complejos de mayor energía que el Cit, por esta razón es posible que el OX compita por los sitios de adsorción del AlSiFe. Estudios de adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en presencia de Cit y/o OX han mostrado que el citrato es mejor en impedir la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  que OX (Lui et al., 1999). Por otra parte, Balistrieri y Chao (1992) encontraron que Cit inhibe la adsorción de  $\text{SeO}_3^{2-}$  sobre goetita más que el OX. No obstante, Dynes y Huang (1997) encontraron que la eficiencia del OX en impedir la adsorción de  $\text{SeO}_3^{2-}$  sobre óxidos-Al es mayor que la de Cit.

Claramente, la naturaleza de la superficie adsorbente juega un rol importante en la adsorción competitiva entre los ácidos orgánicos y los aniones inorgánicos.

**Tabla 33.** Eficiencia de ligantes en prevenir la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , OX, Cit y/o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) a diferentes valores de pH.

|  | pH  |     |     |     |
|--|-----|-----|-----|-----|
|  | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 |
| <b>Sulfato</b>                           |     |     |     |     |
| $\text{SO}_4 + \text{PO}_4$              | 48  | 45  | 35  | 25  |
| $\text{SO}_4 + \text{Cit}$               | 63  | 48  | 36  | 22  |
| $\text{SO}_4 + \text{Cit} + \text{PO}_4$ | 70  | 60  | 53  | 43  |
| $\text{SO}_4 + \text{OX}$                | 42  | 33  | 13  | 20  |
| $\text{SO}_4 + \text{OX} + \text{PO}_4$  | 50  | 42  | 30  | 16  |
| <b>Citrato</b>                           |     |     |     |     |
| $\text{SO}_4 + \text{Cit}$               | 3   | 5   | 6   | 7   |
| $\text{SO}_4 + \text{Cit} + \text{PO}_4$ | 38  | 38  | 42  | 48  |
| <b>Oxalato</b>                           |     |     |     |     |
| $\text{SO}_4 + \text{OX}$                | 2   | 3   | 5   | 8   |
| $\text{SO}_4 + \text{OX} + \text{PO}_4$  | 41  | 43  | 48  | 53  |
| <b>Fosfato</b>                           |     |     |     |     |
| $\text{SO}_4 + \text{PO}_4$              | 8   | 10  | 13  | 18  |
| $\text{SO}_4 + \text{OX} + \text{PO}_4$  | 29  | 32  | 35  | 40  |
| $\text{SO}_4 + \text{Cit} + \text{PO}_4$ | 21  | 23  | 26  | 28  |



**Figura 42.** Concentración de cationes en solución en los sistemas binarios  $SO_4^{2-}$ -citrato y  $SO_4^{2-}$ -oxalato en función del pH. (a)  $Si^{4+}$ , (b)  $Fe^{3+}$  y (c)  $Al^{3+}$ .

### 7.3. Adsorción competitiva de sulfato y fosfato

Por antecedentes en trabajos anteriores de adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre  $\text{AlSiFe}$  (Mora, 1992), la adsorción del anion es por un mecanismo de intercambio de ligantes, formándose complejos de esfera interna del tipo monodentados, como  $M - \text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $M - \text{OPO}_3(\text{OH})^-$  y  $M - \text{OPO}_3^{2-}$  y bidentados, como  $M_2\text{PO}_4$ . El modelo que mejor describe la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre la superficie a los valores de pH estudiados, es a través de la formación de complejos de esfera interna monodentados (Figura 43). Las Tablas 34-35 resumen los valores para las constantes de complejación superficial del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  con la superficie considerando la formación de dos y tres complejos de esfera interna monodentados, respectivamente.

Las ecuaciones que describen la reacción de la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  son las Ecuaciones [2.1], [2.2] y [1.3]. En este estudio no fueron consideradas las especies bidentadas propuestas por Mora (1992) sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro a distintos intervalos de pH. Para el intervalo de pH entre 4.5 y 6.5, la especie formada fue  $M_2\text{PO}_2(\text{OH})$  y para el intervalo entre 6.5 y 8.0,  $M_2\text{PO}_4^-$ .

