

C-4

Comparación de modelos utilizados para la descripción de la adsorción de aniones por materiales del suelo

P. de ARAMBARRI, L. MADRID
y F. CABRERA
Centro de Edafología y Biología Aplicada.
Sevilla (C.S.I.C.)

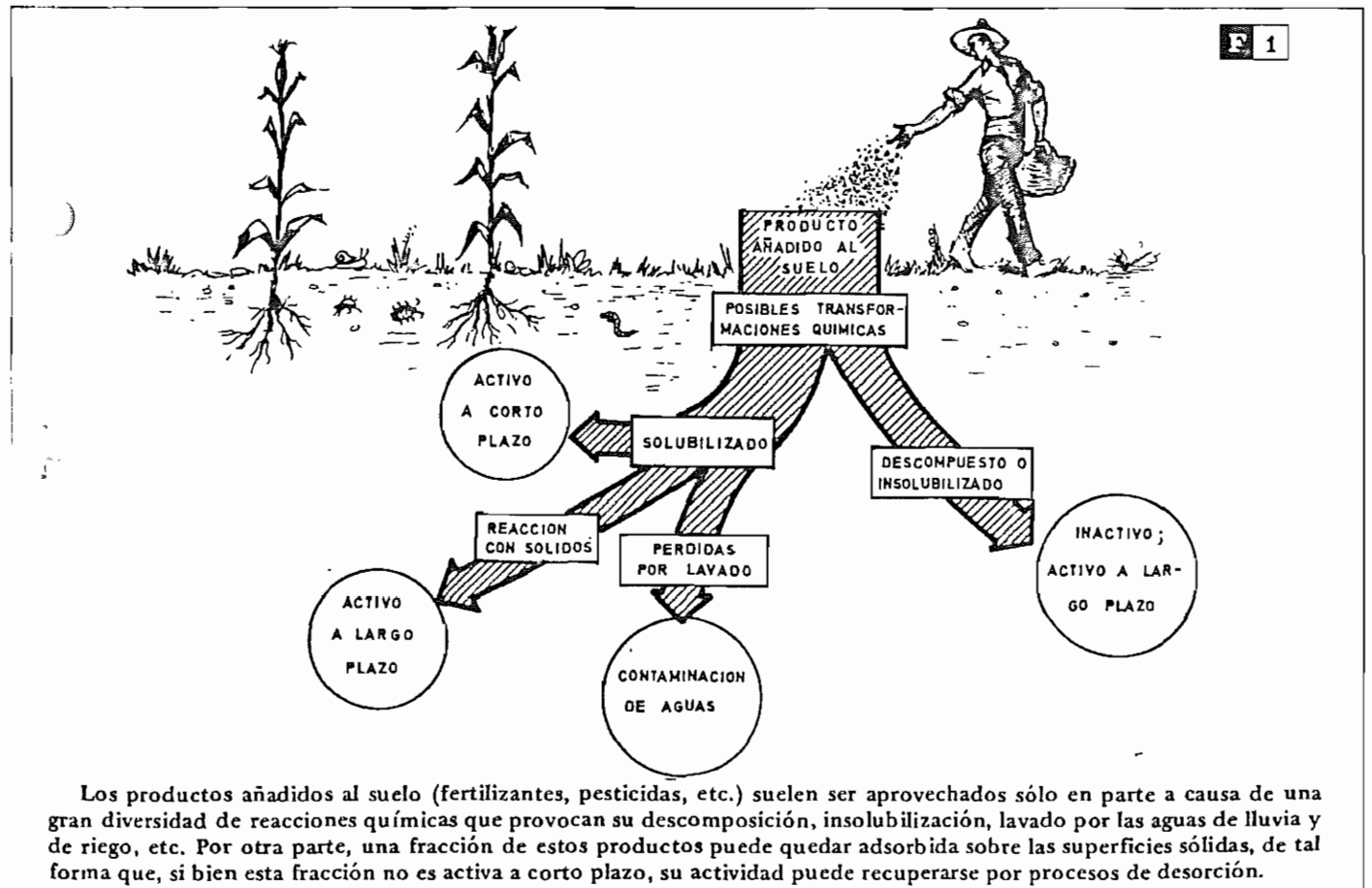
La Revolución Industrial originó fuertes concentraciones de población en determinadas áreas, en las cuales fue necesario estudiar la forma de producir mayor cantidad de alimentos, y por tanto lograr un mayor rendimiento de las explotaciones agrícolas. El limitado contenido de los suelos en nutrientes para las plantas hizo que fuese preciso descubrir los fertilizantes y añadirlos en cantidades importantes a los suelos agrícolas

PRODUCCION

pronto se observó que sólo una pequeña proporción de los fertilizantes añadidos al suelo era aprovechado por las plantas. En el caso particularmente destacado de los fertilizantes que contenían fosfatos, podía quedar en el suelo de forma "fijada" no aprovechable inmediatamente por las

plantas hasta un 90% del fertilizantes añadido.

Tratando de explicar estos hechos, en experimentos de laboratorio se concluyó que cuando soluciones de nutrientes iónicos se ponían en contacto con suelos o determinados componentes de éstos ocurría un descenso considerable de la concentración de dichos nutrientes en solución.



Los productos añadidos al suelo (fertilizantes, pesticidas, etc.) suelen ser aprovechados sólo en parte a causa de una gran diversidad de reacciones químicas que provocan su descomposición, insolubilización, lavado por las aguas de lluvia y de riego, etc. Por otra parte, una fracción de estos productos puede quedar adsorbida sobre las superficies sólidas, de tal forma que, si bien esta fracción no es activa a corto plazo, su actividad puede recuperarse por procesos de desorción.

