

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1987

03.84.02
CNEA-NT 12/84

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DE INVESTIGACIONES
DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES

Formación de Magnetita (Fe_3O_4) en Medios
Acuosos y Propiedades de la Interfaz
Magnetita/Solución

Alberto Ernesto REGAZZONI

BUENOS AIRES

1984

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DE INVESTIGACIONES
Departamento Química de Reactores

FORMACION DE MAGNETITA (Fe_3O_4) EN MEDIOS ACUOSOS Y
PROPIEDADES DE LA INTERFAZ MAGNETITA/SOLUCION

Alberto Ernesto REGAZZONI

Buenos Aires

1984

INDICE

Resumen	1
Abstract	iv
1 Introducción General	1
2 Formación de Magnetita en Medios Acuosos	12
2.1 Introducción	12
2.1.1 Mecanismo de Precipitación de Oxidos	
Metálicos	12
2.1.2 Variables que Controlan la Precipitación	
de Oxidos Metálicos	21
2.1.3 Precipitación de Oxidos Férricos	25
2.1.4 Formación de Oxidos Férricos por	
Oxidación de Fe(II)	33
2.1.5 Formación de Oxidos Mixtos:	
Preparación de Magnetita	36
2.1.6 La Estabilidad de Magnetita en Agua	46
2.2 Parte Experimental	53
2.2.1 Materiales	53
2.2.2 Métodos Preparativos	55
2.2.3 Tratamiento de las Muestras	59
2.2.4 Caracterización de las Muestras	59
2.3 Resultados	61
2.3.1 Oxidación Controlada en Medio Alcalino	61
2.3.2 Oxidación Controlada en Medio Alcalino	
en Presencia de N_2H_4	65

2.3.3 Precipitación a Partir de Soluciones	
que Contienen Iones Fe^{2+} y Fe^{3+}	67
2.3.4 Oxidación Controlada de Soluciones que	
Contienen $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	70
2.4 Discusión	74
2.4.1 Formación de Magnetita a Partir de Geles	
de Hidróxido Ferroso	74
2.4.2 Formación de Magnetita por la Reacción	
de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con Iones Fe^{2+}	81
2.4.3 Precipitación Homogénea de Magnetita	86
2.5 Conclusiones	90
3 La Interfaz Magnetita/Solución	92
3.1 Introducción	92
3.1.1 Origen de la Carga Superficial	92
3.1.2 Modelo Clásico de la Doble Capa Eléctrica	95
3.1.3 Estudios de la Interfaz Óxido/Solución	99
3.1.4 Interfaces Polarizables y no Polarizables	106
3.1.5 Punto de Carga Cero y Punto Isoeléctrico	108
3.1.6 La Interfaz Óxido/Solución	109
3.1.6.1 El Potencial Superficial	109
3.1.6.2 Modelos de la Doble Capa Eléctrica	
Óxido/Solución	115
3.2 Parte Experimental	127
3.2.1 Materiales	127
3.2.2 Movilidades Electroforéticas	128
3.2.2.1 Equipo	128

3.2.2.2 Medida de la Distancia entre Electrodo	130
3.2.2.3 Determinación de los Planos de Flujo Nulo	131
3.2.2.4 Procedimiento	133
3.2.3 Titulaciones Potenciométricas	133
3.2.3.1 Equipo	133
3.2.3.1 Procedimiento	136
3.2.3.2 Cálculo de la Densidad de Carga	
Superficial y Determinación del	
Punto de Carga Cero	136
3.2.4 Método de Agregados	139
3.2.4.1 Equipo	139
3.2.4.2 Procedimiento	140
3.3 Resultados	140
3.3.1 Movilidades Electroforéticas	140
3.3.2 Densidad de Carga Superficial	142
3.3.3 Método de Agregados	148
3.4 Discusión	149
3.4.1 Adsorción de Iones Indiferentes	149
3.4.2 Velocidad de la Disociación de Sitios	
Superficiales	155
3.4.3 Comparación con Datos de Literatura	158
3.4.4 Dependencia del Punto de Carga Cero	
con la Temperatura	166
3.4.5 Cálculo del Potencial Zeta de las Partículas	
de Magnetita	178
3.4.6 Descripción de la Interfaz Magnetita/Solución	183

3.4.6.1 El Modelo de Disociación Superficial y de Formación de Pares Iónicos Superficiales . .	183
3.4.6.2 Determinación de las Constantes de los Equilibrios Superficiales	185
3.4.6.3 Determinación de la Capacidad de la Capa Interna de Helmholtz, C_1	196
3.4.6.4 Efecto de la Temperatura sobre los Parámetros que Describen la Interfaz Magnetita/Solución	198
3.4.6.5 Aplicabilidad del Modelo de Disociación Superficial y de Formación de Pares Iónicos	204
3.5 Conclusiones	231
4 Adsorción Química en la Interfaz Magnetita/Solución	234
4.1 Introducción	234
4.1.1 Adsorción en la Interfaz Sólido/Solución . . .	234
4.1.2 Adsorción de Iones Provenientes de Ácidos y Bases Fuertes en la Interfaz Óxido/Solución . .	237
4.1.3 Adsorción de Cationes Hidrolizables y de Aniones de Ácidos Débiles en la Interfaz Óxido/Solución	240
4.1.3.1 Estudios de la Adsorción	240
4.1.3.2 Dependencia de la Adsorción con el pH	250
4.1.3.3 Dependencia del Punto Isoeléctrico con la Adsorción	252

4.1.3.4 Dependencia del Punto de Carga Cero	
con la Adsorción	253
4.1.3.5 Modelos de Adsorción	255
4.1.4 Adsorción de Iones Complejos en la Interfaz	
Oxido/Solución	267
4.2 Parte Experimental	267
4.2.1 Materiales	267
4.2.2 Medidas de la Adsorción	268
4.2.2.1 Procedimiento	268
4.2.2.2 Análisis Químicos	271
4.2.3 Movilidades Electroforéticas	273
4.2.4 Titulaciones Potenciométricas	274
4.3 Resultados	275
4.3.1 Isotermas de Adsorción	275
4.3.2 Movilidades Electroforéticas	281
4.3.3 Densidad de Carga Superficial	285
4.4 Discusión	292
4.4.1 La Adsorción de Acido Bórico	292
4.4.2 Modelo de Adsorción Química en la Interfaz	
Oxido/Solución: La Adsorción de Acido Bórico	302
4.4.3 La Adsorción de Iones Fosfato	315
4.4.4 Disolución en el Sistema Magnetita/Fosfato	327
4.4.5 La Adsorción de Cobalto(II)	330
4.5 Conclusiones	336
Referencias	339
Agradecimientos	373

KESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de la formación de partículas de Fe_3O_4 en medios acuosos y un estudio de las propiedades de la interfaz Fe_3O_4 /solución. La importancia de estos estudios se reseña en el Cap. 1.

En el Cap. 2 se describe el desarrollo de cuatro métodos de síntesis de Fe_3O_4 en medios acuosos: a) oxidación controlada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en presencia de NaNO_3 a 25°C ; b) oxidación controlada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en presencia de NaNO_3 y N_2H_4 a 100°C ; c) alcalinización de soluciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} a 80°C ; d) oxidación y alcalinización simultánea de soluciones de Fe^{2+} . La nucleación es siempre heterogénea, aunque durante la formación de Fe_3O_4 a través del método D se encuentra una situación en la que la distinción entre nucleaciones homogénea y heterogénea pierde validez.