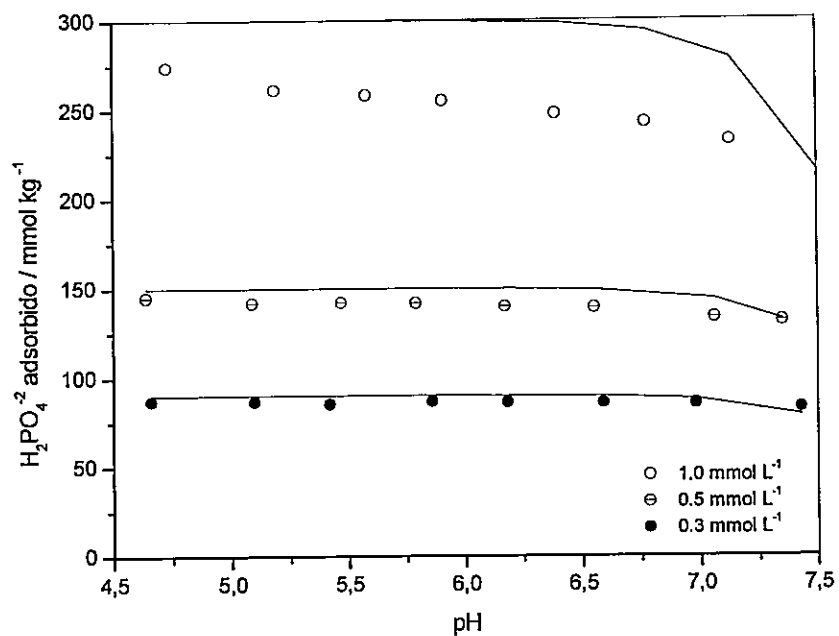
**Tabla 34.** Valores de las constantes de complejación de  $H_2PO_4^-$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), asumiendo la formación de dos tipos de complejos de esfera interna.

| Complejo         | MOH                  | log K | SOS/DF |
|------------------|----------------------|-------|--------|
| $M - OPO(OH)_2$  | 6.1 sitios $nm^{-2}$ | 8.79  | 38     |
| $M - OPO_3^{2-}$ |                      | -1.54 |        |

**Tabla 35.** Valores de las constantes de complejación de  $H_2PO_4^-$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe), asumiendo la formación de tres tipos de complejos de esfera interna.

| complejo          | MOH                  | log K | SOS/DF |
|-------------------|----------------------|-------|--------|
| $M - OPO(OH)_2$   | 4.2 sitios $nm^{-2}$ | 8.45  | 33     |
| $M - OPO_3(OH)^-$ |                      | 4.26  |        |
| $M - OPO_3^{2-}$  |                      | -0.43 |        |





**Figura 43.** Modelación de la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en función del pH usando el Modelo de la Triple Capa.

Los valores de las constantes obtenidas usando el TLM, son coherentes con valores anteriormente reportados de constantes de complejación de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  con óxidos de aluminio y hierro (He et al., 1997). Además, los valores de  $\log K$  de los complejos  $M - \text{OPO}(\text{OH})_2$  y  $M - \text{OPO}_3(\text{OH})^-$  son muy similares a los obtenidos por Mora (1992) usando el Modelo de la Capacitancia Constante.

La adsorción competitiva de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre AlSiFe es predicha, inicialmente, con los valores de las constantes de los sistemas independientes, las que posteriormente han sido optimizadas para obtener mejores ajustes del modelo. El modelo muestra concordancia con la adsorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , formándose los complejos de esfera interna del tipo  $M - \text{OPO}(\text{OH})_2$  y  $M - \text{OPO}_3^{2-}$ . En cambio, la predicción de la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con la formación del complejo de esfera externa,  $\text{MOH}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}$ , no es buena. Cuando se optimizan los parámetros de las constantes y la concentración de sitios activos se obtienen mejores resultados. Considerando que el  $\text{SO}_4^{2-}$  pueda formar complejos de esfera interna y externa, no es posible el ajuste bajo estas condiciones.

La Tabla 36 muestra los valores de  $\log K$  al optimizar los valores de  $\log K$  de formación de complejos de esfera externa para  $\text{SO}_4^{2-}$  y esfera interna para  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Se observa que grado de ajuste (SOS/DF) es mucho mayor comparado con el ajuste de los sistemas independientes. Por lo tanto, el programa FITEQL 3.2 no permite describir simultáneamente la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Por otro lado, el modelo sobreestima la cantidad de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  adsorbida, lo que no permite representar un sistema real.

**Tabla 36.** Constantes de complejación superficial de  $SO_4^{-2}$  y  $H_2PO_4^-$  sobre aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro (AlSiFe) obtenidas usando el Modelo de la Triple Capa.

| Complejo              | XOH                         | Log K | SOS/DF |
|-----------------------|-----------------------------|-------|--------|
| $XOH_2^+ - SO_4^{-2}$ |                             | 7.64  | 483    |
|                       | 6.36 sitios/nm <sup>2</sup> |       |        |
| $XH_2PO_4$            |                             | 9.75  |        |

## 8. CONCLUSIONES

La caracterización estructural de los aluminosilicatos sintéticos mostró que estos compuestos tienen características similares a alofanos naturales y óxidos de hierro amorfos.

La comparación de los valores de punto de carga cero calculado por el Modelo de Parks ( $ZPC_c$ ) y punto isoéctrico (IEP) del aluminosilicato (AlSi) indicó que la composición superficial es de 34 %  $Al_2O_3$  y 66 % de  $SiO_2$ . Para el aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro el  $ZPC_c$  es menor que el IEP, mostrando que la composición superficial es homogénea.

El Modelo de la Capacitancia Constante y el Modelo de la Triple Capa permitieron describir el comportamiento de la superficie de ambos aluminosilicatos. Sin embargo, los mejores ajustes fueron obtenidos a las fuerzas iónicas más altas. El mejor ajuste de las constantes de acidez superficial fue usando el Modelo de la Triple Capa, considerando este modelo como una aproximación a sistemas reales.