Los químicos del suelo intentaron explicar estos hechos haciendo consideraciones sobre la solubilidad de los diversos compuestos que puedan formarse entre los iones de la solución del suelo e iones de carga opuesta procedentes de las fases sólidas. Así por ejemplo, en el caso del fosfato, la disminución de su concentración en la solución se atribuyó a la formación de fosfatos cálcicos y/o de hierro y aluminio, con contribuciones menores de otros fosfatos dobles y triples muy poco solubles conteniendo magnesio, potasio, amonio, etc. Este punto de vista en la investigación del fenómeno ganó adeptos cuando se conoció con detalle el proceso de disolución no congruente de los fosfatos cálcicos, componentes mayoritarios de los fertilizantes fosfatados sólidos. Sin embargo, en años comparativamente recientes se ha llegado al convencimiento de que no todo podía explicarse por procesos de precipitación, y se ha empezado a estudiar la contribución al fenómeno de la interacción entre los iones en solución y determinadas superficies sólidas, es decir, de los procesos de adsorción. Por ejemplo, hoy se sabe que los fosfatos más insolubles proporcionan a la solución del suelo concentraciones del ión fosfato del orden de 10^{-6} M, concentraciones que son mayores de las que en ocasiones existen en los suelos. Sin embargo la absorción de fosfato por superficies reduce la concentración a niveles inferiores, del orden de 10^{-8} M y menores aún en determinadas ocasiones con lo que los suelos dejan de ser fértiles. Si bien en algunos casos la distinción entre absorción y precipitación parecía ser difícil, el nuevo punto de vista resultó ser fructífero para explicar la desaparición de iones de las soluciones, y en la actualidad puede afirmarse que la investigación de la química de determinados nutrientes de las plantas en el suelo está profundamente ligada con los avances en la química de superficies en general y con el estudio de la adsorción en particular.

Todo lo anterior es aplicable en líneas generales a otros productos de utilización agrícola, como por ejemplo toda la gran variedad de pesticidas existentes en el comercio.

Además los estudios sobre las propiedades adsorbentes de los sólidos que normalmente se encuentran en los suelos, como minerales de la arcilla, óxidos de hierro, aluminio, titanio, etc., son de interés para campos de la técnica tales como los de obtención de recubridores de superficies, colorantes, catalizadores y últimamente en la preparación de sustancias fotoactivas almacenadoras de energía solar.

MODELOS DE ADSORCIÓN

El estudio completo de la interacción de aniones con materiales del suelo, igual que el estudio de cualquier otro proceso experimental, precisa idear un modelo fisicoquímico de dicha interacción, utilizarlo para predecir el comportamiento del sistema en estudio y comparar la predicción con los resultados. De esta forma, el modelo proporciona una estructura para investigar en profundidad un proceso, y por otro lado posibilita la predicción del comportamiento del sistema fuera de las condiciones experimentales de partida.

La isoterma de adsorción, o relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la que queda en solución, es uno de los procedimientos experimentales más útiles en el estudio de la interacción de aniones con materiales del suelo y los modelos escogidos para describir esta interacción se utilizan tradicionalmente para predecir curvas o ecuaciones "teóricas". Mientras más cerca estén dichas curvas de los puntos experimentales, más cercano a la realidad se considera el modelo.

Modelos que no consideran la influencia de la carga superficial

El modelo teórico que, con mucho, más partidarios ha conseguido en el estudio de la adsorción de aniones por suelos o materiales relacionados es el Langmuir (1). En realidad, la preferencia por este modelo que hemos mostrado muchos autores en algún momento de nuestra investigación parece dictada por su simplicidad y por la posibilidad de definir a partir de él una serie de magnitudes más que por su posible viabilidad. En efecto, algunas de las condiciones restrictivas

de este modelo no parece probable que se den en el fenómeno que nos ocupa, ya que este modelo implica que:

- i) La superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción.
- ii) Cada sitio puede ser ocupado por una sola molécula del sorbato, por lo que la adsorción máxima corresponde a la formación de una monocapa completa.
- iii) La energía de adsorción es la misma para todos los sitios de la superficie, no dependiendo de la fracción de superficie cubierta.
- iv) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas en los diferentes sitios.

En el caso de un adsorbato formado por partículas con carga eléctrica, las condiciones iii) y iv) son difíciles de admitir, lo cual supone un serio inconveniente teórico de este modelo. Con las condiciones descritas, la isoterma de adsorción correspondiente viene dada por la ecuación

$$x = \frac{x_m Kc}{1 + Kc} \quad (1)$$

donde c es la concentración de equilibrio; x la cantidad adsorbida; x_m la cantidad máxima que puede adsorberse, correspondiente a una monocapa; y K es una función exponencial de la energía de adsorción.

Esta ecuación puede reescribirse en la forma:

$$\frac{c}{x} = \frac{c}{x_m} + \frac{1}{K x_m} \quad (2)$$

según la cual, debe existir una relación lineal entre c/x y c pudiendo calcularse K y x_m a partir de la recta resultante.