En el Cap. 3 se describen las propiedades interfaciales de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones de electrolitos indiferentes. Los métodos experimentales fueron titulaciones potenciométricas ácido-base de suspensiones y mediciones de movilidades electroforéticas. La magnitud y la distribución de la carga superficial dependen del pH del medio, de la concentración del electrolito, y de la temperatura. El punto de carga

cero de la interfaz Fe_3O_4 /solución de electrolito indiferente es, a 30°C , 6.80 unidades de pH, y disminuye cuando la temperatura aumenta. Las diferencias de los cambios de entalpía (ΔH^*) y de entropía (ΔS^*) de los procesos de transferencia de iones H^+ y OH^- desde la solución a la superficie en el punto de carga cero, son magnitudes negativas e independientes de la temperatura. Los resultados experimentales fueron analizados con el modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales propuesto por Davis et al (1978), y se obtienen por primera vez valores de ΔH^0 y de ΔS^0 referidos a la ionización de sitios SOH_2^+ y SOH y a la formación de pares iónicos superficiales. La disociación de sitios SOH_2^+ y SOH es un proceso endotérmico acompañado por cambios entrópicos positivo y negativo, respectivamente. Los cambios de entalpía y de entropía para la formación de pares iónicos superficiales son magnitudes negativas.

En el Cap. 4 se estudia la adsorción de H_3BO_3 , $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ y Co(II) en la interfaz Fe_3O_4 /solución a 30°C . La adsorción fue caracterizada a través de medidas directas, titulaciones potenciométricas ácido-base y mediciones de movilidades electroforéticas. La adsorción de estas tres especies es fuertemente dependiente del pH, y presenta características diferentes para los tres siste-

mas estudiados. La adsorción de H_3BO_3 (indetectable por medidas directas) confiere carga negativa a la superficie y consume OH^- . La adsorción de $H_nPO_4^{n-3}$ produce una disminución de la carga superficial, consume H^+ , y disminuye al aumentar el pH; las isothermas de adsorción presentan cambios de pendiente en las proximidades de pK_{a2} . La adsorción de $Co(II)$ aumenta marcadamente en el intervalo de pH comprendido entre 6 y 8, confiere carga positiva a la superficie, y libera H^+ . En ese capítulo se presenta un nuevo modelo de adsorción química que explica la dependencia de la adsorción con el pH, y describe la distribución de carga y potencial a través de la interfaz. Las especies H_3BO_3 , $H_nPO_4^{n-3}$ y $Co(II)$ se adsorben formando uniones químicas con los centros metálicos de la superficie. La carga desarrollada por la adsorción de estas especies está parcialmente balanceada por la coadsorción de contraiones en el plano de Stern. Cálculos modelísticos predicen que la adsorción de H_3BO_3 es máxima a valores de pH próximos a pK_a .

Este trabajo fue presentado a la Universidad Nacional de Tucumán para optar al título de Doctor en Química.

ABSTRACT

The formation of Fe_3O_4 particles in aqueous environments and the properties of the Fe_3O_4 /aqueous solution interface are studied in this work. The importance these studies is reviewed in Chap. 1.

In Chap. 2, four methods for the synthesis of Fe_3O_4 in aqueous media are described; a) controlled oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in the presence of NaNO_3 at 25°C ; b) controlled oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in the presence of NaNO_3 and N_2H_4 at 100°C ; c) alkalization of a Fe^{2+} and Fe^{3+} containing solution at 80°C ; d) simultaneous oxidation and alkalization of a Fe^{2+} solution. The formation of Fe_3O_4 proceeds via intermediate solid phases. Fe_3O_4 nucleation is heterogeneous, however, in method D it is found a situation where the distinction between homogeneous and heterogeneous nucleation is no longer valid.

Chap. 3 deals with the interfacial properties of Fe_3O_4 particles suspended in indifferent electrolytes aqueous solutions. Experimental methods were: acid-base potentiometric titrations and electrophoretic mobility measurements. The magnitude and the distribution of the surface charge depend on pH, electrolyte concentration and temperature. The point of zero charge (pH_0) of the Fe_3O_4 /indifferent electrolyte solution interface is 6.80

pH units at 30°C, and decreases as temperature rises. The differences of the enthalpic (ΔH^*) and the entropic (ΔS^*) changes of the processes of transfer of H^+ and OH^- ions from bulk solution to the surface at the point of zero charge, are negative magnitudes independent of temperature. The experimental results were analyzed on the basis established by the surface dissociation and surface ion-pairs formation model proposed by Davis et al (1978). For the very first time, values of ΔH^0 and ΔS^0 referred to the ionization of SOH_2^+ and SOH surface groups and to the surface ion-pairs formation are reported. The ionization of SOH_2^+ and SOH surface groups is an endothermic process; the corresponding ΔS^0 values are positive and negative. The standard enthalpy and entropy changes of surface ion-pairs formation are negative.

The adsorption of H_3BO_3 , $H_nPO_4^{3-n}$ and Co(II) at the Fe_3O_4 /solution interface at 30°C is reported in Chap. 4. Direct adsorption measurements, acid-base potentiometric titrations and electrophoretic mobility measurements were carried out. The adsorption of these solutes is strongly pH dependent, although the three systems present different characteristics. The adsorption of H_3BO_3 (undetectable through direct measurements) develops negative surface charge and consumes OH^- ions. The adsorption of $H_nPO_4^{n-3}$ decreases the surface charge, consumes

H^+ ions and diminishes with increasing pH; the slope of the adsorption isotherms changes around $pH = pK_{a2}$. Cobalt (II) adsorption increases markedly in the pH range 6-8, develops positive surface charge and releases H^+ ions. A new model for chemical adsorption is presented. The model explains the pH adsorption dependence, and describes the charge and potential distribution throughout the interface. The adsorbed species are chemically bonded to surface metal ions and contribute to σ_0 . The surface charge developed by the adsorption of H_3BO_3 , $H_nPO_4^{n-3}$ and Co(II) is partially balanced by the co-adsorption of counter-ions on the Stern plane. Model predictions indicate that H_3BO_3 adsorption is maximum at $pH \sim pK_a$.

1. INTRODUCCION GENERAL

Los óxidos metálicos están ampliamente diseminados en la naturaleza como minerales, componentes de suelos y sedimentos, productos de corrosión, etc. De aquí la importancia de los estudios de formación y crecimiento de partículas de óxidos metálicos y, en particular, la de los estudios de precipitación de óxidos, que sugieren posibles mecanismos de su formación en ambientes naturales. El interés de estos estudios no es únicamente académico, ya que éstos permiten establecer las bases para el desarrollo de métodos de síntesis de óxidos que puedan ser empleados en la construcción de cintas magnéticas, o como abrasivos, catalizadores, pigmentos, etc.