La adsorción de  $SO_4^{2-}$  sobre AlSiFe fue altamente dependiente del pH y la fuerza iónica del medio. Los mecanismos de adsorción  $SO_4^{2-}$  sobre la superficie, evaluados con

el Modelo de la Triple Capa, mostraron que el 77 % del  $\text{SO}_4^{2-}$  forma complejos externa sobre sitios protonados y que el 23 % forma complejos de esfera interna sobre sitios neutros.

Utilizando los parámetros termodinámicos y  $\log K$  se interpretó el mecanismo de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la superficie. El  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido forma principalmente forma complejos de esfera externa y entre 10 y 20 % de complejos de esfera interna dependiendo de las condiciones del medio, temperatura, pH y fuerza iónica.

Los valores de los parámetros termodinámicos de adsorción obtenidos de diferentes métodos fueron: i)  $\Delta G_{ads}$  entre -94.0 y -44.6  $\text{kJ mol}^{-1}$ , ii)  $\Delta H_{ads}$  entre 3.1 y 23.5  $\text{kJ mol}^{-1}$  y iii)  $\Delta S_{ads}$  entre 154.4 y 394  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Por lo tanto, la reacción es espontánea ( $\Delta G_{ads} < 0$ ), endotérmica ( $\Delta H_{ads} > 0$ ) y con una importante contribución entrópica ( $\Delta S_{ads} > 0$ ).

Oxalato, citrato y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  disminuyeron la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe. El efecto de competencia fue más marcado en presencia de citrato. A valores de pH sobre 6.0, oxalato promovió la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En sistemas ternarios,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ligante orgánico- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , la inclusión de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  no generó una disminución significativa en la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  comparado con sistemas

binarios, lo que podría relacionarse con la presencia de sitios específicos para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre AlSiFe.

En sistemas binarios y ternarios, la adsorción relativa de  $\text{SO}_4^{2-}$  con respecto a las cantidades inicialmente adicionadas, fluctúan entre 10 y 30 %. Lo que evidencia que los ácidos orgánicos y el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  no son capaces de desplazar completamente al  $\text{SO}_4^{2-}$  retenido sobre la superficie.

## 9. REFERENCIAS

- Agbenin, J.O. y van Raij, B. 2001. Kinetics and Energetics of Phosphate Release from Tropical Soils Determined by Mixed Ion-Exchange Resins. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 1108-1114.
- Aguilera, S., Borie, G., Mora, M.L., Peirano y Zunino, H. 2002. Balance and distribution of sulphur in volcanic ash-derived soils in Chile. *Soil Biol. Biochem.*, 34, 1355-1361.
- Alves, M.E. y Lavorenti, A. 2004. Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the São Paulo State, Brazil. *Geoderma*, 118, 89-99.
- Arai, Y. y Sparks, D. L. 2001. ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 317-326.
- Aulakh, M.S., Pasricha, N.S. y Azad, A.S. 1990. Phosphorus-sulphur interrelationships for soybeans on P and S deficient soil. *Soil. Sci.*, 150, 705-709.
- Arora, S. y Chahal, D.S. 2002. Modelling boron adsorption kinetics in benchmark soils of Punjab, India. 17<sup>th</sup> WCSS, 14-21 August, Thailand.
- Balistreri, L.S. y Chao, T.T. 1992. Selenium adsorption by goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1145-1151.
- Barnes, B. 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 40, 1682-1686.

Barrow, N.J. 1978. The descriptions of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29, 447-462.

Barrow N.J. 1992. A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil. *J. Soil Sci.*, 43, 37-45

Barrow, N.J. 1999. The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. *Australian J. Soil Res.*, 37, 787-830

Bhatti, J.S., Comerford, N.B. y Johnston, C.T. 1998a. Influence of soil organic matter and pH on oxalate sorption onto a spodic horizon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 152-158.

Bhatti, J.S., Comerford, N.B. y Johnston, C.T. 1998b. Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a spodic horizon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 1089-1095.

Bolan N.S. y Barrow N.J. 1984. Modelling the effect of adsorption of phosphate and other ions on the surface charge of variable charge oxides. *J. Soil Sci.*, 35, 273-281.

Bolan, N.S., Syers, J.K. y Sumner, M.E. 1993. Calcium-induced sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 691-696.

Bowden, J.W., Posner, A.M. y Jenkins, S.R. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surface. Theoretical-charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.*, 15, 131-136.

Cerato, A.B. y Lutenecker, A.J. 2002. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. *Geotechnical Testing J.*, 25, 1-7.

Chang, R. 1990. *Physical Chemistry with applications to biological systems*. Second edition.



