

Modelo de sorción de iones fosfato por suelos y arcillas

Daniel Palacios Fernández^{1}, Oleg Gueorguievich Usjiarov² y David Castro Morales¹*

¹Laboratorio de Estudios Ambientales, Universidad Simón Bolívar, Sede Litoral
Camurí Grande, Apartado Postal 314. La Guaira, Venezuela.

²Instituto de Agrofísica de San Petersburgo, Rusia.

Recibido: 17-07-97. Aceptado: 06-06-99

Resumen

Se realiza un análisis exhaustivo de los diferentes mecanismos y manifestaciones de los procesos de adsorción de aniones por suelos y arcillas, así como de los posibles centros de adsorción, lo que permitió desarrollar un modelo de adsorción de iones fosfato por minerales arcillosos que contempla heterogeneidad energética en las superficies de interacción. Se desarrolló la teoría de la cinética, a partir de los modelos difusivo y químico, basada en la existencia de centros de adsorción débiles y fuertes en la superficie de silicatos laminados en conformidad con el planteamiento de adsorción de aniones tanto en los bordes y aristas de los cristales como en sus superficies basales. Mediante el modelo es posible determinar la adsorción y concentración de la solución en el equilibrio a partir de resultados experimentales obtenidos para tiempos de interacción relativamente cortos. Se sugiere una generalización para el caso de sorbentes multicomponentes como los suelos. Se discute la posibilidad de evaluar la energía de enlace de los iones fosfato con las superficies de interacción.

Palabras clave: Adsorción; arcillas; iones fosfato; modelos; suelos.

Model for phosphate ions sorption by soils and clay minerals

Abstract

The different mechanisms and manifestations of anion adsorption processes by soils and clay minerals and their adsorption centers are analyzed. In correspondence a phosphate ions adsorption model by clay mineral was developed taking into account the energetic heterogeneity of the particle surfaces. With the assumption of diffusive and chemical models the kinetic theory was developed, based on the existence of weak and strong adsorption centers in the layers-silicate surface, in agreement with anion adsorption both in crystal lateral sides and edges and in their basal surfaces. From the experimental results obtained for relatively short times of interaction, the equilibrium adsorption and solution concentration may be determined with the use of the model. A generalization for multi-component sorbents like soils is suggested. The possibility to evaluate the phosphate ions binding energy with the surfaces is discussed.

Key words: Adsorption; clay minerals; models; phosphate ions; soils.

* Autor para la correspondencia. Fax: +58-31-722313 / 722920.

Introducción

El fósforo representa uno de los elementos principales en la nutrición mineral de las plantas. Sin embargo, su coeficiente de aprovechamiento es bajo, debido a que los iones fosfato son sorbidos por componentes del suelo, como los sesquióxidos de hierro y aluminio y los minerales arcillosos (1).

Comúnmente la información sobre la adsorción de iones por suelos y arcillas se obtiene estudiando la isoterma de sorción. Para el ajuste de los resultados experimentales por lo general se emplean relaciones establecidas para la adsorción de partículas neutras descargadas (2), como las ecuaciones de Langmuir (3), de Freundlich (4), de Gunary (5), etc., comprobándose que la bondad del ajuste, entre otros factores, depende del rango de valores de concentraciones de equilibrio (6). La aplicabilidad adecuada de estas ecuaciones en principio es discutible; no obstante, dado a que en la actualidad no existe una teoría rigurosa sobre la doble capa iónica que contemple su parte densa y difusa, se deben reconocer tales aproximaciones como forzadas, pero se deberían considerar las ecuaciones mencionadas solamente como modelos matemáticos que contienen un determinado número de parámetros empíricos.

En muchos trabajos se ha estudiado la cinética de sorción de iones fosfato por suelos, destacándose por su extensión y profundidad los trabajos realizados por Olsen y Khasawneh (7) y White (8), entre otros. Al estudiar la sorción en suspensiones se pudo establecer que por lo general el proceso se caracteriza por dos estados: reacciones rápidas, las cuales transcurren entre 1-5 días, y reacciones lentas, que se prolongan por un tiempo largo indeterminado. La naturaleza de tal biestabilidad no está clara. A menudo se ha planteado que las reacciones lentas se deben ya sea a la difusión lenta de iones en los espacios interplanares de los minerales laminados o al frenado debido a la formación compleja superficial, por la cual surgen

determinados enlaces. Sin embargo, para dar respuestas a estas interrogantes se han realizado muy pocos estudios con minerales arcillosos individuales y en la literatura científica se presentan resultados ambiguos y/o contradictorios.

La adsorción de aniones en suspensiones de montmorillonita, a diferencia de como ocurre en suelos, los cuales constituyen sistemas complejos, multicomponentes y activos biológicamente, representa un sistema modelo para el cual es posible una interpretación más exacta y unívoca de las regularidades observadas. El conocimiento de la misma resulta de gran provecho en el estudio de la cinética y estática de sorción de iones fosfato por suelos.