Numerosos autores han mostrado resultados que presentan relación lineal entre c/x y c al estudiar la adsorción de distintos iones sobre suelos o componentes de los mismos, de donde han concluido que en tales sistemas podía considerarse constante la energía de adsorción, pudiendo calcularse ésta a partir de valores de K para varias temperaturas por medio de la ecuación de Van't Hoff. Igualmente podía calcularse un valor de máxima adsorción, pudiendo así determinarse la densidad de sitios activos y relacionar ésta con la estructura cristalina del adsorbente. En muchos casos existentes en la bibliografía la representación de c/x frente a c se desvía de la realidad y ello ha inducido a varios autores a utilizar ecuaciones del tipo Langmuir con dos o tres términos que dan mejores aproximaciones a los resultados experimentales. Este modificación del modelo primitivo reconoce la heterogeneidad del suelo y de sus componentes, admitiendo la existencia de dos o tres clases de sitios, con energía de adsorción diferente, pero constante para cada clase.

Una extrapolación de este modelo es suponer que la superficie está constituida por la yuxtaposición de un gran número de elementos de superficie caracterizados por una energía de adsorción determinada (1). Puede entonces aplicarse una ecuación de Langmuir a cada superficie elemental, y si se supone que los diferentes niveles de energía están muy próximos, obedecen la ley de distribución de Boltzmann, puede llegarse a una ecuación para la isoterma de adsorción del tipo:

$$x = ac^b \quad \text{ó} \quad \log x = b \log c + \log a$$

donde x y c tienen los significados antes citados, y a y b son constantes. Esta es la ecuación de Freundlich, que en su origen fue desarrollada de forma empírica.

Si a una isoterma de adsorción sigue una ecuación de este tipo, la representación de $\log x$ frente a $\log c$ debe ser una recta. Numerosos autores han encontrado que sus resultados de adsorción de aniones siguen este modelo.

Otro modelo sencillo aplicado en ocasiones a la adsorción de aniones es el de Temkin (1), que considera la superficie homogénea pero la energía de adsorción variable, disminuyendo linealmente con el recubrimiento por efecto de las interacciones originadas entre las partículas adsorbidas. La ecuación resultante para la isoterma de adsorción es:

$$x / x_m = B \cdot \ln Ac \quad (4)$$

donde x , x_m y c tienen los significados ya descritos, y A y B son constantes. La representación de x frente a $\log c$ debe dar una línea recta si un sistema obedece este modelo.

Los modelos descritos hasta aquí posibilitan el cálculo de una serie de parámetros a partir de un conjunto de resultados experimentales, parámetros que a su vez deben servir, como ya se ha dicho, para calcular la isoterma "teórica" correspondiente al sistema estudiado. Generalmente, la mayoría de los autores se limitan a buscar el modelo cuya ecuación proporcione la máxima significación estadística, presentando la isoterma así calculada junto con los puntos experimentales.

Los autores que han trabajado en este campo no intentan, salvo en raras ocasiones, extrapolar el modelo a condiciones experimentales diferentes de las iniciales, por ejemplo diferentes pH o márgenes más amplios de concentraciones. Esto es, en principio, correcto, pero puede también ser un argumento en contra de la validez del modelo, ya que el que se cumpla uno u otro depende con frecuencia del margen de condiciones experimentales utilizado. Por otro lado, los parámetros deducidos no suelen ser verdaderas constantes propias del sistema en estudio: por ejemplo, los valores de x_m y b de la ecuación de Langmuir, aún en los casos en que se admita que ésta se cumple para un amplio margen de concentraciones de adsorbato, no son funciones sólo de la presión y temperatura, sino que varían continuamente con el pH (7). En ocasiones, el calor de adsorción calculado a partir de este modelo resulta depender del grado de recubrimiento, lo que está en contradicción con la propia teoría de Langmuir.

Todos estos modelos, pese a sus limitaciones teóricas, pueden ser muy útiles desde un punto de vista práctico. Por ejemplo, cuando se intenta comparar el poder adsorbente de una serie de suelos respecto al fosfato, suelen ser suficientes los modelos que permiten obtener el valor de la cantidad máxima capaz de ser adsorbida, x_m , a partir de la cual pueden inferirse propiedades relacionadas con el poder de cesión de nutrientes desde los suelos a las plantas.

Los intentos para elegir una de las ecuaciones (2), (3) ó (4) (con fines prácticos o no) como representaciones aproximadas de un sistema se han basado en el cálculo de correlaciones lineales de c/x frente a c , en el caso de la ecuación (2), de $\log x$ frente a $\log c$, en la ecuación (3), o de x frente a $\log c$, en la (4). Si una de estas correlaciones resulta ser más significativa que las otras, el modelo representado por la correspondiente ecuación se considera el más próximo a la realidad.

Nosotros hemos demostrado, sin embargo, que este método no es suficiente a la hora de decidir qué modelo representa mejor el fenómeno en el margen de condiciones experimentales habitualmente utilizados (7). Estudiando 122 isotermas de adsorción de fosfato a varios valores de pH sobre una amplia gama de óxidos de diversos metales, varias estructuras cristalinas y diferentes grados de hidratación, hemos calculado las correlaciones lineales existentes entre los resultados experimentales expresados de las tres formas descritas por las ecuaciones (2), (3) y (4) según se muestra en la Tabla I.

Número de isotermas que alcanzan cada nivel de significación estadística. Los valores de P indican la probabilidad de que una relación lineal observada sea fruto de la casualidad y no de una verdadera relación entre las variables			
Significación	Modelos		
	Langmuir	Freundlich	Temkin
P < 0,001	85	26	21
P < 0,01	28	31	37
P < 0,05	5	40	37
P > 0,05	4	25	27

La correlación para el modelo de Langmuir fue altamente significativa ($P < 0,01$) para casi todas las isotermas de adsorción estudiadas. Las únicas excepciones correspondieron a los óxidos con menor desarrollo superficial (superficie específica menor de $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), en los que, a causa de las pequeñas cantidades adsorbidas, los errores en la determinación eran muy altos. La significación de los otros modelos es menor, en general, como puede observarse en la Tabla I.