- Charmas, R., Zarzycki, P., Villi ras, F., Thomasc, F., Pr lot, B. y Piasecki, W. 2004. Influence of electrolyte ion adsorption on the derivative of potentiometric titration curve of oxide suspension – theoretical analysis. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 244, 9–17.
- Cheng, T., Barnett, M.O., Roden, E.E. y Zhuang, J. 2004. Effects of phosphate on uranium(VI) adsorption to goethite-coated sand. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6059-6065.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. y McKay, G. 2000. Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75, 963-970.
- Clark, C.J. y McBride, M.B. 1984. Cation and Anion Retention by Natural and Synthetic Allophane and Imogolite. *Clays Clay Minerals*, 32, 291-299.
- Davis, J. A., James, R.O. y Leckie, J.O. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 480-499.
- Davis, J. A. y Leckie, J.O. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 90-107.
- Davis, J. A. y Leckie, J.O. 1980. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 32-43.
- Davis, J.A. y Kent, D.B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry: in *Mineral-Water Interface Geochemistry*, M.F. Hochella and A.F. White, eds., *Rev. Mineral.*, 23, 177-260.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M. y Curtis, G. 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium (VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 68, 3641-3641.

- Deb D.L. y Datta N.P. 1967. Effects of associating anions on phosphorus retention in soils. I: Under variable phosphorus concentration. *Plant Soil*, 144, 199-205.
- Díaz, P., Galindo, G. y Escudey, M. 1990. Síntesis de aluminosilicatos semejantes a los existentes en suelos volcánicos. *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 35, 381-389.
- Dinh, V. y Dufey, J.E. 1995. Effect of Temperature and flooding duration on phosphate sorption in an acid sulphate soil from Vietnam. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 641-647.
- Dolfing, J., Chardon, W.J. y Japenga, J. 1999. Association between colloidal iron, aluminium, phosphorus and humic acids. *Soil Sci.*, 164, 171-179.
- Doucet, F.J., Schneider, C., Bones, S.J., Kretchmer, A., Moss, I., Tekely, P. y Exley, C. 2001. The formation of hydroxyaluminosilicates of geochemical and biological significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2461-2467.
- Dynes J.J. y Huang P.M. 1997. Influence of organic acids on selenite sorption by poorly ordered aluminum hydroxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 772-783.
- Eggleston, C.M., Hug, S., Stumm, W., Sulzberger, B. y Afonso, M.D. 1998. Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 585-593.
- Elzinga E.J., Peak D., y Sparks D.L. 2001. Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2219-2230.
- Escudey M., Mora M., Salazar I. y Galindo G. 1987. Descripción de la carga superficial de óxido de hierro de baja cristalinidad a través de modelos de ionización y complejación. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 32, 199-213.
- Evanko, C.R. y Dzombak, D.A. 1998. Influence of Structural Features on Sorption of NOM-Analog Organic Acids to Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2846-2855.

Evans, A.Jr. y Anderson, T.J. 1990. Aliphatic Acids: Influence on sulfate mobility in a forested cecil soil. *Soil Sci. Am. J.*, 54, 1136-1139.

Fumoto, T. y Sverdrup, H. 2001. Implementación of sulfate adsorption in the SAFE Model. *J. Environ. Qual.*, 30, 45-57.

Geelhoed J.S., Van Riemsdijk, W.H. y Findenegg, G.R. 1997. Effects of sulphate and pH on the plant-availability of phosphate adsorbed on goethite. *Plant Soil*, 197, 241-249.

Geelhoed, J.S., Hiemstra, T. y Van Riemsdijk, W.H. 1998. Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite. *Environ. Sci. Tech.*, 32, 2119-2123.

Geelhoed, J.S., Van Riemsdijk, W.H. y Findenegg, G.R. 1999. Similation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. *Eur. J. Soil Sci.*, 50, 379-390.

Gil-Llambías, F.J. y Escudéy-Castro, A.M. 1982. Use of zero point charge measurements in determining the apparent surface coverage of molybdena in MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 478-479

Goldberg, S. y Sposito, G. 1984a. A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxides minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 772-778.

Goldberg, S. y Sposito, G. 1984b. A chemical model of phosphate adsorption by soils: II. Nonocalcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 779-783.

Goldberg, S. y Sposito, G. 1985. On the Mechanism of Specific Phosphate Adsorption by Hydroxylated Mineral Surfaces: A Review. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16, 801-821.

Goldberg, S. 1992. Use of surface complexation models in soils chemical systems. *Adv. Agrom.*, 47, 233-329.

- Goodman, B.A., Russell, D.J., Montez, B., Oldfield, E. y Kirkpatrick, R.J. 1985. Structural studies of imogolite and allophanes by aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Phys. Chem. Mineral.*, 12, 342-346.
- Griffin, R.A. y Jurinak, J.J. 1973. The Interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37, 847-850.
- Guerin, M. y Seaman, J. 2002. Accounting for diffuse layer ions in triple-layer models. *J. Colloid Interface Sci.*, 250, 492-495.
- Gustafsson, J.P., Karlton, E. y Bhattacharya, P. 1998. Allophane and imogolite in Swedish soils. Research Report Trita-Ami 3046.
- Hanudin, E., Matsue, N. y Henmi, T. 2002. Reactions of some short-range ordered aluminosilicates with selected organic ligands. p. 319-332 In A. Violante et al. (ed.) *Soil Minerals–Organic Matter–Microorganism Interactions and Ecosystem Health. Volume A. Dynamics, Mobility and Transformation of Pollutants and Nutrients.* Elsevier (Amsterdam).
- Hayes, K.F. y Leckie, J.O. 1986. Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface. *ACS Symp. Ser.*, 323, 114-141.
- Hayes, K.F. y Leckie, J.O. 1987. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at the hydrous oxide/solution interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 564-572
- Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W. y Leckie, J.O. 1991. Surface complexation models. An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 448-469
- He L.M., Zelazny L.W., Baligar V.C., Ritchey K.D. y Martens D.C. 1996. Hydroxyl-Sulfate exchange stoichiometry on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 442-452.