En el presente trabajo se plantea la adsorción de iones fosfato por minerales arcillosos a partir de un modelo que contempla heterogeneidad energética en las superficies de interacción, se hace un análisis exhaustivo que fundamenta al modelo propuesto, se desarrollan las ecuaciones correspondientes y se sugiere una generalización para el caso de sorbentes multicomponentes como los suelos.

Centros de adsorción en la superficie de los silicatos laminados

Los centros básicos de los silicatos laminados surgen debido a la existencia de cationes Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , y Mg^{2+} en sus redes octaédricas y al surgimiento de los grupos hidroxilo correspondientes en los bordes laterales. Al comparar las propiedades ácido-básicas de estos grupos con las propiedades de los hidróxidos (9), se puede decir que los más básicos constituyen los grupos hidroxilo enlazados con Mg^{2+} siguiéndole FeIII-OH y Al-OH . Precisamente estos centros son los responsables de la adsorción de aniones por los bordes laterales de los minerales arcillosos. Estudios realizados por varios autores (10-14) demuestran las reacciones de adsorción de iones fosfato y otros aniones en los

centros básicos hidroxilo de los silicatos laminados que se encuentran en los bordes y aristas de los cristales.

La participación de los bordes basales de los silicatos laminados en el intercambio aniónico se sugiere a partir de los siguientes resultados: es conocido (15,16) que los grupos Al-OH de las bases de la caolinita sorben Cl^- y SO_4^{2-} aunque en cantidades pequeñas, o sea, manifiestan propiedades básicas. En estudios sobre sorción de H_2PO_4^- por aluminosilicagel sintético (17,18) se demostró que los centros Al-OH son los responsables de las reacciones de intercambio aniónico y estas reacciones se efectuaron no obstante a las propiedades obviamente ácidas del producto estudiado. Semejantes grupos Al-OH están presentes en las superficies basales de la caolinita. Se ha señalado además la posibilidad de participación de los grupos Al(OH) de los bordes basales de la gibsita en la sorción de iones fosfato (19). Kodama y Sing (20) así como Kodama y Webber (21), encontraron que los sulfatos y fosfatos pueden adsorberse en el espacio interlaminar de la montmorillonita, sin embargo, según ellos, esta reacción se debe a la precipitación de los iones fosfato por el Aluminio. Couch y Grim (22) observaron la manifestación de reacciones rápida y lenta en la adsorción de boro sobre ilita. Ellos plantearon que la primera se efectúa en los bordes de los cristales y la segunda debido a la difusión del boro en los tetraedros. Esta conclusión fue ratificada por Jasmund y Linder (23). También se han reportado trabajos que contradicen la posibilidad de adsorción de aniones en las superficies basales. Por ejemplo en el artículo de Pissarides *et al.* (13) se llega a la conclusión de que tiene lugar su adsorción negativa en los bordes basales, debido al efecto de exclusión de cargas negativas por la doble capa iónica. A la misma conclusión llegó Parfitt (24) al estudiar la adsorción de ácido úrico por Na-montmorillonita. Por otra parte, Tarasievich (25) considera que aunque es probable el intercambio aniónico en las superficies basales de los cristales de caolinita,

es imposible para silicatos de poca carga como los del tipo montmorillonita.

En trabajos primarios sobre la adsorción de iones fosfato por materiales arcillosos (26,27) se emplearon altas concentraciones de sales (inclusive hasta 3 mol/L), lo que provocó la destrucción de la red del mineral, la formación de fases nuevas y por consiguiente se alteraron los resultados de las mediciones. Schofield y Samson (28) al determinar la carga superficial del borde de la caolinita y la superficie máxima ocupada por las cargas positivas, demostraron que la adsorción de los iones cloro se puede explicar por la interacción con esos centros. Sin embargo, en otros trabajos se encontró gran absorción, que superó 1 mg-mol/g, lo que exigió no restringir la adsorción solamente a los bordes y aristas de los cristales (29-31). Existen varios resultados experimentales que demuestran el significativo rol de los cationes de intercambio sobre los enlaces de iones fosfato con la superficie (13,29-33). Así, al estudiar la adsorción de iones fosfato por montmorillonita, Coleman *et al.* (30) demostraron que la sustitución de Al^{+3} por otros cationes cambiables: Na^+ , K^+ y Ca^{2+} disminuye sensiblemente la adsorción de fosfatos. Al aumentar la fuerza iónica de la solución, por el contrario, aumentó la adsorción hasta 0,224 mmol/g para pH=4 y hasta 0,241 para pH=6 inclusive en ausencia de NaCl. Valores tan grandes de adsorción, en comparación con la capacidad de adsorción de aniones en los bordes y aristas, permitieron a Thomas (34) plantear la hipótesis sobre la existencia de reacción entre el Al, que se encuentra en la red cristalina del mineral arcilloso, y los iones fosfato.