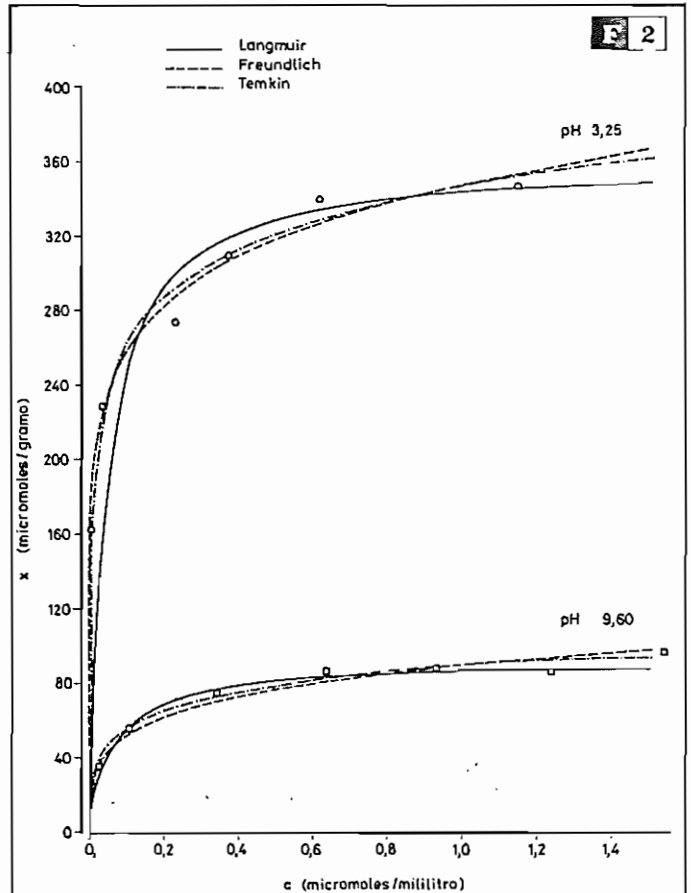
En la figura 2 se muestran ejemplos de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin calculadas junto a los puntos experimentales correspondientes. Se observa que aparentemente dichos puntos experimentales se acoplan igualmente bien a los tres modelos, e incluso a veces parece ser la isoterma de Freundlich la que acerca más a los puntos experimentales.

Esto nos hizo pensar que la mayor significación estadística del modelo de Langmuir podía deberse a un artefacto matemático introducido al elegir las variables a partir de las que se calculan las correlaciones.

Dado que puede transformarse la ecuación de Freundlich (3) en la forma

$$\log c/x = (1 - b) \log c + \log 1/a \quad (5)$$

gracias a la cual es posible correlacionar variables iguales a las usadas en la ecuación (2), probamos si este cambio de variables afectaba la significación del modelo, escogiendo una muestra de tres isotermas de cada uno de los óxidos estudiados, respectivamente a pH próximos a 3, 6 y 10. El resumen de los resultados se recoge en la Tabla 2.



Ejemplos de isotermas calculadas según varios modelos sencillos para dos series de puntos experimentales de adsorción de fosfato por un óxido de hierro sintético, obtenidos a dos valores de pH diferentes. Se observa que las tres curvas calculadas para cada valor de pH se aproximan de forma muy similar a los resultados experimentales, por lo que se precisa una información adicional para elegir el modelo que más se ajusta a la realidad.

Significación	Modelos		
	Langmuir	Freundlich	
		Ecuación (3)	Ecuación (5)
P < 0,001	27	8	28
P < 0,01	5	10	3
P < 0,05	1	10	2
P > 0,05	—	5	—

Puede observarse que la significación según la ecuación (5) es mucho más alta que según la ecuación (3), y resulta perfectamente comparable con la alcanzada según el modelo de Langmuir, ecuación (2).

No puede hacerse una transformación análoga con la ecuación (4) para que resulte función de c/x y c , por lo que no puede intentarse una comparación rigurosa con el modelo de Temkin, pero los resultados de la Tabla 2 permiten concluir que el análisis estadístico es insuficiente para elegir un modelo determinado, y es preciso recurrir a criterios de otro tipo. En casos como el de los óxidos utilizados parece útil escoger el modelo de Langmuir para hacer estimaciones de su capacidad de adsorción, si bien es preciso especificar el margen de concentraciones utilizado, ya que es probable que si éste es mayor se alcancen cantidades adsorbidas superiores a los máximos predecibles. La similitud de significación de las correlaciones encontradas entre nuestros datos experimentales según se apliquen los modelos de Langmuir (que implica independencia de la energía de adsorción con respecto al recubrimiento) y de Freundlich (variación de la energía de adsorción con el logaritmo del recubrimiento) parece ser una contradicción, a menos que se admita que en la realidad la variación de la energía de adsorción con el recubrimiento no es pronunciada. Sin embargo la información disponible no es suficiente para afirmar tal cosa, y es preciso conseguir isoterma de adsorción abarcando amplios márgenes de recubrimiento para comprobar esta hipótesis. Ello implica trabajar con concentraciones de equilibrio muy bajas, no determinables por las técnicas convencionales de análisis, que necesitarán el uso de isótopos radiactivos. Este es uno de los objetivos de futuros trabajos.

