

EL ROL DEL HIERRO Y LA MATERIA ORGANICA EN LA ADSORCION DE FOSFATOS EN SUELOS SINTETICOS ALOFANICOS MODELO¹

The role of iron oxides and organic matter on phosphate adsorption in model allophanic synthetic soils

María de la Luz Mora G.², Gerardo Galindo G.³ y Mauricio Escudey C.³

S U M M A R Y

The role of the organic matter and iron oxides in P adsorption process was studied in a synthetic allophane compound under pH 5.5 and 0.1 M KCl. Iron oxide coatings on allophane surfaces produced an increase in both surface acidity and active sites. Associated to this fact there appeared an increase around 40% in P maximum adsorption capacity by means of Langmuir model. The P complexation constants calculated using the Constant Capacitance model showed a higher affinity in those compounds containing iron oxides.

The organic matter decreased P adsorption capacity as a consequence of a blocking effect on the surface.

Key words: ferrihydrite, organic matter, allophane, P adsorption.

INTRODUCCION

El alto grado de fijación de fosfatos que presentan los suelos alofánicos, se atribuye principalmente a sitios activos de Al presentes en el alofán (Parfitt y Henmi, 1980; Parfitt, 1989). Tanto esta arcilla como los óxidos de Fe presentes, le otorgan a estos suelos la carga variable, razón por la cual la influencia del pH y, por ende, de la acidez superficial, es determinante en la capacidad de adsorción de fosfatos.

La presencia de recubrimientos de Fe tipo ferrihidrita sobre el alofán modifican sustancialmente las características físico-químicas (Mora y otros, 1987; Mora, Escudey y Galindo, 1989). No obstante, la acidez superficial de óxidos de Fe es inferior (Escudey y otros, 1987). Trabajos con óxidos de Fe y Al sintéticos y suelos naturales han mostrado que la etapa rápida de adsorción de fosfato ocurre por intercambio de ligandos con grupos OH coordinados con átomos de Fe y Al (Parfitt, 1978; Golberg y Sposito, 1985; Parfitt, 1989), mecanismo

que conduce a la formación de complejos de esfera interna (Golberg y Sposito, 1984). En la actualidad, los modelos físico-químicos, que dan cuenta de este mecanismo, son el de la Capacitancia Constante (CC) (Stumm, Kummert y Sigg, 1980) y el de Cuatro Capas (Bowden y otros, 1980). Estos modelos representan concepciones idealizadas del comportamiento químico de la superficie de los óxidos; sin embargo, el modelo de Bowden y otros (1980), posee mayor complejidad, dado el gran número de parámetros ajustables y no específica el tipo de reacciones químicas. No obstante, Barrow y Bowden (1987) sostienen que este último modelo es más realista, porque ubica a los distintos iones en distintos planos de adsorción.

El objetivo de este trabajo, fue estudiar la influencia que ejercen los recubrimientos de Fe y materia orgánica (m.o.) en la capacidad de adsorción de fosfatos (CP) que presenta un aluminosilicato tipo alofán, por medio de modelo matemático de Langmuir extendido (dos términos) (Sposito, 1984) y el modelo químico de la CC.

MATERIALES Y METODOS

Compuestos sintéticos modelos. Se emplearon los compuestos sintéticos modelos, descritos por Mora y otros (1987, 1990). Para ello, se sintetizó un aluminosilicato (Al-Si) y se recubrió con dos niveles de óxidos de Fe: 6% (Al-Si-Fe-I) y 12% (Al-Si-Fe-II). Posteriormente, cada uno de estos modelos fue recubierto con dos niveles de m.o. (humatos,

¹Recepción de originales: 24 de abril de 1991.

Trabajo presentado en el VI Congreso Nacional de las Ciencias del Suelo, Temuco, Chile, 14 al 16 de noviembre de 1990.

Financiado por los Proyectos Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT 039-89) y Dirección de Investigación (DI 705-88) de la Universidad de La Frontera.