He, L.M., Zelazny, L.W., Baligar, V.C., Ritchey, K.D. y Martens, D.C. 1997. Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on  $\gamma$ -alumina and kaolinite: triple layer model. *Soil Sci.Soc. Am. J.*, 61, 784-793.

He, J.Z., De Cristofaro, A. y Violante, A. 1999. Comparison of adsorption of phosphate, tartrate, and oxalate on hydroxy aluminum montmorillonite complexes. *Clays Clay Miner.*, 47:226-233.

Heilman, M.D., Carter, D.L. y González, C.L. 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Sci.*, 100, 409-413.

Herbelin, A.L., y Westall, J.C. 1996. "FITEQL 3.2: A Computer Program for Determination of Equilibrium Constants from Experimental Data. Report 96-01. Dept. of Chemistry, Oregon State University, Corvallis.

Hingston, F.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23, 177-192.

Hingston, F.J. 1981. A review of anion adsorption. En *Adsorption of inorganics at the solid-liquid interface*, Anderson, M. A., Rubin, A. J., eds., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.

Hinsinger, P. 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil*, 237, 173-195.

Hiradate S. e Inoue K. 1998. Interaction of mugineic acid with iron (hydr)oxides: Sulfate and phosphate influences. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 159-165.

Ho, Y.-S. 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59, 171-177.

Ho, Y.S. y McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans. IChemE B*, 76, 332-340.

- Hohl, H. y Stumm, W. 1976. Interaction of  $Pb^{2+}$  with hydrous  $\gamma-Al_2O_3$ . *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 281-288.
- Horányi, G. 2003. Investigation of the specific adsorption of sulfate ions on powdered  $TiO_2$ . *J. Coll. Interface Sci.*, 261, 580-583.
- Hue, N.V. 1991. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.*, 152, 463-471.
- Hug, S.J. 1997. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. *J. Coll. Interface Sci.*, 188, 415-422.
- Hunter, R.J. 1981. *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, New York.
- Inskeep, W.P. 1989. Adsorption of sulfate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of the organic ligands. *J. Environ. Qual.*, 18, 379-385.
- James, R.O., Davis, J.A. y Leckie, J.O. 1978. Computer simulation of the conductometric and potentiometric titrations of the surface groups on ionizable latexes. *J. Colloid Interface Sci.*, 65, 331-343.
- Jara, A.A., Goldberg, S. y Mora, M.L. 2005. Studies of the surface of amorphous aluminosilicates using surface complexation models. Doi:10.1016/j.jcis.2005.05.083.
- Jones, D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. *Plant Soil*, 205, 25-44.
- Jones, D.L. y Brassington, D.S. 1998. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *Eur. J. Soil Sci.*, 49, 447-455.
- Kamewada, K. y Takahashi, Y. 1996. Increase in cation adsorption induced by surface complexation of sulfate on andisols and prediction by "four-plane model". *Soil Sci. Plant Nutr.*, 42, 785-799.

Karltun, E. 1997. Modelling  $\text{SO}_4^{-2}$  surface complexation on variable charge minerals: I.  $\text{H}^+$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  exchanger under different solution condition. *Eur. J. Soil Sci.*, 48, 483-491.

Karltun, E. 1998. Modelling  $\text{SO}_4^{-2}$  surface complexation on variable charge minerals: II. Competition between  $\text{SO}_4^{-2}$ , oxalate and fulvate. *Eur. J. Soil Sci.*, 49, 113-120.

Khare, N., Hesterberg D., Beauchemin' S. y Wang, S.L. 2004. XANES determination of Adsorbed Phosphate Distribution between Ferrihydrite and Boehmite in Mixtures. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68, 460-469.

Kim, Y. y Kirkpatrick, R.J. 2004. An investigation of phosphate adsorbed on aluminium oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance. *European J. Soil Sci.*, 55, 243-251.

Kinniburgh, D.G. y Jackson, M.L. 1981. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In: *Adsorption of Inorganics at Solid to Liquid Interfaces* (eds. M. A. Anderson and A. J. Rubin), pp. 91-93, Ann Arbor Science.

Lackovic, K., Johnson, B.B., Angove, M.J. y Wells, J.D. 2003. Modeling the adsorption of citric acid onto Muloorina illite and related clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.*, 267, 49-59.

Lefèvre, G. 2004. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Adv. colloid interface Sci.*, 107, 109-123.