La adsorción de iones fosfato por caolinita fue estudiada en detalle por Mujaldi *et al.* (35-37) empleando para ello concentraciones bajas y medias. Las isotermas de adsorción se dividieron en tres regiones, correspondiendo a por lo menos tres centros diferentes energéticamente. La región I, con la mayor energía de adsorción, se relacionó con los bordes y aristas de los cristales; ella

reflejó la contribución de los grupos $\text{Al}(\text{OH})_2$. La región II también estuvo relacionada con centros activos en los bordes, pero caracterizados por menor energía de adsorción. Se planteó que la adsorción en la tercera región se realizó debido a la penetración de los iones H_2PO_4 en la región menos cristalina. Las isotermas de adsorción fueron reversibles, por lo que se puede concluir que la interacción de los iones fosfato con la caolinita es de naturaleza físico-química, ya que además los cálculos de solubilidad de los enlaces superficiales respectivos no permitieron plantear la formación de taranakita o bariscita (36).

En otro trabajo (38) se halló que la concentración de iones fosfato en la fase líquida de la suspensión arcillosa alcanzó el equilibrio transcurridas 24 a 48 horas de comenzar el experimento. El estudio se realizó en suspensiones, conteniendo montmorillonita y caolinita, y la isoterma de adsorción respondió a la ecuación modificada de Langmuir, la cual tiene en cuenta la presencia de dos tipos de centros de adsorción. Por el contrario, en el trabajo (39) el estado de equilibrio del sistema no se manifestó en el transcurso de muchos días al emplear vermiculita, el cual es un mineral muy parecido por su estructura a la montmorillonita.

Desarrollo del modelo de adsorción de iones fosfato en partículas con superficies energéticamente heterogéneas

Al estudiar la sorción de iones fosfato por determinado tipo de suelo, se observó que para concentraciones pequeñas en el medio de dispersión (típicas en las soluciones de suelos agrícolas cultivados), la isoterma de sorción presentó carácter lineal (40), aunque en otros trabajos (36,41) se reveló que la misma presenta forma curvilínea con dos partes lineales caracterizadas por los ángulos de inclinación m_1 y m_2 (Figura 1). En correspondencia con el análisis hecho anteriormente, esto puede estar relacionado

con la existencia predominante de dos tipos de centros de sorción (fuerte y débil), diferentes desde el punto de vista energético.

La sorción de iones en los tipos de centros “fuertes” y “débiles” corresponden, en el caso general, a energías diferentes determinadas fundamentalmente por la interacción dispersiva de los iones H_2PO_4 con los átomos de la red cristalina del mineral (42). Por otra parte, se puede suponer que la estructura de la doble capa (DC) iónica próxima a las superficies basales y bordes de los cristales también es diferente. Esto se deduce a partir de los estudios sobre reacciones de intercambio iónico en silicatos laminados (43), donde se demostró que los centros SiO^- sobre los bordes y aristas de los cristales de Na-montmorillonita presentan mayor selectividad hacia los protones que los centros de intercambio en las fronteras basales. Los contraiones que compensan la carga negativa en exceso de la red cristalina sobre las fronteras basales, a diferencia de los grupos $\text{SiO}^- \text{H}^+(\text{Me}^+)$ de los bordes y aristas, donde (Me^+) representa a los metales alcalinos, están más disociados en medio acuoso de manera similar a como ocurre en soluciones de electrolitos fuertes. Si en calidad de contraiones en el complejo absorbente están presentes iones hidrógeno, entonces los centros de intercambio de primer tipo se titulan básicamente como ácidos fuertes, mientras que los centros de segundo tipo, distribuidos en los bordes laterales y aristas de los cristales, se titulan como ácidos débiles. A la misma conclusión llegó también Se-rebrovskaia (44). Las diferencias entre las constantes de disociación permite concluir que existe heterogeneidad energética en la superficie, de modo tal que los bordes y aristas se deban caracterizar por poseer menor carga negativa y en correspondencia, menor barrera electrostática para el paso de aniones H_2PO_4 desde la solución al estado adsorbido. El esquema de este proceso se representa en la Figura 2. Las barreras $U_{1\text{max}}$ y $U_{2\text{max}}$ son de naturaleza electrostática y determinan la velocidad de transición de los io-

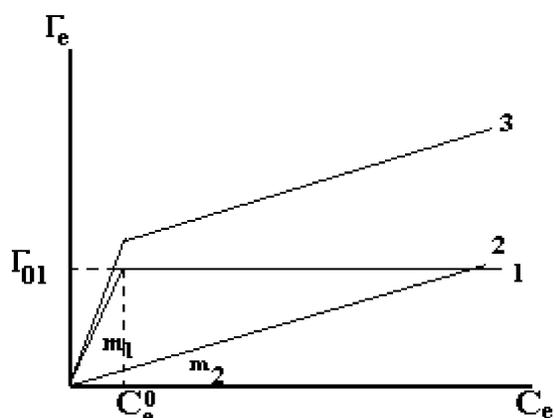


Figura 1. Isoterma de adsorción para un sorbente bifuncional: 1- centros débiles, 2- centros fuertes y 3- isoterma total.