Modelos de adsorción sobre superficies cargadas

Pese a la posible utilidad práctica de los modelos anteriores, si se pretende llegar a una explicación fisicoquímica del proceso que ocurre entre iones de una solución y superficies minerales (óxidos, minerales de la arcilla, suelos, etc.) es preciso recurrir a modelos más realistas. Es un hecho conocido que la interfase entre una solución acuosa y un óxido o mineral de la arcilla no suele ser eléctricamente neutra, sino que en la mayoría de las circunstancias se da una separación de cargas que origina una cierta diferencia de potencial eléctrico entre el sólido y la solución (5). Este hecho se deriva de la constitución de las propias superficies que pueden considerarse como la interrupción brusca en la distribución regular infinita de un cristal por lo que los átomos superficiales presentan diferencias de coordinación y por tanto no tendrán todas sus cargas compensadas. En las redes cristalinas de los minerales de la arcilla existen, además sustituciones de iones tetravalentes y trivalentes por iones divalentes y divalentes respectivamente (sustituciones isomórficas de silicio por aluminio

por ejemplo). En ambos casos la neutralidad del conjunto tiende a conseguirse captando del medio iones o ligandos. Este fenómeno puede llegar a ser muy importante cuando los sólidos tienen gran desarrollo superficial como es el caso de muchos de los componentes del suelo. Dado que un ión es una partícula cargada, su adsorción implica el movimiento de una carga eléctrica a través de un campo eléctrico, así como una alteración de la separación de cargas preexistente en la interfase del siguiente ión. Por ello los modelos anteriores que de hecho suponen que la adsorción ocurre en una región de potencial cero, pueden considerarse pobres aproximaciones a la realidad.

Los modelos que consideren la influencia de la carga eléctrica superficial deberán partir del concepto termodinámico de potencial electroquímico del ión que está siendo adsorbido, que en el equilibrio debe ser igual en todas las fases del sistema. En la solución, el potencial electroquímico de un ión $\bar{\mu}_i$ será:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln (a_i)$$

donde μ_i depende sólo de la presión y temperatura y se define como el potencial electroquímico del ión i en una solución con actividad $a_i = 1$.

En la región superficial del adsorbente, con un potencial electrostático medio Ψ_s , el potencial electroquímico del ión i viene dado por:

$$\mu_{is} = \mu_{is}^0 + RT \ln f(c_{is}) + Z_i F \Psi_s + \phi_{is}$$

donde $f(c_{is})$ es una función de concentración superficial (sin introducir todavía ninguna suposición acerca de su significado), Z_i la valencia del ión i , ϕ_{is} incluye todo potencial debido a interacciones químicas, y μ_{is}^0 tiene un significado análogo a μ_i^0 .

Iguando ambas ecuaciones y haciendo operaciones, resulta:

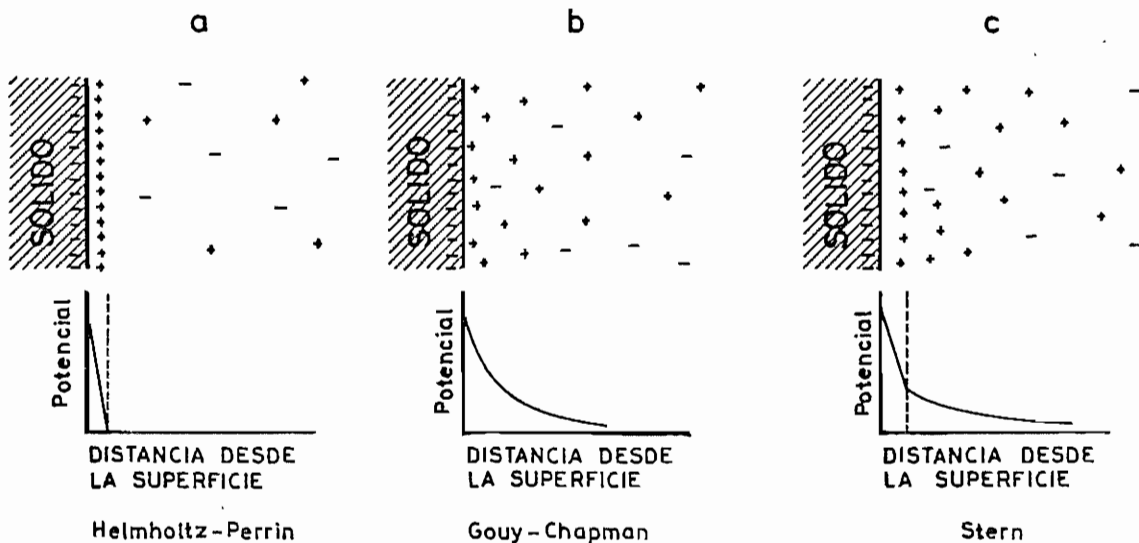
$$f(c_{is}) = K_i (a_i) \exp \frac{-Z_i F \Psi_s}{RT} \quad (6)$$

$$\text{donde } K_i = \exp \frac{\mu_i^0 - \mu_{is}^0 - \phi_{is}}{RT}$$

K_i es una medida de la interacción de la superficie con el ión i , y su valor no es fácil de determinar: la magnitud ϕ_{is} es compleja, y depende de las constantes dieléctricas relativas de las dos fases, así como de la proporción de la región de potencial medio Ψ_s ocupada por los iones i .