²Departamento de Ciencias Químicas, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile.

³Departamento de Química, Universidad de Santiago, Santiago, Chile.

Aldrich): 2 a 3% de C (S-Ia y S-IIa) y 5 a 6% de C (S-Ib y S-IIb), respectivamente.

Titulaciones potenciométricas. Se tomó un volumen de las muestras en suspensión, equivalente a 300 a 500 mg de materia seca, que fueron resuspendidas en 50 ml de solución de KCl 0,2 M, en un vaso de teflón y se llevó a un volumen final de 100 ml con agua bidestilada. Los vasos con las suspensiones fueron colocados en un baño termostático a $25 \pm 0,1$ °C, y titulados con pequeñas adiciones de HCl y KOH 0,1 M, con un flujo de 0,2 ml/20 min en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se titularon en presencia y ausencia de iones fosfatos en solución. Las concentraciones de fosfatos estudiadas fueron 10^{-3} y 10^{-4} M de KH_2PO_4 y el fosfato fue preadsorbido durante 24 hr a $25 \pm 0,1$ °C. Se midió el Si en solución por medio de espectroscopía de adsorción atómica (EAA) y el P en solución por el método de Murphy y Riley (1962).

Isotermas de adsorción. Se tomaron aproximadamente 200 mg de cada muestra (suspensión), y se colocaron en tubos de centrifuga de 50 cc de capacidad, resuspendidos en 0,1 M KCl con diferentes concentraciones de fosfato (KH_2PO_4), en un volumen final de 30 ml. El pH se mantuvo en 5,5, con adición de HCl o KOH y la temperatura en $25 \pm 0,1$ °C, durante 24 hr, tiempo de equilibrio que fue determinado previamente en un estudio cinético. Las concentraciones estudiadas fueron desde 3 hasta 300 mg/kg de P. Las muestras fueron centrifugadas y el P remanente en solución fue determinado por el método de Murphy y Riley (1962).

Capacidad máxima de adsorción de P. Se determinó por medio del modelo de Langmuir extendido (dos términos) desarrollando el método gráfico propuesto por Sposito (1982).

Constantes de complejación superficial de fosfatos. Las curvas de adsorción de fosfatos vs. pH se calcularon a partir de las curvas de titulación potenciométrica, en el intervalo de pH 4,5 a 8,0. La especiación superficial de los distintos compuestos modelo se realizó por medio del modelo de la CC y las especies de fosfato en solución con el programa GEOCHEM (Sposito y Mattigod, 1980).

Superficie específica. El área superficial fue determinada por el método de retención de EGME (Heilman, Carter y González, 1965).

Número de sitios activos. El número máximo de sitios activos (N_s) fue determinado desde las curvas de titulación a pH 10.

RESULTADOS Y DISCUSION

Como se observa en el Cuadro 1, el alofán sintético (Al-Si) cambia drásticamente sus características físico-químicas, cuando se encuentra recubierto con óxidos de Fe, hecho que fuera señalado anteriormente por Mora y otros (1987). El incremento en la acidez superficial, observado a través de los valores de pK_a , es consecuencia de la formación de enlaces Si-O-Fe entre el alofán sintético y los óxidos de Fe tipo ferrihidrita (Mora y otros, 1990), que modifican el tipo y número de sitios reactivos. Sin embargo, la presencia de m.o. formando complejos con la superficie, ejerce, al parecer, un rol amortiguante al disminuir dicha acidez superficial. Asociado al aumento del N_s y de la acidez superficial que provocan los óxidos de Fe, se observa un incremento en la CP, como lo muestran las isotermas (Figura 1). Sin embargo, la CP es inferior en el Al-Si-Fe-II (12% de Fe), lo que se debe sin duda a la fuerte reducción que experimenta el área específica, impidiendo el acceso de iones fosfatos a sitios activos que se encuentran expuestos en superficies internas. Cabe recordar que el N_s ha sido medido por titulación y los iones hidroxilos, debido a su tamaño, pueden acceder a sitios internos. El mismo argumento es válido para justificar la importante disminución de la CP que presentan los modelos con m.o. (Figura 2). Sin embargo, en este caso se presenta además un bloqueo de sitios (Sibanda y Young, 1986), debido a que tanto los iones fosfatos, como los iones orgánicos forman complejos con la superficie por medio de intercambio de ligandos, aunque, a concentraciones altas de fosfato en solución se observó solubilización de la m.o., que no fue cuantificada, concordando con lo señalado por Imai, Goulding y Talibudeen (1981). Este hecho sugeriría que la acción de bloqueo que ejerce la m.o. pudiera ser transitoria y que en la medida que