El estudio de los fenómenos y procesos que involucran a óxidos metálicos es igualmente importante. La investigación de fenómenos coloidales de óxidos metálicos suspendidos en medios acuosos ha recibido una creciente atención en los últimos años. Su importancia no se limita al interés académico y se extiende a muchos campos de interés práctico. Muchos de los fenómenos y procesos tecnológicos que involucran a óxidos metálicos están, en mayor o menor medida, controlados por las propiedades de la interfaz óxido/solución acuosa. La distribución de metales pesados y otros contaminantes inorgánicos y or-

gánicos en ríos, lagos y océanos, y la retención de aniones, cationes, nutrientes y pesticidas por suelos, son, en el campo ambiental, unos pocos ejemplos de fenómenos fuertemente influenciados por las propiedades de la interfaz óxido/solución acuosa. En el ámbito tecnológico, los procesos de separación y recuperación de minerales por sedimentación y flotación, de clarificado y potabilización de aguas, de tratamiento de efluentes, y muchos otros, requieren del conocimiento de las propiedades interfaciales de óxidos metálicos dispersos en agua. El modelado de fenómenos de transporte de partículas también requiere del conocimiento del comportamiento coloidal de óxidos metálicos en suspensión.

X Pese a que existe una extensa bibliografía sobre el fenómeno de precipitación de óxidos metálicos, el mecanismo de formación de óxidos en ambientes acuosos no ha sido aún completamente dilucidado; las complejidades que encuentran los estudios experimentales de precipitación son muchas y variadas, y resulta frecuentemente difícil arribar a conclusiones generales, aún cuando se investiga un mismo sistema (ver Cap. 2). Los estudios de caracterización de las propiedades coloidales de óxidos metálicos en suspensión son muy numerosos, y si bien los avances logrados han sido importantísimos, el fenómeno de adsorción no ha sido comprendido en toda su extensión,

particularmente, en lo que respecta a la relación entre adsorción y distribución de carga y potencial a través de la interfaz (ver Caps. 3 y 4). Es el interés del presente trabajo contribuir a estos dos campos de la investigación científica.

Una inspección a la extensa literatura sobre precipitación de óxidos metálicos y fenómenos coloidales de óxidos metálicos en suspensión acuosa, muestra que aún existen sistemas que no han recibido la atención que merecen. La magnetita (Fe_3O_4) es uno de ellos. La bibliografía sobre formación de Fe_3O_4 en ambientes acuosos es en realidad bastante escasa, sobre todo, si se la compara con los muchos trabajos de precipitación de óxidos y oxohidróxidos férricos (ver Secs. 2.1.3 a 2.1.5). La mayoría de los trabajos de formación de Fe_3O_4 en agua sólo describen su síntesis bajo condiciones muy particulares, y sus conclusiones son difíciles de generalizar. Relativamente pocos trabajos han sido dedicados al estudio del desarrollo de carga sobre la superficie de partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones acuosas (cf. Tablas 3.1 y 3.5). En muchos casos, los resultados publicados no son directamente comparables, ya sea por la falta de datos o por las distintas propiedades medidas (densidad de carga superficial o movilidades electroforéticas), en otros, los resultados presentan una disper-

sión bastante importante (ver Sec 3.4.3). Todos estos estudios fueron realizados a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), con excepción del estudio publicado por Tewari y McLean (1972), quienes extendieron el intervalo de temperatura cubierto hasta 90°C . La escases de datos generales para temperaturas distintas de la ambiente es notoria (ver Tabla 3.6), y en todos los casos, incluyendo el trabajo de Tewari y McLean (1972), la información ha sido publicada en forma fragmentaria. Menos, son los estudios de adsorción de cationes hidrolizables sobre la superficie de Fe_3O_4 . La adsorción de Co(II) sobre Fe_3O_4 fue investigada por Tewari et al (1972, 1973) y Tewari y Lee (1975), pero la información presentada es sólo parcial. Después que parte del estudio aquí presentado fuera concluida (Blesa et al, 1982), Tamura et al (1983) publicaron un estudio de la adsorción de Co(II) sobre Fe_3O_4 . La adsorción de aniones sobre Fe_3O_4 ha recibido aún menos atención. El sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EDTA}$ ha sido recientemente investigado por Chang y Matijevic (1982). En este caso la adsorción está acompañada por la disolución del óxido. Blesa et al (1984a) han extendido el intervalo de concentraciones de EDTA, y estudiaron, además, el efecto de la presencia de iones Fe(II) y Fe(III) sobre la adsorción y la disolución. La adsorción de moléculas neutras, como H_3BO_3 , sobre Fe_3O_4 sólo fue parcialmente

investigada (Fletcher, 1964).

En este trabajo se presenta un estudio de la formación y crecimiento de partículas de Fe_3O_4 en medios acuosos bajo condiciones bien determinadas (Cap. 2), y un estudio de las propiedades de la interfaz Fe_3O_4 /solución acuosa (Caps. 3 y 4).

La investigación de los fenómenos coloidales de suspensiones acuosas de óxidos metálicos requiere de fases sólidas muy bien caracterizadas que, además, mimeticen las propiedades de los óxidos crecidos en ambientes naturales. Es por esto necesario disponer de métodos de síntesis de óxidos que permitan garantizar la composición química, estructura, morfología y características superficiales del producto obtenido. En este sentido, el sistema óxidos de hierro-agua es extremadamente complejo, ya que existen cuatro óxidos conocidos, dos de ellos de estequiometría variable, cuatro oxohidróxidos y una serie de fases de composición y estructura hasta hoy no del todo bien determinadas. Estas complejidades están muy documentadas en la literatura debido a la importancia de este sistema en los fenómenos de corrosión. Por este motivo, se realizó un estudio experimental de distintas vías de síntesis de Fe_3O_4 (Cap. 2), con el objetivo central de preparar un sólido a emplear en el estudio de sus propiedades interfaciales (Caps. 3 y 4). Para

ello fue necesario realizar una revisión crítica de la extensa bibliografía existente, un breve análisis termodinámico, y un trabajo experimental sistemático basado en las ideas generales de formación y crecimiento de fases sólidas y en la química de Fe(II) y Fe(III) en solución. Los resultados de este estudio se presentan en el Cap. 2, donde son analizados y se discuten los mecanismos involucrados durante la formación de Fe_3O_4 por los distintos métodos desarrollados. Cabe mencionar que otro objetivo de esta parte del presente trabajo fue preparar partículas esféricas monodispersas de Fe_3O_4 . Esto se logró por una vía indirecta, que consistió en la reducción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ esférica monodispersa, preparada según el método de Matijevic y Scheiner (1978), por vía seca en atmósfera controlada de $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Regazzoni et al, 1981). Por razones de uniformidad, dicho procedimiento no será discutido en este trabajo.

En el Cap. 3 se presenta una introducción a las propiedades superficiales (desarrollo de carga y potencial) de óxidos metálicos inmersos en soluciones de electrolitos indiferentes (por ej. KNO_3), y se presentan y analizan críticamente los modelos propuestos para describir la interfaz óxido/solución acuosa. En ese capítulo, también se presenta un estudio experimental de caracterización de la interfaz Fe_3O_4 /solución en el intervalo de

temperatura 25-80°C. Los resultados obtenidos son comparados con datos de literatura para éste y otros sistemas óxido/solución, y son analizados con las bases establecidas por los modelos de disociación superficial y formación de pares iónicos superficiales propuestos por Yates et al (1974) y Davis et al (1978). Por primera vez se presentan datos de densidad de carga superficial para temperaturas distintas de la ambiente, y valores de entalpías y entropías standard de los equilibrios superficiales que determinan la carga superficial. El estudio presentado en el Cap. 3 es fundamental para comprender el comportamiento coloidal de óxidos suspendidos en soluciones que contienen aniones complejantes de ácidos débiles o/y cationes hidrolizables (Cap. 4).