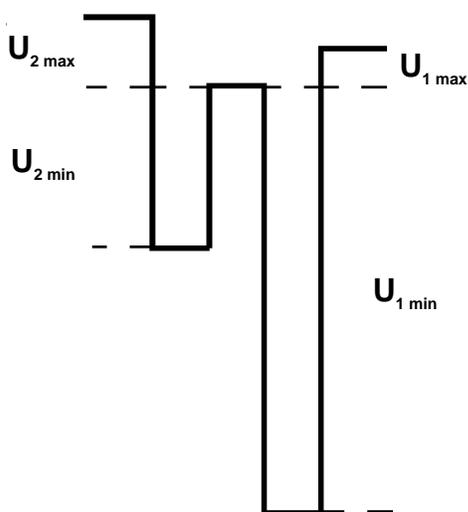


Figura 2. Esquema que caracteriza la adsorción de iones fosfato por montmorillonita.

nes fosfato al estado adsorbido (45). Sin embargo, para el establecimiento del equilibrio son importantes no sólo las barreras, sino también los mínimos U_{1min} y U_{2min} , ya que ellos condicionan la probabilidad de desorción y redistribución de los iones fosfato en los sitios de adsorción una vez traspasada la barrera de repulsión electrostática.

Es posible representar la isoterma de adsorción como la suma de las isothermas (Fi-

gura 1, curva 3) correspondientes a los centros débiles y fuertes, suponiéndolas lineales en la región de bajas concentraciones de los iones, si se cumple además otra condición: asumir que la adsorción sobre ambos tipos de centros ocurre independientemente una de la otra. Esta suposición se puede fundamentar por el hecho de que la montmorillonita presenta gran capacidad de adsorción, por lo cual no hay concurrencia en la ocupación de los sitios de adsorción para bajas concentraciones de iones fosfato en la solución; en esto influyen además los valores relativamente altos de U_{1min} y U_{2min} , característicos de la adsorción de aniones (H_2PO_4) adsorbidos. De esta manera queda totalmente fundamentado suponer que:

$$\Gamma_e = \Gamma_{e1} + \Gamma_{e2} \quad [1]$$

donde Γ_e es adsorción total, y Γ_{e1} y Γ_{e2} , adsorción en los centros débiles y fuertes, respectivamente. Teniendo en cuenta el carácter lineal de la dependencia entre la adsorción y la concentración de equilibrio C_e , se tiene:

$$\Gamma_e = \begin{cases} m_1 C_e & \text{para } C_e < C_e^0 \\ m_2 C_e + \Gamma_{01} & \text{para } C_e > C_e^0 \end{cases} \quad [2]$$

o la función inversa:

$$C_e = \begin{cases} \Gamma_e / \alpha & \text{para } \Gamma_e < \Gamma_{01} \\ \Gamma_e / \gamma & \text{para } \Gamma_e > \Gamma_{01} \end{cases} \quad [3]$$

donde $\alpha = \frac{1}{m_1}$, $\gamma = \frac{1}{m_2}$. La capacidad de ad-

sorción (relacionada con la cantidad de sitios de adsorción) de iones fosfato en los centros fuertes está representada por la magnitud Γ_{01} , la cual refleja la total saturación de los centros de adsorción en los bordes y aristas de los cristales, mientras que para los débiles Γ_{02} , que a su vez representa la total saturación de los centros de adsorción en

las superficies basales. Por lo general, experimentalmente no se alcanza la adsorción límite Γ_{02} .

A partir de la condición de conservación de la masa:

$$M_f - M_\Gamma = C_0(V - V_s) \quad \text{constante} \quad [4]$$

donde M_f : cantidad de iones fosfato en la solución para un instante de tiempo arbitrario, M_Γ : cantidad de iones fosfato adsorbidos, V : volumen total del sistema, incluyendo la solución con el contenido inicial de iones fosfato C_0 , V_s : volumen de la fase sólida. Evidentemente:

$$M_f = C(t)(V - V_s) \quad [5]$$

$$y M_\Gamma = \Gamma(t)V_s \quad [6]$$

Es necesario señalar que la magnitud $\Gamma(t)$ se relaciona con el volumen de la fase sólida y no con su superficie. Por otra parte, debido a que la montmorillonita es capaz de peptizarse en soluciones débiles de electrolitos (47), mientras que el grado de peptización lo determina el contenido de iones y partículas de la fase dispersa (48,49), la velocidad de adsorción $\frac{d\Gamma}{dt}$ en principio debe también depender de las magnitudes de C_0 y $\varepsilon = \frac{V_s}{V}$ (grado de dilución del sistema respecto a las partículas de la fase dispersa).