CUADRO 1. Caracterización de los compuestos modelo

TABLE 1. Characterization of model compounds

Muestra	S m ² /g	N _s cmol kg ⁻¹	PIE	pK _{a1}	pK _{a2}
Al-Si	717	120	5,5	5,4	8,7
Al-Si-Fe-I	450	170	8,6	3,2	6,1
Al-SiII	250	280	8,6	3,1	6,2
S-Ia	330	220	5,6	3,4	7,0
S-Ib	270	212	3,6	4,5	7,4
S-IIa	245	320	6,5	3,4	6,6
S-IIb	131	250	3,5	4,4	7,4

S: Área específica (EGME).

pK_{a1}, pK_{a2}: Constantes de acidez superficial (0,1 M KCl).

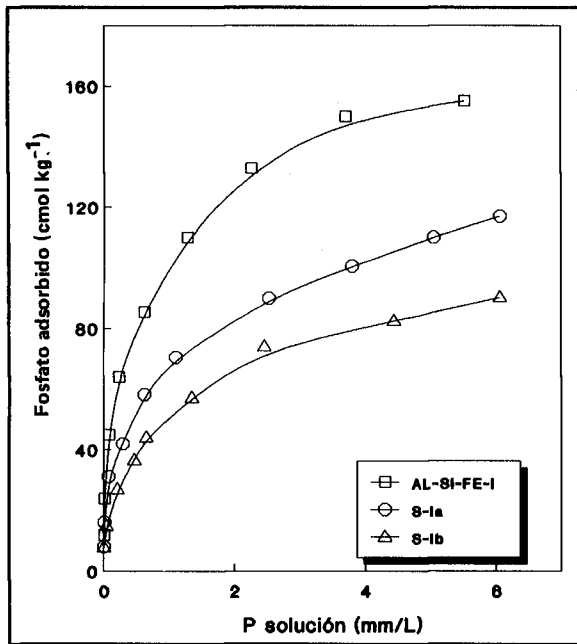


FIGURA 1. Isothermas de fosfato en alofán (Al-Si) y alofán recubierto con dos niveles de ferrihidrita (Al-Si-Fe-I y Al-Si-Fe-II). pH: 5,5; KCl: 0,1 M; T: 25 °C.

FIGURE 1. Phosphate isotherms on allophane (Al-Si) and ferrihydrite coated allophane with two levels of ferrihydrite. pH: 5.5; KCl: 0.1 M; T: 25 °C.