En el Cap. 4 se presenta una breve introducción del fenómeno de adsorción sobre la superficie de óxidos metálicos en suspensión, con especial énfasis en la adsorción de aniones complejantes de ácidos débiles y de cationes hidrolizables, y se presentan los modelos que la interpretan. Se presenta un estudio experimental de la adsorción de Co(II) , $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ y H_3BO_3 sobre la superficie de Fe_3O_4 a 30°C, que es complementado con titulaciones potenciométricas ácido-base de las suspensiones y mediciones de movilidades electroforéticas. Los resultados son comparados con los muy pocos datos publicados

para Fe_3O_4 , y con datos para otros sistemas. En ese capítulo se presenta un nuevo modelo de adsorción química en la interfaz óxido/solución, que permite describir con toda generalidad el fenómeno de adsorción y la distribución de carga y potencial a través de la interfaz. Los resultados son analizados con el modelo propuesto.

El sistema estudiado en el presente trabajo es de particular interés en el área de la química de sistemas de reactores nucleares. El principal componente de los productos de corrosión encontrados en centrales nucleares de producción de energía eléctrica refrigeradas con agua presurizada (tipo Atucha I y II, y Río Tercero) ha sido identificado como Fe_3O_4 (sobre superficies de acero al carbón); sobre aceros inoxidables, otro componente importante es $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, con $0 < x \leq 1$ (Francis y Whitlow, 1966; Nakayama y Oshida, 1974; Lister, 1975; Romeo, 1978).

Uno de los principales problemas en centrales nucleares es la generación de campos de radiación fuera del compartimiento del núcleo, que dificultan notablemente las tareas de mantenimiento. La distribución de estos campos de radiación está directamente relacionada con la distribución de los "depósitos" de los productos de corrosión a lo largo del circuito primario*; los productos de corrosión pasan al líquido refrigerante, se

activan al pasar por el núcleo, y una vez activados se depositan sobre los componentes del circuito primario (Cohen, 1969; Burrill, 1976, 1977, 1979; Lister, 1976, 1980; Dolle et al, 1980; Horvath et al, 1980). Maroto et al (1980) y Urrutia et al (1983) demostraron que las interacciones coloidales del tipo partícula-partícula desempeñan un papel importante en el proceso de activación de los productos de corrosión, y que estas interacciones deben ser tenidas en cuenta para modelar correctamente el transporte de actividad; las interacciones coloidales partícula-partícula están fuertemente controladas por la carga y el potencial en el plano de Gouy-Chapman (Cap. 3). Este enfoque fue posteriormente adoptado por Ishigure y Kawaguchi (1983), y por Ponting y Rodliffe (1983). Es por ello necesario caracterizar la distribución de carga y potencial a través de la interfaz Fe_3O_4 /solución acuosa (Cap. 3) y disponer de datos que permitan una extrapolación a las condiciones de operación de reactor ($\sim 280^\circ\text{C}$).

La principal fuente de radiación es el isótopo de

* El circuito primario es un circuito cerrado que contiene al líquido que refrigera al núcleo e intercambia calor con el circuito secundario para generar el vapor que mueve a la turbina.

larga vida y elevada energía ^{60}Co (ver por ejemplo, Urrutia et al, 1984). Este se encuentra siempre asociado a los productos de corrosión (que lo diseminan a lo largo de todo el circuito primario), ya sea adsorbido sobre las partículas o formando parte de su estructura cristalina. Es por lo tanto de interés estudiar el primer paso, la adsorción, de la interacción entre Co(II) y Fe_3O_4 (Cap. 4).

En la puesta en operación de una central refrigerada con agua pesada, D_2O (que emplea uranio natural como combustible), y durante la operación de una central refrigerada con agua liviana, H_2O (que emplea uranio enriquecido), se utiliza H_3BO_3 para moderar la reacción nuclear (Mesmer et al, 1971; Solomon, 1977; Seager, 1979). Interesa entonces conocer la cantidad de H_3BO_3 secuestrada por los productos de corrosión. En el caso de las centrales nombradas en primer término, el D_2O se emplea como moderador durante la operación de las mismas. En este caso, la presencia de pequeñas cantidades de H_3BO_3 disminuye la eficiencia de la reacción nuclear. Así, el estudio de la adsorción de H_3BO_3 sobre Fe_3O_4 (Cap. 4) se hace necesario.

Los aniones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$, con n distinto de 3, son empleados para controlar el pH del medio del circuito secundario. Si la adsorción de estos aniones sobre la su-

perficie de los productos de corrosión es significativa, los fenómenos conocidos como "hide-out" y "recovery" (Marcy y Halstead, 1964; Balakrishnan, 1977) pueden volverse muy importantes durante los transientes de la planta (salida de servicio, aumento de potencia, etc.). Por lo tanto, el estudio de la adsorción de $H_nPO_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 (Cap. 4) se vuelve importante.

El conocimiento de las propiedades de la interfaz Fe_3O_4 /solución es igualmente importante en otros campos de aplicación. La Fe_3O_4 se encuentra en la naturaleza como mineral de hierro, y se emplea en la preparación de ferrofluidos de varias aplicaciones (Livage y Lemerle, 1982).

2. FORMACION DE MAGNETITA EN MEDIOS ACUOSOS

2.1 INTRODUCCION

Después de una breve introducción al fenómeno de precipitación de óxidos metálicos, un análisis crítico de la bibliografía sobre formación de óxidos de hierro en agua, y un breve análisis termodinámico del sistema óxidos de hierro-agua, se describirán distintos métodos de síntesis de Fe_3O_4 en medios acuosos, se presentará un análisis de los resultados, y se discutirán los mecanismos involucrados.

2.1.1 MECANISMO DE PRECIPITACION DE OXIDOS METALICOS

La formación de una fase sólida a partir de una solución tiene lugar a través de los procesos de nucleación y crecimiento; en realidad, la aparición de una nueva fase siempre ocurre a través de dichos procesos. Para que la nucleación del sólido tenga lugar, la solución debe alcanzar un cierto valor (crítico) de sobresaturación. Luego, una vez que la nucleación ha tenido lugar, las especies solubles difunden hacia los núcleos y éstos crecen. Simultáneamente, la concentración de la solución disminuye y tiende al valor de saturación con una velocidad que es función del grado de sobresaturación, del coeficiente de difusión de la (o las) especie

soluble y de la cantidad de materia disponible para el crecimiento. En la Fig. 2.1 se ilustra esquemáticamente la variación de la concentración durante el proceso de precipitación de un sólido. El esquema mostrado en esta figura fue propuesto por La Mer y Dinegar (1950, 1952) para explicar la formación de suspensiones coloidales de tamaño uniforme (suspensiones monodispersas) de azufre molecular a partir de la descomposición de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y es aplicable, sin mayores restricciones, a cualquier sistema (Matijevic, 1978a)..