Sustituyendo las expresiones [5] y [6] en la ecuación de balance [4], se obtiene:

$$C(t) = C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma(t) \quad [7]$$

Evidentemente en el estado de equilibrio:

$$C_e = C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma_e \quad [8]$$

y correspondientemente

$$C_e = C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} (\Gamma_{e1} - \Gamma_{e2}) \quad [9]$$

Suponiendo que el intercambio de masa entre las fases líquida y sólida se caracteriza por la ecuación de cinética de primer orden (50):

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = \beta_{s,i} (C(t) - C_e) \quad [10]$$

con la condición inicial:

$$\Gamma_i(0) = 0 \quad [11]$$

donde $i=1, 2$; $\Gamma_i(t)$: adsorción correspondiente a los distintos centros, $\beta_{s,i} = \beta_{s,i}(\varepsilon)$, $\beta_{s,i}$: coeficiente efectivo de la velocidad de adsorción.

Teniendo en cuenta las ecuaciones [7], [8] y [10] se obtiene:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = \beta_{s,i} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} (\Gamma_{ei} - \Gamma_i) \quad [12]$$

Integrando esta ecuación con la condición [11] se llega a:

$$\Gamma_i(t) = \Gamma_{ei} \left(1 - e^{-\beta_{s,i} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} t} \right) \quad [13]$$

Al emplear las relaciones [2], [7] y [9] se obtiene:

$$\Gamma_1(t) = \frac{C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma_{e2}}{\alpha \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}} \left(1 - e^{-\beta_{s,1} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} t} \right) \quad [14]$$

$$\Gamma_2(t) = \frac{C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma_{e1}}{\gamma \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}} \left(1 - e^{-\beta_{s,2} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} t} \right) \quad [15]$$

Si se definen los siguientes parámetros como:

$$\Gamma_{e1} = \frac{C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma_{e2}}{\alpha \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}}, \quad \Gamma_{e2} = \frac{C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma_{e1}}{\gamma \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}} \quad [16]$$

$$k_1 = \beta_{s,1} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}, k_2 = \beta_{s,2} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad [17]$$

entonces se tiene que:

$$\Gamma(t) = \Gamma_{e1}(1 - e^{-k_1 t}) + \Gamma_{e2}(1 - e^{-k_2 t}) \quad [18]$$

En estudios sobre la sorción de diferentes tipos de iones por sorbentes multicomponentes (51-53) se han empleado ecuaciones análogas a la anterior, pero obtenidas por vía empírica. Esta expresión contiene dos términos dependientes el uno del otro, aunque para llegar a ella se presupuso independencia formal de la adsorción en ambos tipos de centros.

En el caso de sorbentes multicomponentes como los suelos, si se hace un análisis similar al anterior para los diferentes componentes, entonces la contribución de cada uno de ellos quedaría reflejada en una expresión del tipo:

$$\Gamma(t) = \sum_{i=1}^n \Gamma_{ei}(1 - e^{-k_i t}) \quad [19]$$

donde n corresponde al número de centros de sorción que de forma más significativa aportan a la sorción total. En la práctica corresponde al menor número de términos que ajustan los resultados experimentales con un error del orden del error de medición, para lo cual se ha creado un programa de computación. De esta forma se pueden ajustar las isothermas curvilíneas, típicas en los estudios de sorción de iones por sorbentes multicomponentes, inclusive cuando se emplean concentraciones mayores de electrolitos.

La ecuación [18] puede utilizarse no solo para el estudio de la cinética del proceso, sino además para la obtención de la isoterma. Evidentemente cuando $t \rightarrow \infty$, $\Gamma_i(t) \rightarrow \Gamma_{ei}$ y teniendo en cuenta a [8] y [9], $\Gamma(t) \rightarrow \Gamma_e$. Esta circunstancia es de suma importancia, por cuanto para el establecimiento del equilibrio en sistema disperso debe

transcurrir un tiempo muy largo, lo cual conlleva a una dificultad metodológica de orden práctico al determinar los valores de equilibrio Γ_e y C_e . La fórmula [18] permite resolver este problema, si se lleva a cabo la extrapolación de la dependencia $\Gamma(t)$ a valores de $t \rightarrow \infty$, a pesar de haber sido obtenida para intervalos de tiempo relativamente cortos.