La ecuación (6) no implica ninguna suposición, pero no es utilizable mientras no se defina la naturaleza de $f(c_{is})$. Si hay una serie de iones en solución capaces de adsorberse y varias regiones de potencial entre Ψ_s y el volumen de la solución (a la que se asigna el valor de referencia $\Psi = 0$), esta ecuación podrá aplicarse a cada ión y cada región de potencial siempre que se sepa la relación existente entre $f(c_{is})$ y las magnitudes determinables experimentalmente. La ecuación es pues el punto de partida de todos los modelos que traten de describir la distribución de iones entre una fase en solución y cualquier región de potencial. Nos encontramos entonces con que los diferentes modelos se distinguirán en el significado que atribuyan a $f(c_{is})$, en la suposición que supongan para el potencial entre la superficie (Ψ_s) y la solución, y en los iones que se supongan adsorbidos en cada región de potencial.

Los primeros intentos de descripción de una interfase con carga eléctrica fueron los hechos por Helmholtz en 1879 y Perrin en 1904 (5). Estos autores supusieron daría lugar a la formación, a partir de los iones distribuidos al azar en la solución, de una capa de iones de signo opuesto en contacto con la superficie. Así la interfase consistiría en dos capas de carga, una en el sólido y otra en la solución con densidades



Versiones simplificadas de los modelos tradicionalmente aplicados a la interfase entre un sólido con carga eléctrica y una solución acuosa de un electrolito: a) Helmholtz y Perrin supusieron que una capa de iones de la solución de carga opuesta a la de la superficie se adsorbe sobre ésta, compensando exactamente la magnitud de la densidad de carga superficial. Por ello el potencial eléctrico caería a cero de forma lineal a una distancia muy próxima a la superficie; b) Gouy y Chapman supusieron una distribución difusa de los iones de la solución de carga opuesta a la de la superficie de tal forma que el potencial eléctrico disminuirá exponencialmente con la distancia a la superficie, aproximándose asintóticamente a cero; c) Stern combinó las dos ideas anteriores, pensando sólo parcialmente la carga de la superficie, y la carga restante se compensa con iones distribuidos en forma difusa, análoga a la propuesta por Gouy y Chapman.

de carga iguales en magnitud pero de diferente signo, exactamente igual que en un condensador de placas paralelas (Figura 3 parte a).

Por su simplicidad, este modelo tiene escasa aplicabilidad en la adsorción de iones, aunque indirectamente se maneja cuando se pretenden visualizar algunos fenómenos relativamente sencillos, como el cambio iónico en suelos, en el cual una serie de cationes se consideran próximos a las láminas de los minerales de la arcilla compensando la carga negativa permanente de éstas. No obstante, cuando se intenta afinar más es preciso considerar modelos más complicados.

Así, varios autores han utilizado modelos inspirados en el de Helmholtz, aunque más elaborados; un ejemplo moderno del de Atkinson et al. (2) que desarrollaron un modelo para la adsorción de H^+ y Cl^- sobre óxidos de hierro. Según este modelo, los iones H^+ se adsorberían en una región de potencial y los Cl^- en otra diferente, relacionando la adsorción en las dos regiones a través de un sistema de ecuaciones formado por una expresión análoga a la de un condensador plano y sendas ecuaciones del tipo de la (6) para cada ión. La función de concentración $f(c_{is})$ es ahora la que resulta de suponer que la adsorción de cada ión depende de la competencia por un número fijo de sitios en la correspondiente región de potencial. El modelo resultante era, según esos autores, una aproximación aceptable al sistema considerado, pero cuando éste se complica, bien sea porque algún ión deba considerarse presente en ambas regiones de potencial, o porque haya más de dos clases de iones presentes capaces de adsorberse, las predicciones del modelo del condensador de placas se alejan apreciablemente de los resultados experimentales. Por otra parte, en determinadas condiciones experimentales nosotros hemos obtenido isothermas de adsorción de H^+ por goetita que sugieren la existencia de varios tipos de sitios capaces de adsorber estos iones, y en estos casos el modelo de Atkinson et al. predice isothermas apreciablemente diferentes de las experimentales.

Es obvio que los modelos acabados de citar pueden ampliarse incluyendo más planos de potencial, convirtiendo la interfase en un conjunto de condensadores en serie, pudiendo aplicarse la ecuación (6) a cada ión en cada plano y valores diferentes de K_j . Las complicaciones matemáticas aumentan

fuertemente, y los esfuerzos de los investigadores se han enfocado más a considerar una distribución continua de la carga y el potencial desde la superficie hacia la solución (modelo de Gouy-Chapman), o a una combinación de esta idea con un condensador (modelo de Stern), o con varios condensadores (Grahame, Blok, etc.).

Gouy y Chapman consideraron una distribución del tipo Boltzmann de los iones entre el plano de potencial Ψ_s (la superficie sólida) y el volumen de la solución ($\Psi=0$) (5)

$$c_{i,x} = c_{i0} \exp \frac{-z_i F \Psi_x}{RT} \quad (7)$$

donde Ψ_x es el potencial eléctrico a una distancia x , a la cual la concentración del ión i es $c_{i,x}$, y c_{i0} es la concentración en el volumen de la solución. F es el Faraday, carga eléctrica de un equivalente gramo de ión, R es la constante general de los gases, y T la temperatura absoluta.

Esta ecuación implica que no existe selectividad de la superficie por los diferentes iones si éstos tienen igual valencia, pues la distribución de iones está exclusivamente gobernada por la energía electrostática. La teoría de Gouy-Chapman calcula la carga en exceso en esta región difusa considerando que la variación del potencial eléctrico viene dada por la conocida relación entre éste y la densidad espacial de carga establecida por Poisson. El valor total de la carga en la capa difusa, que deberá ser igual y de signo distinto que la carga superficial, resulta:

$$\sigma_d = - \left[\frac{2c \epsilon RT}{1000\pi} \right]^{1/2} \operatorname{sen} h \frac{z F \Psi_s}{2 RT} \quad (8)$$

donde c es la concentración del electrolito, en mol. l^{-1} , y ϵ es la constante dieléctrica del medio. El interés de este modelo para explicar la adsorción de aniones por superficies minerales es escaso, debido entre otras cosas a no tener en cuenta las posibles diferencias de afinidad de los distintos iones por la superficie. Por otra parte, la ecuación (7) predice concentraciones absurdamente altas en las proximidades

de la superficie por considerar despreciables las dimensiones iónicas. Todo ello hizo que BockrisyReddy en su famosa obra "Modern Electrochemistry" calificaran este modelo como "un brillante fracaso" (Figura 3, parte b) (5).