Leroy, P. y Revil, A. 2004. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.*, 270, 371-380.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils* John Wiley & Sons, New York.

Logan, S.R. *Fundamentos de Cinética Química*. Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000. pp 141-148.

- Lopez Hernandez, D., Siegert, G. y Rodriguez, J.V. 1986. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1460-1462.
- Lui, F., He, J., Colombo, C. y Violante, A. 1999. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. *Soil Sci.*, 164, 180-189.
- Lützenkirchen, J. 1999. The constant capacitance model and variable ionic strength: An evaluation of possible applications and applicability. *J. Colloid Interface Sci.*, 217, 8-18.
- Marsh, K.B., Tillman, R.W. y Syers, J.K. 1987. Charge relationships of sulfate sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 318-323.
- Martell, A.E. y Smith, R.M. 1976. *Critical stability constants, Vol. 4: Inorganic complexes.* Plenum Press, New York.
- Martinez, C.E., Kleinschmidt, A.W. y Tabatabai, M.A. 1998. Sulfate adsorption by variable charge soils: Effect of low-molecular-weight organic acids. *Biol. Fertil. Soils*, 26, 157-163.
- Martinson, L. y Alveteg, M. 2004. The importance of including the pH dependence of sulphate adsorption in the dynamic soil chemistry model. *Water Air Soil Pollut.*, 154, 349-356.
- McBride, M.B. 1997. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays Clay Minerals*, 45, 598-608.
- Mccloskey, W.B. y Bayer, D.E. 1987. Thermodynamics of fluridone adsorption and desorption on three California soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 605-612.
- Meeussen, J.C.L., Kleikemper, J., Scheidegger, A.M., Borkovec, E., Paterson, E., Van Riemsdijk, W.H. y Sparks, D.L. 1999. Multicomponent transport of sulfate in a goethite-silica sand system at variable pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3443-3450.



- Mesuer, K. y Fish, W. 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2365-2370.
- Mora, M.L., Escudey, C.M. y Galindo, G.G. 1990. Mössbauer spectroscopy study of synthetic allophanic soil model. In: E. Baggio-Saitovitch, E. Galvao da Silva and H.R. Rechemberg (Eds). *Applications of the Mössbauer effect*, 419-424.
- Mora, M. 1992. Síntesis, caracterización y reactividad de un suelo alofánico modelo. Tesis de Doctorado en Química. Universidad de Santiago de Chile, Chile.
- Mora, M.L., Galindo, G. y Escudey, M. 1992. El rol de Fe y la materia orgánica en la adsorción de fosfatos en suelos sintéticos alofánicos modelos. *Agric. Tec.*, 52, 416-421.
- Mora, M.L., Escudey, C.M. y Galindo, G.G. 1994. Síntesis y caracterización en suelos alofánicos. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 39, 237-243.
- Mora, M.L. y Canales, J. 1995. Interactions of humic substances with allophanic compounds. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26, 2805-2817.
- Mora, M.L., Shene, C., Violante, A., Demanet, R. y Bolan, N.S. 2005. The effect of organic matter and soil chemical properties on sulfate sorption in Chilean volcanic soils. p. 444. In Huang, Violante, Bollag and Vityakon (eds) *Soil Abiotic and Biotic Interactions and the impact on the ecosystem and human welfare*.
- Musić, S., Santana, G.P., Šmit, G. y Garg, V.K. 1999.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer, FT-IR and TEM observations of oxide phases precipitated from concentrated  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solutions. *Croatica Chemica Acta*, 72, 87-102.
- Myers, A.L. 2002. Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE J.*, 48, 145-160.
- Naindu, R., Syers, J.K., Tillman, R.W. y Kirkman, J.H. 1990. Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. *J. Soil Sci.*, 41, 157-164.

- Nilsson, N., Persson, P., Lövgren L. y Sjöberg, S. 1996. Competitive surface complexation of *o*-phthalate and phosphate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH) particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4385-4395.
- Nordstrom, D.K. y May, H.M. 1989. Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminium species. P.29-53. In G. Sposito (ed) *The environmental chemistry of aluminium*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Özer, A., Özer, D. y Özer, A. 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.*, 39, 2183-2191.
- Parfitt, R.L., Farmer, V.C. y Russel, J.D. 1977a. Adsorption on hydrous oxides. I. oxalate and benzoate on goethite. *J. Soil Sci.*, 28, 289-296.
- Parfitt, R.L., Fraser A.R. y Farmer, V.C. 1977b. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.*, 28, 289-296.
- Parfitt, R.L. 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30, 1-5.
- Parfitt, R.L. y Smart, R.St.C. 1978. The mechanism of sulphate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, 48-50.
- Parfitt, R.L. 1990. Allophane in New Zealand – A Review. *Aust. J. Soil Res.*, 28, 343-60.
- Parks, G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. In W. Stumm, Ed., *American Chemical Society Advances in Chemistry Series*, 67, 121–160.
- Pasricha, N.S. y Fox, R.L. 1993. Plant nutrient sulfur in the tropics and subtropics. *Adv. Agron.* 50, 209-269.