Si se cumple que:

$$\frac{C_0}{\alpha} \frac{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e2}}{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \ll \Gamma_{01} \quad [20]$$

para la cinética de adsorción se cumple la ecuación [14]. Esto debe tener lugar para baja concentración inicial de iones fosfato ($C \rightarrow 0$) y para contenido alto de la fase dispersa ($\varepsilon \rightarrow 1, \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \rightarrow \infty$). Por el contrario, cuando:

$$\frac{C_0}{\alpha} \frac{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e2}}{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \gg \Gamma_{01} \quad [21]$$

va a existir un tiempo t^* tal, que $\Gamma_1(t^*) = \Gamma_{01}$. Este tiempo corresponde al cumplimiento de las reacciones rápidas y para $t \geq t^*$ se tiene que:

$$\Gamma(t) = \Gamma_{e1} + \Gamma_{e2} (1 - e^{-k_2(t-t^*)}) \quad [22]$$

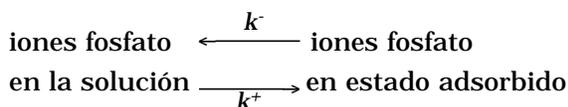
mientras que para $t < t^*$:

$$\Gamma(t) = \Gamma_e - (\Gamma_e - \Gamma_{01}) e^{-k_2 t} \quad [23]$$

La ecuación [23] es cómoda para evaluar los valores de equilibrio de la adsorción cuando el valor de Γ_e esté determinado principalmente por las reacciones lentas y se posea un conjunto limitado de datos experimentales relacionados con la cinética del proceso. Para estos casos se ha desarrollado un sencillo programa de computación, aplicando un método iterativo de aproximaciones sucesivas, mediante el cual se determi-

nan los parámetros Γ_{01} y k_2 , así como las magnitudes Γ_e . Este programa se confeccionó de tal forma que permite obtener el intervalo de variación de los parámetros anteriores, para las cuales las diferencias entre los resultados teóricos y experimentales, relacionados con la función $\Gamma(t)$, no superen el 5%, o sea, el error de medición de la adsorción. Tal programa permite además encontrar el conjunto único de parámetros que suministran el mínimo de desviación cuadrática media entre los resultados teóricos y experimentales.

Se debe destacar que la ecuación [10] corresponde a un proceso cinético de tipo difusivo (50). Sin embargo, este proceso también pudiera considerarse, desde el punto de vista de la cinética química (54). La sorción de iones fosfato se puede representar como el paso a través de la barrera de activación en correspondencia con la igualdad siguiente:



Si se aplica, como se hizo anteriormente, la independencia de adsorción de iones fosfato en distintos centros y limitando el análisis solamente a las reacciones lentas, entonces la concentración de iones fosfato en la solución al cumplirse las reacciones rápidas será:

$$C_0 = C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma_{01} \quad [24]$$

y para cualquier tiempo t :

$$\frac{d\Gamma_2(t)}{dt} = k^+ C_0 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \Gamma_2(t) - k^- \Gamma_2(t) \quad [25]$$

donde k^+ y k^- son las constantes de velocidad del proceso directo e inverso respectivamente. Para la solución de la ecuación [25] se puede suponer que $\Gamma_2(0)=0$, o sea, considerar que las reacciones lentas comienzan luego de cumplirse las reacciones rápidas. De

forma análoga se puede escribir la ecuación para $\Gamma_1(t)$.

Al integrar [25] se llega a un resultado semejante al de la fórmula [23], en el cual el coeficiente de intercambio de masa $\beta_{s,2}$ se expresa a través de los coeficientes k^+ y k^- . Para el estado de equilibrio a partir de la ecuación [25] se puede obtener la isoterma lineal de Henry, la cual es válida para bajas concentraciones:

$$\Gamma_{e2} = \frac{k^-}{k^+} C_e \quad [26]$$

donde $\frac{k^-}{k^+}$ es el coeficiente de distribución e igual a la constante de equilibrio, ya que se supone que los iones fosfato en la solución y en el estado adsorbido tienen la misma actividad. A partir de los valores de γ es posible evaluar la energía de adsorción para las reacciones lentas en correspondencia con la ecuación de Arrhenius.

$$\frac{1}{\gamma} = e^{\frac{\Delta u_2}{KT}} \quad [27]$$

donde Δu_2 es la energía de adsorción de los iones fosfato en los centros débiles. Análogamente para los centros fuertes se tiene:

$$\frac{1}{\alpha} = e^{\frac{\Delta u_1}{KT}} \quad [28]$$

Las fórmulas [27] y [28] se utilizan con frecuencia para evaluar la energía de enlace de iones con adsorbentes (55-57). En ellas las magnitudes Δu_1 y Δu_2 corresponden a valores totales de energía. Sin embargo, como la superficie de la montmorillonita en soluciones acuosas de electrolitos con pH neutrales presenta carga negativa (58), lo cual implica adsorción negativa de iones fosfato en la parte difusa de la DC, entonces el ángulo de inclinación de la isoterma $\Gamma_e(C_e)$ no se corresponde con la energía de adsorción de iones en la capa Stern. Otra

circunstancia importante a tener en cuenta al utilizar las fórmulas [27] y [28], la constituye la dependencia de la adsorción con el grado de recubrimiento de la parte difusa de la DC.