En cambio, los modelos derivados de la teoría de Stern sí han demostrado su utilidad. La versión más sencilla de esta teoría (Figura 3, parte c) (1,5) consiste en introducir un tamaño finito para los iones, con lo cual éstos se acercarían a la superficie sólo hasta que la distancia a ella sea mayor o igual que una distancia crítica, lo que equivale a combinar el modelo de Helmholtz con la teoría de la doble capa difusa. Por otra parte, Stern introdujo el concepto de "potencial de adsorción específica", análogo a ϕ_{is} de la ecuación (6), y que queda implícito en el valor de K_j . Este "potencial de adsorción específica" es una medida de la afinidad química de la superficie por una especie química dada incluyendo la contribución de otras fuerzas de enlace distintas de las estrictamente coulombianas de atracción-repulsión entre partículas con carga eléctrica.

En el modelo de Stern, pues, se distingue entre tres capas de carga: a) σ_s , carga de la superficie sólida, b) σ_T , carga debida a la capa de iones en contacto con la superficie, y c) σ_d , carga distribuida en forma difusa hacia la solución. La ecuación fundamental de Stern se deriva de la ecuación (6) si se supone que existe un número máximo de sitios ocupables en la superficie y $f(c_{js})$ se considera igual al cociente entre sitios ocupados y no ocupados.

Este modelo concuerda aceptablemente con la realidad sólo si la adsorción en σ_T es baja, que es cuando hay poca competencia entre iones en dicho plano, o si se considera que K_j para los iones indiferentes es próxima a cero, en cuyo caso no habrá competencia entre éstos y los aniones específicamente adsorbidos (fosfato por ejemplo).

La resolución de este sistema de ecuación es difícil e implica la estimación por iteración de numerosos parámetros

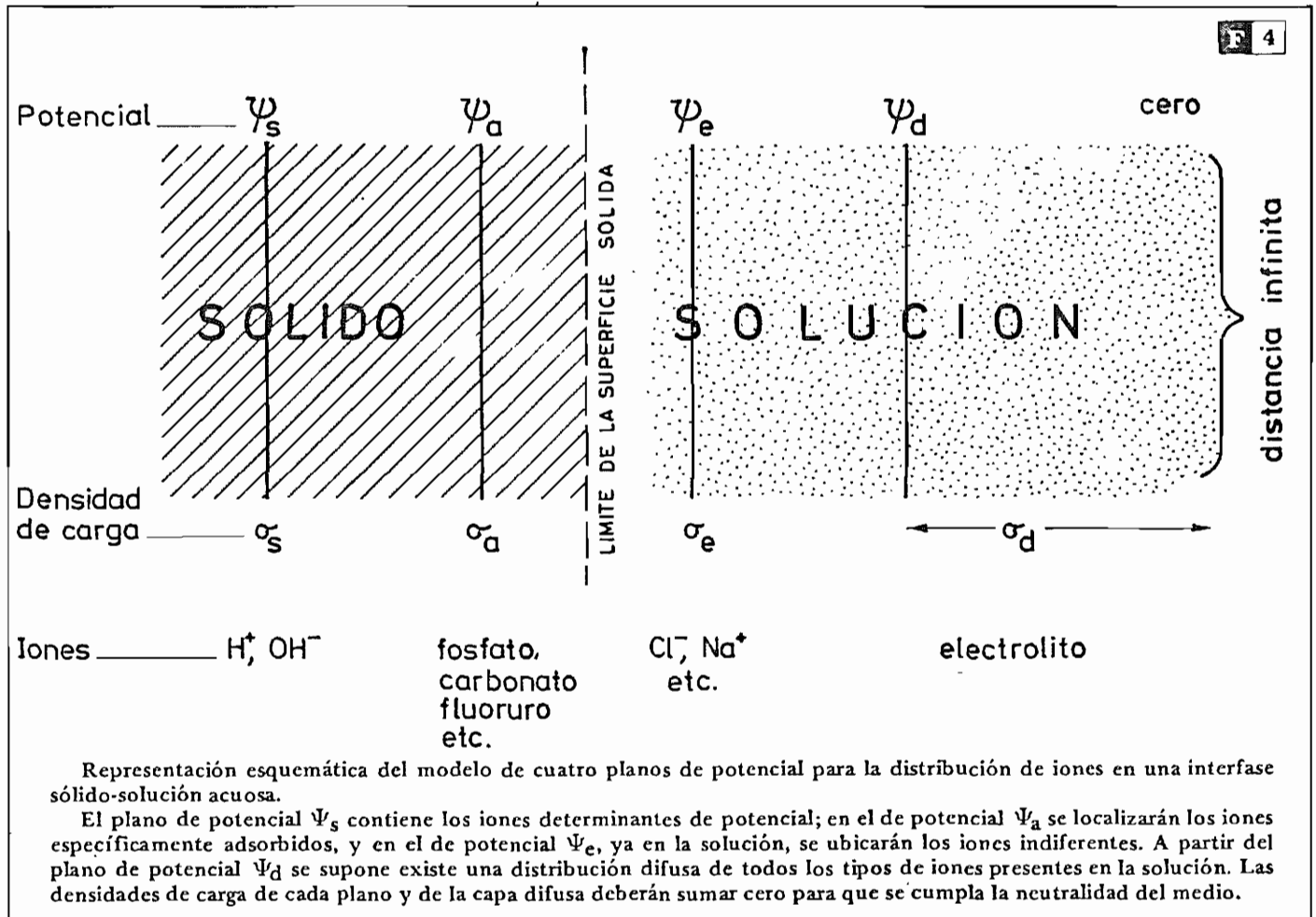
no determinables experimentalmente (las K_j de todos los iones presentes y las capacitancias de los tres condensadores), pero el éxito conseguido en trabajos recientes para predecir el comportamiento de varios sistemas hace que el uso de este modelo sea prometedor.