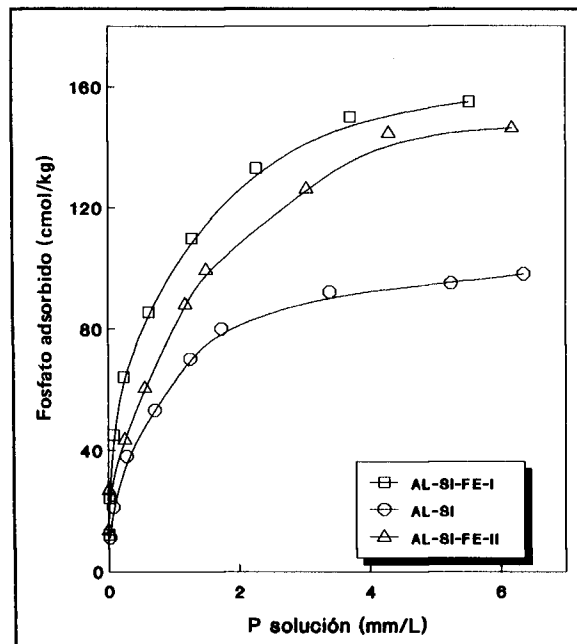


FIGURA 2. Isothermas de fosfato en alofán recubierto con ferrihidrita (Al-Si-Fe-I) y con dos niveles de materia orgánica (S-Ia y S-Ib). pH: 5,5; KCl: 0,1 M; T: 25 °C.

FIGURE 2. Phosphate isotherms on ferrihydrite coated allophane (Al-Si-Fe-I) and two organic matter levels (S-Ia and S-Ib). pH: 5.5; KCl: 0.1 M; T: 25 °C.

grandes dosis de fertilizantes fosfatados son agregados al suelo, estos iones son capaces de volver a desplazar los ligantes orgánicos.

Las diferencias mostradas en los parámetros de adsorción (Cuadro 2), permiten inferir, que en todos los sustratos estudiados el rol principal en la CP, lo sigue teniendo el alofán (Al-Si). Es así como, en los sitios de menor energía (B_2), como define el modelo, las variaciones son muy pequeñas, indicando que se encuentran presentes en una matriz básica común que es alofán. Por el contrario, donde se manifiesta claramente la influencia de los recubrimientos, es en los sitios de mayor energía (B_1), coincidiendo los valores más altos en aquellos compuestos que presentan mayor acidez superficial.

CUADRO 2. Parámetros de adsorción. Modelo de Langmuir

TABLE 2. Adsorption parameters of the Langmuir model

Muestra	cmol kg ⁻¹		
	B_1	B_2	B
Al-Si	54	90	144
Al-Si-Fe-I	92	88	180
Al-Si-Fe-II	78	92	170
S-Ia	67	83	150
S-Ib	42	80	122
S-IIa	70	85	155
S-IIb	60	83	143

Método gráfico (Sposito, 1982).

B: capacidad de adsorción máxima.

B_1 : capacidad de adsorción de sitios de mayor energía.

B_2 : capacidad de adsorción de sitios de menor energía.

Los máximos de adsorción no guardan relación con el N_s , indicando que no todos los sitios ionizables son activos para la adsorción de fosfatos. Aún más, una fracción importante de los sitios determinados por el método de Langmuir, no responde directamente al proceso de adsorción, sino más bien a un proceso de intercambio isomórfico de P por Si (Rajan y Perrott, 1975) y/o al rompimiento de la estructura del alofán (Figura 3), producido a consecuencia de la formación de precipitados estables de fosfatos de Al, lo que genera nuevos sitios Al-OH y la consecuente liberación de Si desde la red (Parfitt, 1989). Pardo y Guadalix (1990) también han observado este fenómeno, aunque estos autores, lo atribuyen a silicatos adsorbidos; pero como lo demuestra el alto valor del punto isoeléctrico (PIE), esta situación no se produce en estos compuestos, a menos que existiera desorción de Si desde superficies internas, lo que es menos probable. Por su parte, M. de la Luz Mora G.

(Universidad de la Frontera, no publicado), ha encontrado en un suelo Vilcún que la liberación de Si aumenta con la concentración de fosfatos y el tiempo de equilibrio empleado. Extrapolando estos resultados se podría postular que el uso de grandes cantidades de fertilizantes fosfatados, a la larga, induce a un aumento de la acidificación del suelo, debido al rompimiento de las estructuras y la consecuente liberación de Al a la solución del suelo. Con todo, el mayor porcentaje de fosfatos fijado corresponde al proceso de adsorción y es dependiente del aumento de acidez generado por los óxidos de Fe.