Se obtendrá un sistema de partículas monodispersas sólo cuando exista una única etapa de nucleación (Fig. 2.1). Sin embargo, aún en esas condiciones, es muy pro-

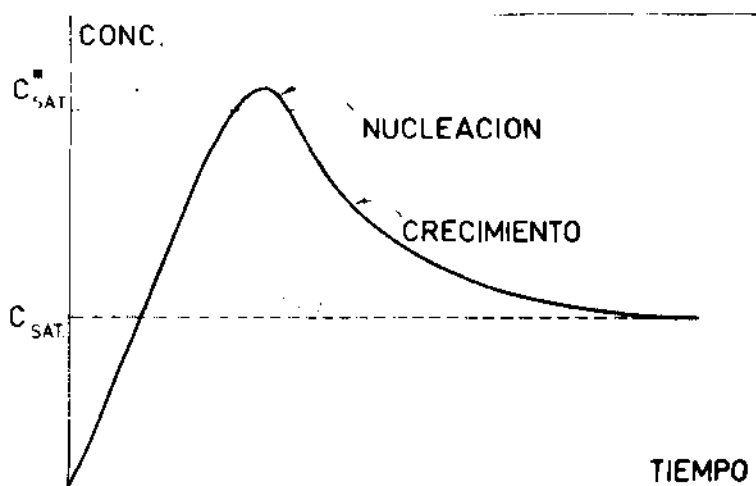


Fig. 2.1 Variación de la concentración durante la precipitación forzada a partir de una solución inicialmente subsaturada respecto de la fase sólida.

bable que los núcleos que se formen sean de distinto tamaño, por lo que debe esperarse que la distribución de tamaño de las partículas sea la misma que la distribución de tamaño de los núcleos, aunque debe mencionarse que la distribución de tamaño de los núcleos puede ser más ancha que la que corresponde a las partículas sólidas (Overbeek, 1982).

La velocidad con que tienen lugar los procesos de nucleación y de crecimiento determina el número y el tamaño de las partículas del sólido. Cuando la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad de crecimiento, el sistema se compone de muchas partículas muy chicas. Por el contrario, si la velocidad de nucleación es mucho menor que la velocidad de crecimiento, se forman pocas partículas de gran tamaño.

La formación de óxidos* metálicos en medios acuosos está gobernada por las propiedades hidrolíticas de los iones metálicos. Pese a que la hidrólisis de iones metálicos y la precipitación de óxidos han sido extensivamente estudiadas, no existe un modelo que permita explicar claramente todos los procesos puestos en juego durante la precipitación de partículas de óxidos metálicos

* La palabra óxidos es aquí usada genéricamente para indicar hidróxidos, oxohidróxidos y óxidos.

en agua. La principal dificultad que encuentran los estudios del mecanismo de precipitación de óxidos metálicos a partir de soluciones acuosas es la existencia de muchos pasos posibles de transformación, todos éstos irreversibles y cinéticamente lentos, que pueden ocurrir simultáneamente. Así, un pequeño cambio de cualquiera de las variables que controlan las etapas de nucleación y crecimiento puede alterar la naturaleza (morfología, composición química, etc.) de las partículas del óxido (ver Matijevic, 1977, 1979, 1981). De aquí surge la notoria irreproducibilidad de muchos de los resultados experimentales que han sido obtenidos sin que se hayan tomado las precauciones necesarias, y la dificultad para demostrar mecanismos detallados. Es por esto preferible recurrir a modelos simples y generales que den una idea global del proceso de precipitación de óxidos metálicos.

El esquema de precipitación de soles de azufre propuesto por La Mer y Dinegar (1952), fue extendido por Matijevic (1978a) para explicar la precipitación de óxidos metálicos. Este esquema se presenta en la Ec. 2.1. Este, que muestra los distintos estadios por los que el sistema debe pasar durante la formación de las partículas de óxidos, indica que para que la nucleación de la fase sólida tenga lugar, los iones metálicos deben hidrolizarse para dar origen a pequeños complejos polinu-

IONES METALICOS

↑↓

COMPLEJOS

↑↓

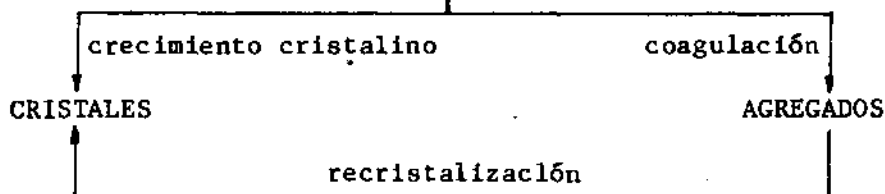
EMBRIONES

↑↓

NUCLEOS

↓

PARTICULAS PRIMARIAS

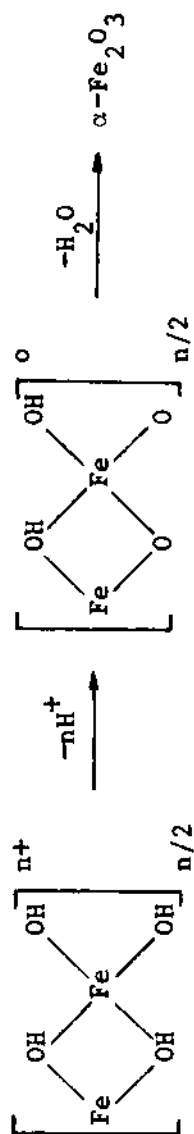
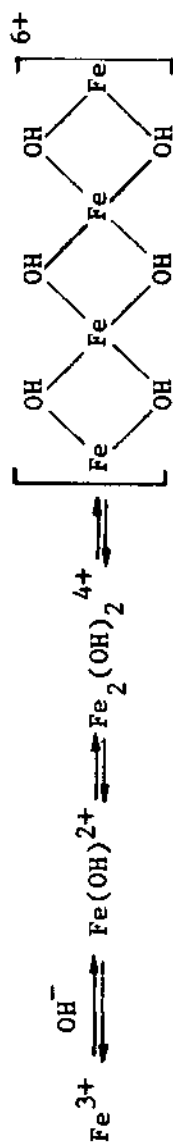


(2.1)

cleares que deben crecer hasta alcanzar un cierto tamaño crítico y transformarse en embriones. Luego, los embriones (especies promotoras de la nucleación), se convierten en núcleos; se ha determinado que la precipitación de un óxido metálico está precedida por la aparición de especies poliméricas que involucran como ligandos a iones OH^- y, en algunos casos, a distintas especies aniónicas presentes en la solución (Matijevic et al, 1971; Matijevic, 1976, 1978b; Stol et al, 1976; Dousma y de Bruyn, 1976, 1978; Dousma et al, 1978). Los núcleos, luego, crecen a expensas de los complejos de menor peso

molecular para formar partículas primarias, las que, por cualquiera de los caminos indicados en el esquema (Ec. 2.1), evolucionan para dar finalmente óxidos cristalinos.

Debe aquí hacerse referencia al mecanismo de precipitación de oxohidróxidos férricos propuesto por Dousma y de Bruyn (Dousma y de Bruyn, 1976, 1978, 1979; Dousma et al, 1978, 1979), y extendido por Music et al (1982) para explicar la formación de óxidos férricos. Este mecanismo está representado por la Ec. 2.2. El mecanismo propuesto por estos autores indica que los pequeños complejos polinucleares, dímeros y trímeros, que se forman por la hidrólisis rápida y reversible del ion Fe^{3+} , crecen lenta e irreversiblemente por sucesivas etapas de olación (formación de uniones OH entre los átomos metálicos) hasta formar grandes polímeros que sufren el proceso de oxolación (desprotonación de las uniones M-OH-M para dar uniones oxo). Según Dousma y de Bruyn (1976, 1978, 1979), las especies oxoladas deben identificarse como los núcleos de cristalización de las partículas de oxohidróxidos férricos, y de acuerdo con Music et al (1982), estas especies pueden también perder agua y cristalizar internamente para transformarse en núcleos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los núcleos pueden luego crecer por sucesivas etapas de olación-oxolación para dar lugar a la formación de partículas primarias que se agregan lentamente y



(2.2)

originan partículas secundarias mucho más grandes.