Si se tiene en cuenta que al variar el contenido de iones fosfato en el medio de dispersión puede cambiar la carga superficial (y correspondientemente, el potencial de la capa Shtern), las ecuaciones [27] y [28] en principio, tienen un campo limitado de aplicación. En el plano experimental la posibilidad de utilizarlas puede ser comprobada si se investigan las propiedades electrocinéticas de la superficie; sin embargo, como en la actualidad existe indefinición en los métodos para evaluar el potencial de la capa de Shtern al medir potencial electrocinético (59), esa vía resulta poco racional. Según parece tiene más perspectivas enjuiciar la constancia de los valores Δu_1 y Δu_2 a partir de la linealidad en las partes iniciales de las isotermas de adsorción, ya que de ocurrir variación sensible del potencial en la capa de Shtern, la linealidad no debería manifestarse. Circunstancias favorables en ese sentido han permitido evaluar la energía de enlace de los iones fosfato en suelos afectados por sales (60).

Conclusión

Se desarrolló la teoría de la cinética de adsorción de iones fosfato, basada en la existencia de centros de adsorción débiles y fuertes en la superficie de silicatos lamina- dos, por la cual es posible determinar la adsorción de equilibrio y la concentración de la solución de equilibrio a partir de los resultados experimentales obtenidos para tiempos de interacción relativamente cortos. Según el modelo propuesto, se obtienen idénticas expresiones de cinética de adsorción, independientemente del tipo de cinética de reacción asumida (difusiva o química).

Referencias Bibliográficas

1. HERNÁNDEZ A., TORRES, J.M., SALAZAR A. *Ciencias de la Agricultura* 22:88-97, 1985.
2. BARROW N.J. *J Soil Sci* 29:447-462, 1978.
3. OLSEN S.R., WATANABE F.S. *Proc Soil Sci Soc Amer* 144-149, 1957.
4. BARROW N.J., SHAW T.C. *Soil Sci* 119:167-177, 1975.
5. GUNARY D.J. *Soil Sci* 21:72-77, 1970.
6. PALACIOS, D.F. *Pochvovedenie* 8:35-39, 1989.
7. OLSEN S.R., KHASAWNEH F.E. *Proc. Symposium on the Role of Phosphorus in Agriculture*, jun. 1-3, 1976. Amer. Soc. Agr., Soil Sci. Soc. Amer. Madison (USA), pp. 361-410, 1980.
8. WHITE R.E. *Soil and Agriculture* 2:71-114, 1981.
9. PEIGNER P., MAES A., CREMERS A. *Clay and Clay Miner* T 23(1):71-75, 1975.
10. LOW P.F., BLACK C.A. *Soil Sci* 70:273-290, 1950.
11. KUO S., LOTSE E.G. *Soil Sci Soc Am Proc* 38:50-54, 1974.
12. MEHLICH A. *Soil Sci Soc Am Proc* 28:492-496, 1964.
13. PISSARIDES A., STEWARD J.W.B., RENNIE D.A. *Can J Soil Sci* 48:151-157, 1968.
14. AYLMORE L.A.G., KARIM M., QUIRK J.P. *Soil Sci* 103:10-15, 1967.
15. JEPSON W.B., JEFFS D.G., FERRIS A.P. *J Colloid and Interface Sci* 55:454-461, 1976.
16. FERRIS A.P., JEPSON W.B. *J Colloid and Interface Sci* 51:245-259, 1975.
17. TOKUNAGA SH., SHIOKAGWA J. *Bull Chem Soc Japan* V 53(2):402-406, 1980.
18. TAKIMOTO K. *Bull Chem Soc Japan* V45(8):2391-2397, 1972.