La figura 4 muestra una representación esquemática del sistema de acuerdo con este modelo, conocido como "modelo de Bowden", uno de los autores del equipo australiano citado.

CONSIDERACIONES FINALES

Todos los modelos descritos aquí se refieren a situaciones invariantes respecto al tiempo, lo que implica que los resultados experimentales que se utilicen para ensayar el cumplimiento de cualquier modelo deberán estar tan próximos al equilibrio como sea posible. Si bien muchos autores suponen que tras uno o dos días de reacción las variaciones de la concentración de adsorbato con el tiempo son despreciables, nosotros hemos demostrado que tras periodos medios de reacción, del orden de varios días, se observan cambios relativamente importantes de la concentración en solución del adsorbato, sobre todo para concentraciones muy bajas de éste (4), que son precisamente aquellas en las que las diferencias entre los distintos modelos son más acusadas.

El modelo que más éxito ha demostrado hasta ahora para explicar la adsorción de aniones por materiales del suelo, el modelo de cuatro regiones de potencial de Bowden, tiene el importante inconveniente de su complejidad matemática. Pese a ello, su aplicación a superficies relativamente homogéneas, como óxidos puros, no es excesivamente difícil con la ayuda de un ordenador, pero si se trata de aplicar a un suelo su complejidad deberá aumentar considerablemente: hay que tener en cuenta que un suelo es una mezcla de materiales muy diversos, cada uno de los cuales tendrá sus propios parámetros de capacitancia, densidad de sitios activos y coeficientes de interacción K_1 . Estrictamente el problema de la



heterogeneidad de las superficies adsorbentes existe incluso con óxidos sencillos como la goetita, como ya hemos dicho más arriba, pero en estos casos la divergencia entre predicción y resultados será escasa cuando se tenga presente la necesidad de trabajar con sistemas en equilibrio y de incluir los parámetros necesarios para reflejar la heterogeneidad del sistema.

La confirmación definitiva de la aplicabilidad del modelo de cuatro capas se obtendrá cuando se estudie su capacidad para explicar variaciones de los resultados con la temperatura, ya que ello permitiría hacer medidas de las magnitudes termodinámicas que caracterizan el proceso, y se determine la reproducibilidad de sus parámetros, cuando se aplique a resultados de sistemas análogos, como por ejemplo varios óxidos similares frente a un mismo ión.

BIBLIOGRAFIA

1. ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience, New York, 1970.
2. ATKINSON, R.J., POSNER, A.M. y QUIRK, J.P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. Journal of Physical Chemistry 71 (1967), 550-558.
3. BARROW, N. J., BOWDEN, J.W. , POSNER, A.M. y QUIRK, J.P. An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces. Australian Journal of Soil Research 18 (1980), 37-47.
4. BARROW, N.J., MADRID, L. y POSNER, A.M. A partial model for the rate of adsorption and desorption of phosphate by goethite. Journal of Soil Science 32 (1981), 399-407.
5. BOCKRIS, J. O'M. y REDDY, A.K.N. Modern Electrochemistry. Plenum Publishing Corporation, New York, 1970.
6. BOWDEN, J.W., NAGARAJAH, S., BARROW, N.J., POSNER, A.M. y QUIRK, J.P. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. Australian Journal of Soil Research 18 (1980), 49-60.
7. CABRERA, F., ARAMBARRI, P. de y MADRID, L. Isotermas de adsorción y cinética de la adsorción de fosfato sobre óxidos de hierro, aluminio, cromo, manganeso y titanio. Anales de Edafología y Agrobiología XXXVI (1977), 847-858.

**AUMENTE
SUS
BENEFICIOS
ANUNCIÁNDOSE
EN QUIMICA
E INDUSTRIA**



ELESA-22:

Pasta para alta temperatura. Como antiagarrotante. Temperatura de empleo +760°C.

ELESA-32:

Pasta de montaje. No ataca a gomas, ideal en empaquetaduras y retenes. Temperatura +400° C.

ELESA-44:

Pasta lubricante para altas cargas, evita rozamientos. Ideal en calaje de rodamientos en eje.

ELESA-66:

Compuesto antigripaje para conexiones rosca-das. Evita corrosiones y oxidaciones (ambientes salinos y vapor sobresaturado como sellante)



ELECTROFILM ESPAÑOLA, S.A.

Telf.: 246-7800 (7 líneas). Cables: Elasafilm. Madrid-
Télex.: 42478 FILM E c/Conde de Vilches, 13
Edificio ELESA - Madrid-28 (España)

BARCELONA-5
Edificio Pedro IV c/Pujadas, 77 y 79, 3ª
Teléfonos: 309.14.50 y 309.17.16