Pese a que el mecanismo de olación-oxolación fue sólo empleado para explicar la precipitación de oxohidróxidos y óxidos férricos (Dousma y de Bruyn, 1976, 1978, 1979; Dousma et al, 1978, 1979; Music et al, 1982), debe esperarse que las ideas básicas tengan aplicación más amplia. Obviamente, la etapa de olación es necesaria para la formación de especies poliméricas y de partículas de hidróxidos y oxohidróxidos metálicos, mientras que el proceso de oxolación es necesario para la formación de partículas de oxohidróxidos y óxidos.

Es evidente que el mecanismo propuesto por Dousma y de Bruyn (1976, 1978, 1979) es un caso particular del esquema de precipitación propuesto por Matijevic (1978a). Dada la generalidad de este esquema (Ec. 2.1), debe esperarse que todo sistema que evolucione para originar una suspensión de partículas de un óxido metálico cristalino lo haga a través de los pasos indicados en el mismo. La complejidad y las características de cada uno de estos pasos dependerán de las propiedades fisicoquímicas de cada sistema en particular.

El esquema general de precipitación propuesto por Matijevic (1978a) acepta que la polimerización promueve la nucleación de la fase sólida. Sin embargo, no especifica si es ésta un gel de óxido hidratado o un óxido

cristalino. La tendencia de muchas soluciones parcialmente hidrolizadas (donde la relación OH:M es menor que z , y z es la valencia del ion metálico) para formar grandes polímeros es un hecho reconocido (Matijevic et al, 1971; Matijevic, 1976, 1978b; Stol et al, 1976; Dousma y de Bruyn, 1976, 1978; Dousma et al, 1978). El tamaño de estas especies depende, obviamente, de cada sistema en particular y del valor que tomen las variables que controlan la polimerización (ver Sec. 2.1.2). Debe aquí puntualizarse que no existe razón alguna para asegurar que el sistema continúa siendo una solución verdadera una vez que ha tenido lugar la formación de las grandes especies poliméricas. En realidad, los grandes polímeros deben ser tratados como partículas, probablemente de hidróxido, coloidales cargadas (Segal, 1980). En general, se considera que el sistema es una suspensión coloidal cuando el tamaño de las partículas del soluto es mayor que 1 nm, aunque este límite sea arbitrario. Muchos de los grandes polímeros sobrepasan ese límite (cf. Murphy et al, 1975; Rengasamy y Oades, 1977, Dousma y de Bruyn, 1978). No es difícil comprender entonces por qué la formación de grandes polímeros favorece la precipitación de partículas de hidróxido.

Si bien no se conoce con claridad el rol que desempeñan las grandes especies poliméricas durante la nucle-

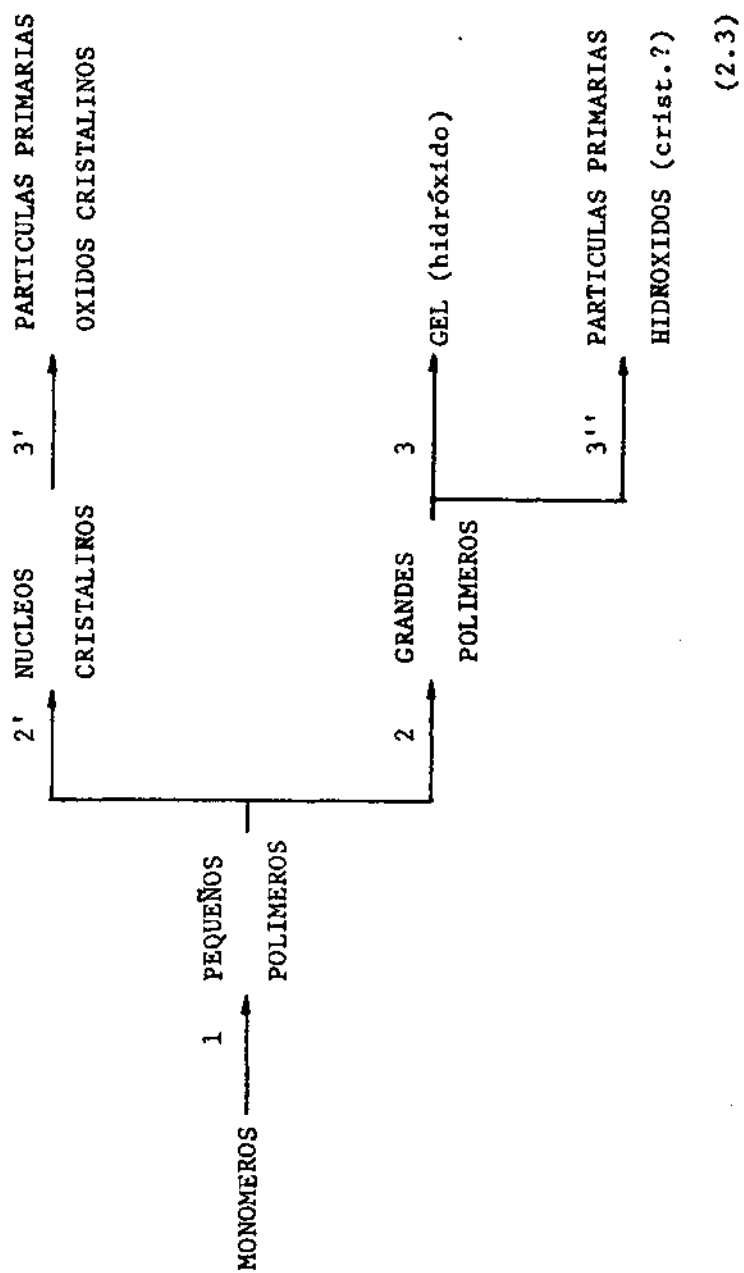
ación de óxidos cristalinos (ver Sec. 2.1.3), es razonable pensar que la participación de pequeños polímeros (o complejos polinucleares) sea de importancia relevante, sobre todo, bajo condiciones donde la velocidad de polimerización es baja (Knight y Sylva, 1974).

El esquema que se presenta en la Ec. 2.3 indica las características del precipitado que deberían esperarse en función de la velocidad relativa de polimerización; esencialmente, de las relaciones de velocidades 2 a $2'$ y 3 a $3'$. Obviamente, si la relación $OH:M > z$, la precipitación tendrá lugar instantáneamente y se formará un gel de $M(OH)_z$ que eventualmente evolucionará para originar un óxido cristalino (recristalización en la Ec. 2.1, que involucra nuevas etapas de nucleación y crecimiento).