19. PARFITT R.L., THOMAS A.S., ATKINSON R.J., SMART R.St. *Clays and Clay Miner* T 22(5/6):455-456, 1974.
20. KODAMA H., SING S.S. *Can J Soil Sci* 52:209-218, 1972.
21. KODAMA H., WEBBER M.D. *Can J Soil Sci* 55:225-233, 1975.
22. COUCH E.L., GRIM R.E. *Clays and Clay Miner* 16:249-255, 1968.
23. JASMUND L.W., LINDER B. *Int Clay Conf Proc* 399-413, 1972.
24. PARFITT R.L. *Advances in Agronomy* 30:1-50, 1978.
25. TARASIEVICH YU. Y. *Stroenie i jimia pavierjnosti sloistij silicátov*, Edit. Naukoba dumka, Kiev (Rusia), 1988.
26. COLLEMAN R. *Soil Sci Soc Am Proc* 8:72-78, 1944.
27. KITTRICK J.A., JACKSON M.L. *J Soil Sci* 7:81-89, 1956.
28. SCHOFIELD R.K., SAMSON H.R. *Clay Miner Bull* 2:45-51, 1953.
29. MDIVNISHVILI O.M. *Kristalójimicheskie asnovi regulirovania svoistv prirodnij sorbentov*. Edit. Mitsnereba, Tbilisi (Georgia), 1983.
30. COLLEMAN N.T., THORUP J.T., JACKSON W.A. *Soil Sci* 90:1-7, 1960.
31. CHAKRAVARTI S.N., TALIBUDEN O. *Soil Sci* 92:232-242, 1961.
32. WILD A.J. *Soil Sci* 4:72-85, 1953.
33. PERROT K.W., LANGDON A.G., WILSON A.T. *J Colloid Interface Sci* 44:486-494, 1973.
34. THOMAS G.W. *Trans Proc 7th Internat Congr Soil Sci* 2:364-369, 1960.
35. MUJALDI D., POSNER A.M., QUIRK J.P. *J Soil Sci* 17:212-229, 1966.
36. MUJALDI D., POSNER A.M., QUIRK J.P. *J Soil Sci* 17:230-237, 1966.
37. MUJALDI D., POSNER A.M., QUIRK J.P. *J Soil Sci* 17:238-247, 1966.
38. BAR-YOSEF B., KAFKAFI U., ROSENBERG R., SPOSITO G. *Soil Sci Soc Am J* 52:1580-1585, 1988.
39. BERGSETH H. *Acta Agr Scand* 35:375-388, 1985.
40. BARROW N.J., SHAW T.C. *J Soil Sci* 30:67-76, 1979.
41. AFONINA N.L., DELGADO R., USJIAROV O.G. *Pochvovedenie* 12:36-42, 1983.
42. USJIAROV O.G. *Koloidnii Zhurnal* T 37(1):79-85, 1975.
43. PAK V.S., TARASIEVICH IU. Y., ZAKRIEVS-KAIA L.V. *Teorieticheskaja i eksperimentalnaia jimia* T 17(5):611-615, 1981.
44. SEREVROVSKAIA M.V. MULLER V.M., USJIAROV O.G. *Koloidnii Zhurnal* 34:729-735, 1972.
45. DUJIN S.S., MIJAILOVSKII V.N. *Koloidnii Zhurnal* 35:1013-1014, 1973.
46. USJIAROV O.G. *Dokladi AN SSSR* 230:381-384, 1976.
47. OVCHARENKO F.D., NICHIPORENKO S.P., KRUKLITSKII N.N., TRIETINNIK V.Iu. *Issliedovaniia v oblasti fisiko-jimicheskoi mejaniki glinistij mineralov*. Edit. Naukova dumka, Kiev (Rusia), 1985.
48. MARTINOV G.A., MULLER V.M. *Dokladi AN SSSR* T 207(5):1161-1164, 1972.
49. MARTINOV G.A., MULLER V.M. *Sb. Povierjnostnie sili v tonkij plionkaj i dispersnij sistemaj*. Edit. Nauka, Moscu (Rusia), pp. 7-24, 1972.
50. RACHINSKII V.V. *Vvedenie v obshuiu teoriiu dinamiki sorbtsii i kromatografii*. Edit. Nauka, Moscu (Rusia), 1964.
51. FOKIN A.D. *Agrojimii* 3:55-68, 1965.
52. FOKIN A.D., CHISTOVA E.D. *Pochvovedenie* 6:78-83, 1967.
53. BOLAN N.S., BARROW N.J. *J Soil Sci* 36:187-197, 1985.
54. HARTER R.D., SMITH G. *Chemistry in the Soil Enviroment*, pp.168-182, 1981.

-
55. AVERY H.E. **Basic reactions kinetics and mechanisms**. The MacMillan Press, Ltd., 1974.
56. RYDEN J.C., MCLAUGHLIN J.R., SYERS J.K. **J Soil Sci** 28:72-92, 1977.
57. SAH R.N., MIKELSEN D.S. **Plant and Soil** 95:173-181, 1986.
58. ZLOCHEVSKAIA R.I., KOROLIEV V.A. **Electropabierjnostnie iavlieniiia v glin-istij parodaj**. Edit. MGU, Moscu (Rusia), 1988.
59. DERIAGUIN B.V., DUJIN S.S. **Electroforez**, Edit. Nauka, Moscu (Rusia), 1976.
60. PALACIOS D.F., USJIAROV O.G. **Sb. Trudov po agronomicheskom fisike**. Edit. AFI, Leningrado (Rusia), pp. 58-67, 1989.