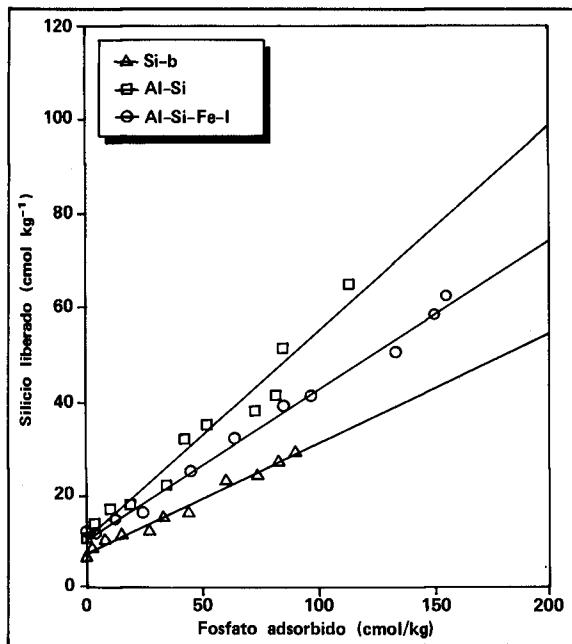
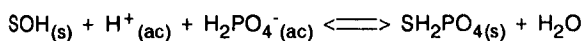


FIGURA 3. Si liberado a la solución en función del P adsorbido, durante las isotermas de adsorción del alófan sintético (Al-Si) y del alófan con recubrimientos de hierro (Al-Si-Fe-I) y materia orgánica (Si-b).

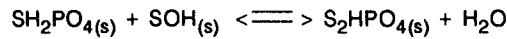
FIGURE 3. Si release to the solution of the synthetic allophane (Al-Si), and synthetic allophane with iron oxides (Al-Si-Fe-I) and organic matter (Si-b) coatings during P adsorption isotherms.

Las constantes de complejación de fosfatos que se muestran en el Cuadro 3, corresponden a las reacciones químicas propuestas por Mora y otros (1989), para la aplicación del modelo de la CC y que se señalan a continuación:

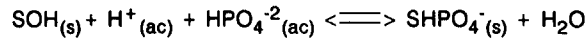
Fórmula [1]:



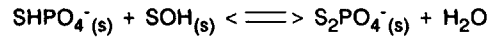
Fórmula [2]:



Fórmula [3]:



Fórmula [4]:



donde:

SOH_(s) = sitios hidroxilados (1 mol) en la superficie enlazados a Al o Fe.

(ac) = acuoso.

(s) = sólidos, mol kg⁻¹.

CUADRO 3. Constantes de complejación superficial de fosfatos

TABLE 3. Surface complexation constant of phosphate

Muestra	K ^c ₁	B ^c ₂₍₁₎	K ^c ₂	B ^c ₂₍₂₎
	log			
Al-Si	9,56	9,70	10,23	10,49
Al-Si-Fe-I	10,10	9,70	11,28	10,94
Al-Si-Fe-II	10,60	10,25	11,43	11,17
S-Ia	10,40	10,00	12,07	11,70
S-Ib	10,20	9,80	11,90	11,50
S-IIa	10,45	9,90	11,16	10,63
S-IIb	10,40	9,70	11,20	10,40

^cconstantes condicionales (0,1 M KCl).