2.1.2 VARIABLES QUE CONTROLAN LA PRECIPITACION DE OXIDOS METALICOS

El esquema general de precipitación (Ec. 2.1) propuesto por Matijevic (1978a) indica que la etapa de nucleación será marcadamente afectada por los parámetros que gobiernan la hidrólisis de los iones metálicos, y que cualquier efecto que favorezca la formación de las especies poliméricas, favorecerá la nucleación de la fase sólida.

El aumento de los valores de pH, de concentración de



iones metálicos, de la relación OH:M, y de la temperatura, promueven la nucleación de las partículas (McFadyen y Matijevic, 1973; Brace y Matijevic, 1973; Matijevic et al, 1973; Stol et al, 1976; Dousma y de Bruyn, 1976, 1978, 1979; Scott y Matijevic, 1978).

La presencia en la solución de aniones que presentan gran afinidad por los iones metálicos, como los aniones Cl^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} , se traduce, debido a la estabilidad de la unión M-X, en una mayor resistencia a la hidrólisis. Sin embargo, debido a la capacidad del ligando para actuar como puente entre los iones metálicos formando especies M-X-M, su presencia favorece la formación de grandes polímeros (Demchak y Matijevic, 1969; Matijevic et al, 1971, 1977; Bell y Matijevic, 1974, 1975; Dousma et al, 1978; Blesa et al, 1983a). Estos aniones forman especies poliméricas distintas de las que se forman en su ausencia y esto puede conducir a la nucleación de otras fases sólidas; el caso más notable es la formación de $\beta\text{-FeOOH}$ en presencia de iones Cl^- (Knight y Sylva, 1974; Murphy et al, 1975; Ellis et al, 1976; Dousma et al, 1978). Los aniones que se encuentran en los complejos polinucleares pueden ser intercambiados por iones OH^- para originar partículas de hidróxidos (Demchak y Matijevic, 1969; Matijevic et al, 1971, 1977; Bell y Matijevic, 1974, 1975; Blesa et al, 1983a), de oxohidró-

xidos (Dousma et al, 1978), y de óxidos (Sugimoto y Matijevic, 1979). En otros casos, este intercambio no ocurre y el sólido precipitado es una sal básica (Matijevic et al, 1975), o una sal insoluble (Wilhelmy, 1982; Katsanis y Matijevic, 1982).

El aumento de la concentración de aniones que no presentan afinidad por los iones metálicos, NO_3^- y ClO_4^- por ejemplo, también favorece la formación de especies poliméricas, ya que el aumento de la fuerza iónica disminuye la repulsión entre los complejos polinucleares de alta carga positiva (Dousma y de Bruyn, 1976).

Estas variables no sólo determinan el grado de sobresaturación necesario para que la nucleación de la fase sólida tenga lugar, sino que también determinan la velocidad con que éste es alcanzado. Una vez que la primera nucleación ha ocurrido, si la velocidad de crecimiento es tal que la concentración se mantiene constante (estado estacionario) en un valor por debajo de la concentración de nucleación, sólo existirá una única nucleación (Fig. 2.1), y la suspensión resultante será monodispersa. Matijevic y colaboradores (ver Matijevic, 1976, 1977, 1978a, 1979, 1980, 1981) demostraron cómo a través del control cuidadoso del pH inicial del medio, de la concentración de iones metálicos y de aniones, de la temperatura, y además, del tiempo de envejecimiento,

se pueden preparar suspensiones coloidales de partículas monodispersas. Recientemente, Blesa et al (1983a) establecieron las condiciones adecuadas para precipitar partículas esféricas de tamaño uniforme de $Zr(OH)_4$. Debe aclararse que aquí se está haciendo referencia a la precipitación a partir de soluciones parcialmente hidrolizadas de concentraciones relativamente altas.

Estas variables también determinan la morfología, composición química y estructura cristalina de las partículas del precipitado (Matijevic et al, 1971, 1977; Scott y Matijevic, 1978; de Hek et al, 1978; Sugimoto y Matijevic, 1979).

2.1.3 PRECIPITACION DE OXIDOS FERRICOS

La formación de óxidos férricos a partir de soluciones de Fe(III) permite destacar la complejidad del fenómeno de precipitación de óxidos metálicos.

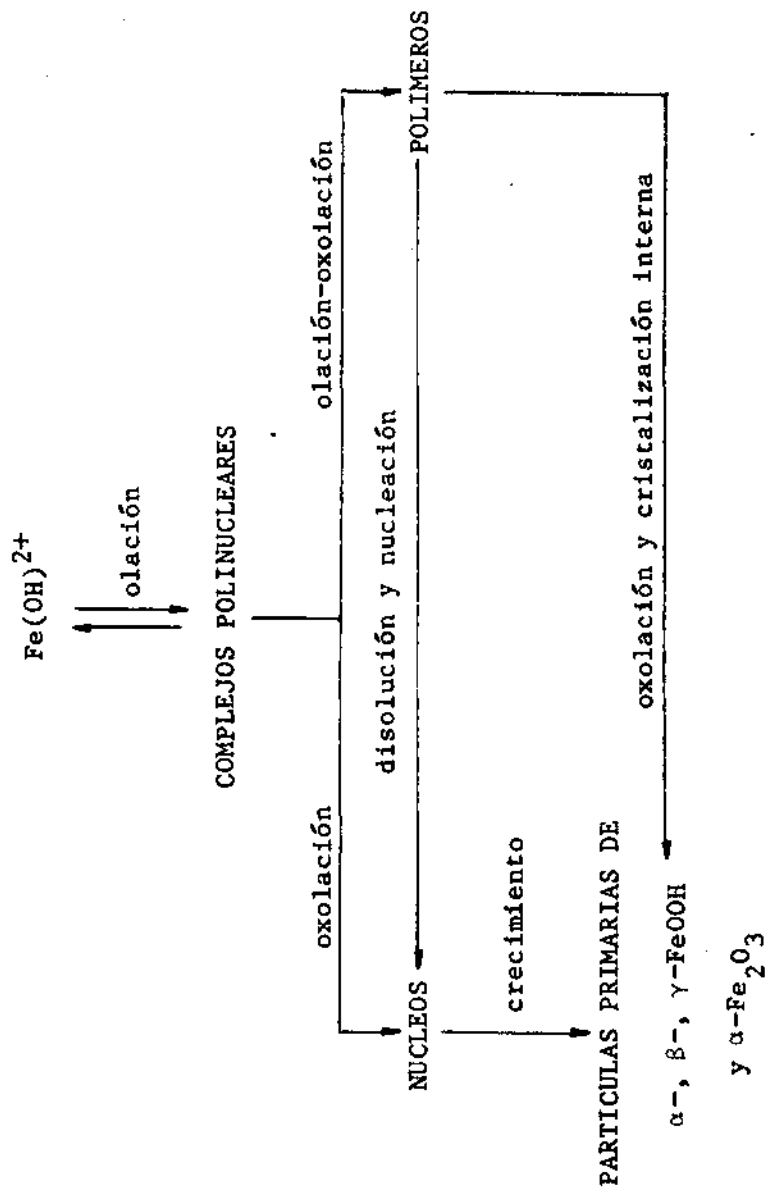
Las soluciones parcialmente hidrolizadas de Fe(III) dan lugar a la formación de polímeros con mucha facilidad (Spiro et al, 1966; Danesi et al, 1973; Ciavatta y Grimaldi, 1973). Rengasamy y Oades (1977) mostraron que, cuando el valor de la relación OH:Fe está comprendido entre 0.5 y 2.5, el peso molecular promedio de las especies poliméricas, que varía entre 10^3 y 2×10^5 , depende de la concentración de Fe(III) y de la relación OH:Fe.