Peak, D., Ford, R.G. y Sparks, D. 1999. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *J. Colloid Interface Sci.*, 218, 289-299.

Persson, P. y Lövgren, L. 1996. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate Complexation at the goethite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2789-2799.

Phan, T.N.T., Louvard, N., Bachiri, S.-A., Persello, J. y Foissy, A. 2004. Adsorption of zinc on colloidal silica, triple layer modelization and aggregation data. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 244, 131-140.

Pigna, M., De Cristofaro, A., Mora, M.L. y Violante, A. 2000. Adsorbimento di fosfato e solfato su suoli vulcanici e complessi organo-minerali. *Chimica Agraria XVIII*, 83-89.

Pigna, M. y Violante, A. 2003. Adsorption of sulfate and phosphate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 34, 2099-2113.

Rajan, S.S.S. 1978. Sulfate sorption in hydrous alumina, ligand displaces, changes in surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 42, 39-44.

Rao, S.M. y Sridharan, A. 1984. Mechanism of Sulfate Adsorption by Kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 32, 414-418.

Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. y Van Riemsdijk, W.H. 1999. The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3009-3015.

Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. y Van Riemsdijk, W.H. 2001a. Comparison of selenate and sulfate adsorption on goethite. *J. Colloid Interface Sci.*, 240, 384-390.

Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T. y Van Riemsdijk, W. H. 2001b. Interaction between Calcium and Phosphate Adsorption on Goethite. *Environmental Sci. Technol.*, 35, 3369-3374.

- Ryan, J.N. y Elimelech, M. 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, 107, 1-56.
- Ryden J.C., Syers J.K. y Tillman R.W. 1987. Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, 38, 211-217.
- Shanmuganathan, R.T. y Oades, J.M. 1983. Influence of anions on dispersion and physical properties of the A horizon of a red-brown earth. *Geoderma*, 29, 257-277.
- Shwarz, J.A., Driscoll, C.T. y Bhanot, K. 1984. The zero point of charge of silica-alumina oxide suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 97, 55-63.
- Sparks, D.L. 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, San Diego, CA.
- Sposito, G. 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- Sprycha, R.J. 1989a. Electrical double layer at alumina/electrolyte interface: I Surface charge and zeta potential. *Colloid Interface Sci.*, 127, 1-11.
- Sprycha, R.J. 1989b. Electrical double layer at alumina/electrolyte interface. II Adsorption of supporting electrolyte ions. *Colloid Interface Sci.*, 127, 12-24.
- Stumm, W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems* Eds. Werner Stumm, John Wiley & Sons.
- Turner, L.J. y Kramer, J.R. 1991. Sulfate ion binding on goethite and hematite. *Soil Sci.*, 152, 226-230.
- Van Riemsdijk, W.H. y Lyklema, J. 1980. Reaction of Phosphate with Gibbsite beyond the Adsorption Maximum. *J. Colloid Interface Sci.*, 76, 55 - 66.

Van Riemsdijk, W.H., Boumans, L.J.M. y Haan, F.A.M. 1984. Phosphate Sorption by soils: 1. A model for Phosphate reaction with metal-oxides in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 537 - 541.

Violante, A., Colombo, C. y Buondonno, A. 1991. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminum oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 65-70.

Violante, A., Rao, M.A., De Chiara, A. y Giangreda, L. 1996. Sorption of phosphate and oxalate by a synthetic aluminium hydroxysulphate complex. *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 241-247.

Violante, A., Pigna, M. y Ricciardella, M. 2000. Adsorption of phosphate and sulphate on metal oxides and variable charge soils as affected by organic ligands. 17<sup>th</sup> WCSS, 14-21 August, Thailand.

Violante, A., Pigna, M. y Lui, F. 2004. Sorption/desorption of sulfate on/from variable charge minerals and soils: Competitive effects of organic and inorganic ligands. (submitted).

Wada, S. y Wada, K. 1977. Density and structure of allophane. *Clay Miner.*, 12, 289-298.

Wada, K. 1989. Allophane and Imogolite. Ch. 21, p.1051-1087. In: J.B. Dixon and S.B. Westall, J.C., Zachary, J.L. y Morel, F.M.M., 1976. MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Dep. of Civ. Eng., MIT, Cambridge, MA.

Wijnja, H., y C.P. Schulthess. 2000a. Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al hydro(oxide) surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 229, 286-297.