Las constantes condicionales (K^c), para las cuatro reacciones anteriores, son definidas en las siguientes ecuaciones:

$$K^c_1 = \frac{[\text{SH}_2\text{PO}_4]}{[\text{SOH}] (\text{H}^+) (\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \quad [5]$$

$$K^c_{1(s)} = \frac{[\text{SH}_2\text{PO}_4]}{[\text{SOH}] [\text{SH}_2\text{PO}_4]} \quad [6]$$

$$K^c_2 = \frac{[\text{SHPO}_4^-]}{[\text{SOH}] (\text{H}^+) (\text{HPO}_4^{2-})} \quad [7]$$

$$K^c_{2(s)} = \frac{[\text{S}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{SOH}] [\text{SHPO}_4^-]} \quad [8]$$

En la aplicación del modelo se ha supuesto que aquella especie que se encuentra en mayor porcentaje en solución a los pH de estudio, es la que participa en la reacción. Es así como se ha propuesto, para el rango de pH 4,5 a 6,5, la reacción con la especie H_2PO_4^- y para el rango de pH comprendido entre 6,5 a 8,0, con la especie HPO_4^{2-} . Por otra parte, se contempla la posibilidad de formación de complejos binucleares, razón por la cual se han descrito reacciones que corresponden al reordenamiento superficial en presencia de un segundo sitio cercano. Las constantes bidentadas (β_1 y β_2) se describen por los siguientes equilibrios:

Para el rango de pH 4,5 a 6,5:

$$\beta_{2(1)}^c = K_1^c \times K_{1(s)}$$

$$\beta_{2(1)}^c = \frac{[\text{S}_2\text{HPO}_4]}{[\text{SOH}]^2 (\text{H}^+) (\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \quad [9]$$

Para el rango de pH 6,5 a 8,0:

$$\beta_{2(2)}^c = K_2^c \times K_{2(s)}$$

$$\beta_{2(2)}^c = \frac{[\text{S}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{SOH}]^2 (\text{H}^+) (\text{HPO}_4^{2-})} \quad [10]$$

Las concentraciones de los sólidos en las ecuaciones se expresan en mol kg^{-1} y las correspondientes a las especies en solución en mol L^{-1} .

Los valores de las constantes K_1 y K_2 , confirman el alto grado de afinidad que presentan los sitios de Al y Fe por los iones fosfatos y están dentro de los valores señalados por Golberg y Sposito (1984). Estos, sugieren que la afinidad de la superficie por

las especies H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} es muy similar, aunque se muestra un pequeño aumento en el valor de K_2 . Por esta razón, se deduce que la disminución observada en la adsorción con el incremento del pH, responde a limitaciones de la propia superficie al aumentar el número de sitios cargados negativamente, lo que genera un potencial eléctrico más negativo, aumentando de esta forma la barrera energética que deprime el acercamiento de las especies fosfatadas.

Los valores de las constantes β_1 y β_2 , indicarían que la formación de este tipo de complejos se ve termodinámicamente favorecida y sólo dependerá de la posibilidad que la especie fosfatada unida a un sitio activo, encuentre un segundo sitio a la distancia adecuada. Existen evidencias experimentales en la literatura que hacen posible postular este tipo de mecanismos.

CONCLUSIONES

- El aumento de la acidez superficial en el alofán sintético, provocado por los recubrimientos con ferrihidrita, promueven un aumento en la afinidad por iones fosfatos, aumentando el grado de irreversibilidad de la reacción. Por otra parte, aumenta la capacidad de adsorción, como consecuencia del mayor número de sitios activos.
- En los suelos sintéticos modelo, la materia orgánica, al parecer, no ejerce un rol determinante sobre la afinidad, sugiriendo que los sitios de adsorción son del mismo tipo en presencia o ausencia de ella. Sin embargo, la capacidad de adsorción disminuye, debido a la formación de complejos entre los sitios de Fe y Al y los ligantes orgánicos, que bloquean sitios activos a los iones fosfatos.

RESUMEN

Se estudió el rol de la materia orgánica y de los óxidos de hierro en el proceso de adsorción de fosfatos, en un silicato sintético tipo alofán a pH 5,5 y fuerza iónica 0,1 M KCl. Un incremento en el número de sitios activos y la acidez superficial fue asociado a un incremento en la capacidad máxima de adsorción cercano al 40%, calculado por medio del modelo Langmuir. Como asimismo, a un aumento en el grado de afinidad, medido a través de las constantes de complejación superficial.

La materia orgánica disminuyó la capacidad de adsorción de fosfatos de estas fracciones sintéticas, como resultado del bloqueo de sitios activos.

Palabras claves: ferrihidrita, materia orgánica, alofán, adsorción de fosfatos.

LITERATURA CITADA

- BARROW, N.J. and BOWDEN, J.W. 1987. A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface. *J. of Colloid and Interf. Sci.* 1: 236-250.
- BOWDEN, J.W., NAGARAJAH S., BARROW, N.J., POSNER, A.M. and QUIRK, J.P. 1980. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.* 18: 49-60.
- ESCUDEY, M., MORA, M. DE LA LUZ, SALAZAR, I. y GALINDO G. 1987. Descripción de la carga superficial de óxido de hierro de bajo grado de cristalinidad a través de modelos de ionización y complejación. *Bol. Soc. Chile Quím.* 32: 199-213.
- GOLDBERD, S. and SPOSITO, G. 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils. II. Noncalcareous soils. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 48: 779-782.
- GOLDBERG, S. and SPOSITO, G. 1985. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review. *Comm. in Soil Sci. and Plant Anal.* 16: 801-821.
- HEILMAN, M.D., CARTER, D.L. and GONZALEZ, C.L. 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil surface area. *Soil Sci.* 100: 409-413.
- IMAI, H., GOULDING, K.W.T. and TALIBUDEEN, O. 1981. Phosphate adsorption in allophanic soils. *J. Soil Sci.* 32: 555-570.
- MORA, M.L., GALINDO, G., ESCUDEY, M. y VENEGAS, R. 1987. Síntesis y estudio de las propiedades físico-químicas de un suelo alofánico modelo. *Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo - V. Simposio Nacional de la Ciencia del Suelo. Valparaíso, 26 al 28 de octubre. p.: 16-20.*
- MORA, M.L., ESCUDEY, M. y GALINDO, G. 1989. Determinación de las constantes de complejación superficial de fosfatos en un suelo sintético alofánico modelo. *XVIII Jornadas Chilenas de Química. Contribuciones Cient. y Tecn.* 1: 275-277.
- MORA, M.L., ESCUDEY, M., GALINDO, G. and VENEGAS, R. 1990. In: *Applications of the Mössbauer Effect.* E. Baggio-saitovitch, E. Galvao da Silva and H.R. Rechemberg (ed.). World Scientific London. p.: 419-424.
- MURPHY, J. and RILEY, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chem. Acta* 27: 31-36.
- PARDO, M.T. and GUADALIX, M.E. 1990. Phosphate sorption in allophanic soils and release of sulphate, silicate and hydroxyl. *J. Soil Sci.* 41: 607-612.
- PARFITT, R.L. 1978. Anion adsorption by soils materials. *Advances in Agronomy* 30: 1-50.
- PARFITT, R.L. 1989. Phosphate reactions with natural allophanes, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* 40: 359-369.
- PARFITT, R.L. and HENMI, T. 1980. Structure of some allophanes from New Zealand. *Clays and Clay Miner.* 28: 328-334.
- RAJAN, S.S.S. and PERROTT, K.W. 1975. Phosphate adsorption by synthetic amorphous aluminosilicates. *J. Soil Sci.* 26: 257-266.
- SIBANDA, H.M. and YOUNG, S.D. 1986. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.* 37: 197-204.
- SPOSITO, G. 1984. Inorganic and organic solute adsorption in soils. In: *The surface chemistry of soils.* Oxford Univ. Press New York.
- SPOSITO, G. and MATTIGOD, S.V. 1980. A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. *Kearney Found. of Soil Sci., Uni. of California, Riverside.*
- SPOSITO, G. 1982. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena II. The "two surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1.147-1.152.
- STUMM, W., KUMMERT, R. and SIGG, L. 1980. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croat. Chem. Acta* 53: 291-312.