- Wijnja, H. y Schulthess, C.P. 2000b. Interaction of Carbonate and Organic Anions with Sulfate and Selenate Adsorption on an Aluminum Oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 898-908.
- Wilson, M.A., McCarthy, S.A. y Fredericks, P.M. 1986. Structure of poorly-ordered aluminosilicates. *Clay Minerals*, 21, 879-897.
- Wolt J.D., Hue N.V. y Fox R.L. 1992. Solution sulfate chemistry in three sulfur-retentive hydrandepts. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 89-95.
- Wu, C.H., Lin C.F., Lo, S.L. y Lo, S.L. 1999a. Kinetics of sulfate and selenate adsorption/desorption onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the pressure-jump technique. *Environ. Sci. Health Part A*, 34, 605-624.
- Wu, C.H., Lin C.F., Lo, S.L. y Yasunaga, T. 1999b. A review paper on the kinetic study of the pressure-jump method. *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A)*, 23, 466-478.
- Wu, C.H., Lo S.L. y Lin, C.F. 2000. Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate and selenite on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Colloids Surf. A*, 166, 251-259.
- Wu, C.-H., Lo, S.-L., Lin, C.-F. y Kuo, C.-Y. 2001. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the triple-layer model. *J. Colloid Interface Sci.*, 233, 259-264.
- Yang, J.E. y Skogley, E.O. 1992. Diffusion Kinetics of Multinutrient Accumulation by Mixed-Bed Ion-Exchange Resin. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 408-414.
- Yates, D.E. y Healy, T.N. 1975. Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 52, 222-228.
- Xu, R., Zhao, A. y Ji, G. 2003. Effect of low-molecular -weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 264, 322-326.

Zhang, P.C. y Sparks, D.L. 1990a. Kinetics and Mechanisms of sulfate adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1266-1273.

Zhang, P.C. y Sparks, D.L. 1990b. Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1848-1856.

## 10. PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS

### 10.1. Publicaciones

#### **Studies of the surface charge of amorphous aluminosilicates using surface complexation models.**

Alejandra A. Jara, Sabine Goldberg, M.L. Mora

*Journal of Colloid and Interface Science. In Press.* Doi:10.1016/j.jcis.2005.05.083.2005.

#### **Describing Chlorophenol Sorption on Variable-Charge Soil using the Triple Layer Model.**

Mara Cea, J.C. Seaman, Alejandra A. Jara, M.L. Mora, M.C. Diez

*Journal of Colloid and Interface Science. In Press.* Doi:10.1016/j.jcis.2005.05.074. 2005.

#### **Mutual Interactions of sulfate, oxalate, citrate and phosphate on synthetic and natural allophanes.**

Alejandra A. Jara, Antonio Violante, Massimo Pigna, María de la Luz Mora.

*Soil Science Society of America Journal. In Press.* 2005.

### 10.2. Publicaciones en congresos

Diez, M.C., Cifuentes, I., Jara, A., Vidal, G. y Mora, M.L. 1999. Uso de suelo volcánico para eliminar contaminantes orgánicos en efluentes industriales. Proceeding 14<sup>o</sup> Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, Pucón, Chile. pp. 510-1 a 510-12.

Jara, A., Violante, A. and Mora, M.L. 2001. Adsorción Competitiva de Sulfato en Aluminosilicatos. XXIV Jornadas Chilenas de Química. (Noviembre, Temuco, Chile).

Jara, A., Violante, A. and Mora, M.L. 2002. Competitive Adsorption of Sulfate and Organic Anions on Allophanic Synthetic Compounds. 17<sup>th</sup> World Congress of Soil Science. (Noviembre 12-21, Bangkok, Thailand).



Mora, M.L., Ordoñez, C., Cartes, P., Vistoso, E., Pino, J., Jara, A. y Demanet, R. 2004. Reciclaje de nitrógeno proveniente de purines en una pastura de *Lolium perenne* L. Simposio "Residuos Orgánicos y su uso en Sistemas agroforestales". (Agosto, Temuco, Chile). Boletín 20 (ISSN 0716-6192) pp. 243 – 256.

Cartes, P., Jara, A., Demanet, R. and Mora, M.L. 2004. Modeling the Selenium adsorption on Andisols by the Triple Layer Model. Environmental Significance of Mineral-Organic Component-Microorganism Interactions in Terrestrial Systems (ISMOM 2004). (Septiembre 20-23, Wuhan, China).

Jara, A., Cartes, P., Demanet, R. and Mora, M.L. 2004. Effect of Boron adsorption by variable charge soils. Environmental Significance of Mineral-Organic Component-Microorganism Interactions in Terrestrial Systems (ISMOM 2004). (Septiembre 20-23, Wuhan, China).

Jara, A., Pobrete, R. y Mora, M.L. 2005. Disponibilidad de Boro en suelos y su efecto tóxico en *Trifolium pretense*. IV Jornadas Chilenas de Química y Física Ambiental. (Abril 13-15, Temuco, Chile).

Jara, A.A. y Mora, M.L. 2005. Parámetros termodinámicos de adsorción de sulfato sobre un aluminosilicato recubierto con óxidos de hierro. XVI Congreso Chileno Ingeniería Química. (Noviembre, Pucón, Chile).

Núñez, P., Cartes, P., Vistoso, E., Jara, A. y Mora, M.L. 2005. Modelo de Freundlich aplicado a la capacidad de retención de aniones en Andisoles del Sur de Chile. XVI Congreso Chileno Ingeniería Química. (Noviembre, Pucón, Chile).

Jara, A.A. y Mora, M.L. 2005. Adsorción de sulfato y fosfato sobre alofanos naturales y sintéticos. XI Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo. (Noviembre, Santiago-Chile).