Estudios de ultracentrifugación y de microscopía electrónica realizados por Murphy et al (1976a, 1976b, 1976c, 1976d) establecieron que el peso específico de los polímeros es 3.57 g/cm^3 , y que éstos son partículas esféricas cuyo tamaño oscila entre 1.5 y 3.0 nm que forman agregados de varias partículas (cf. Dousma y de Bruyn, 1978; Dousma et al, 1978, 1979). Estos estudios determinaron que la formación de las especies poliméricas no depende de la naturaleza del anión presente en el medio, aunque la presencia de distintos aniones afecta el crecimiento de los agregados; como se verá más adelante, la presencia de distintos aniones determina la estructura cristalina de la fase sólida. Magini (1978) y Piccaluga (1982) mostraron que los polímeros presentan un cierto ordenamiento estructural que se mantiene hasta una distancia de aproximadamente 1.2 nm, y que los diagramas de difracción de rayos X de las suspensiones de polímero son similares a los de geles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Los polímeros coexisten con los núcleos o las partículas primarias de los óxidos cristalinos y desaparecen conforme la formación de la fase cristalina tiene lugar (Murphy et al, 1975; Rengasamy y Oades, 1977; Music et al, 1982). El camino por el cual los polímeros se convierten en óxidos cristalinos no ha sido aún claramente establecido. El mecanismo de hidrólisis-precipitación

propuesto para explicar la formación de óxidos férricos (Ec. 2.2, Sec. 2.1.1) establece que los complejos polinucleares deben crecer hasta formar grandes polímeros que, por oxolación, se transforman en núcleos de α -FeOOH (Dousma y de Bruyn, 1976, 1978, 1979), de β -FeOOH (Dousma et al, 1978), o luego de perder agua y recrystallizar internamente, en núcleos de α -Fe₂O₃ (Music et al, 1982). Aunque el grado de polimerización de las especies que caen en la categoría de grandes polímeros no fue especificado, se sugirió que las especies de alto peso molecular, tal vez 10^5 , se transforman en núcleos de fases cristalinas (Dousma y de Bruyn, 1976, 1978; Music et al, 1982). Si éste es el caso, debe esperarse que los polímeros se reestructuren internamente para adquirir la estructura de la fase cristalina. Por el otro lado, Knight y Sylva (1974) sugirieron que la polimerización inhibe la nucleación de cristales, y que los polímeros se transforman lentamente en óxidos a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación (recrystalización). A esta última conclusión arribó Segal (1980).

En el esquema que se presenta en la Ec. 2.4 se ilustran los posibles caminos a través de los cuales soluciones parcialmente hidrolizadas de Fe(III) evolucionan para dar partículas de óxidos férricos. Ninguno de los caminos indicados en el esquema puede ser unívocamente



(2.4)

demostrado.

A pesar de que se conoce poco acerca de la nucleación de los óxidos y oxohidróxidos férricos, está claramente establecido que la naturaleza (composición química y estructura) de las partículas cristalinas depende fuertemente de las condiciones bajo las cuales la precipitación ocurre.

A temperatura ambiente, las soluciones parcialmente hidrolizadas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ evolucionan para originar partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ (Feitknecht y Michaelis, 1962; Knight y Sylva, 1974; Murphy et al, 1975; Dousma y de Bruyn, 1976). A partir de soluciones de FeCl_3 precipitan partículas de $\beta\text{-FeOOH}$ (Feitknecht y Michaelis, 1962; Knight y Sylva, 1974; Murphy et al, 1975; Ellis et al, 1976; Dousma et al, 1978); las partículas de $\beta\text{-FeOOH}$ contienen aproximadamente entre 2 y 10% de iones Cl^- (Feitknecht et al, 1973; Ellis et al, 1976). En presencia de iones ClO_4^- se forman partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ y de $\gamma\text{-FeOOH}$, siendo, generalmente, $\alpha\text{-FeOOH}$ la fase predominante, sobre todo cuando la relación OH:Fe es elevada (Feitknecht y Michaelis, 1962; Hsu y Ragone, 1972; Hsu, 1972, 1973; Knight y Sylva, 1974; Murphy et al, 1975).

La formación de óxidos cristalinos es más rápida a altas temperaturas, y cuando la temperatura es mayor que $\sim 80^\circ\text{C}$ el precipitado es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Schwertmann, 1959; Haigh,

1967; Dousma y de Bryun, 1976; Matijevic y Scheiner, 1978; Music et al, 1982; Blanco et al, 1982). En presencia de iones NO_3^- y ClO_4^- , una pequeña fracción de Fe(III) suele precipitar como $\alpha\text{-FeOOH}$ (Matijevic y Scheiner, 1978; Music et al, 1982), mientras que en presencia de iones Cl^- y dependiendo del tiempo de envejecimiento, se obtienen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-FeOOH}$, y mezclas de estos óxidos (Matijevic y Scheiner, 1978; Blanco et al, 1982); durante el envejecimiento prolongado del sistema se obtiene $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La precipitación en presencia de iones SO_4^{2-} da origen a la formación de distintas sales básicas, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y mezclas cuya composición depende del pH, de la relación $\text{Fe}:\text{SO}_4^{2-}$ y de la concentración de Fe(III) (Arden, 1951; Haigh, 1967; Matijevic et al, 1975; Dousma et al, 1979; Music et al, 1982).

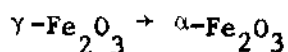
A temperatura ambiente, los geles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ evolucionan muy lentamente para dar óxidos cristalinos (cf. Magini, 1978), pero la transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ocurre más rápidamente a mayores temperaturas (Schwertmann y Fischer, 1966; Feitknecht et al, 1973; Atkinson et al, 1968, 1977; Fischer y Schwertmann, 1975). Cuando el gel es envejecido en medios alcalinos ($\text{pH} \sim 12$), la fase predominante es $\alpha\text{-FeOOH}$; por el contrario, el componente mayoritario es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ si el enveje-

cimiento tiene lugar en medio ácido. La fase β -FeOOH se obtiene sólo cuando el pH de la solución en equilibrio con el gel es ~ 2 y ésta contiene iones Cl^- (Schwertmann y Fischer, 1966; Feitknecht et al, 1973; Atkinson et al, 1977).

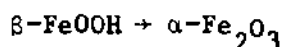
La marcada dependencia de la composición química y de la estructura cristalina de las partículas de óxidos férricos con la temperatura, el pH, y la composición del medio en el cual tiene lugar la precipitación, debe resultar del hecho de que bajo las distintas condiciones experimentales se formarían núcleos de distinta naturaleza, los que darán origen a partículas de características diferentes (cf. Atkinson et al, 1977).

Es reconocido que los óxidos férricos pueden sufrir distintas transformaciones de fase; la fase cristalina termodinámicamente estable en agua es α -FeOOH (Pourbaix et al, 1981). La importancia que las relaciones estructurales entre las distintas fases cristalinas tienen sobre estas transformaciones ha sido destacada por Bernal et al (1959). Cuando las estructuras cristalinas de dos fases son similares, la transformación de una de las fases en la otra puede ocurrir por un mecanismo de transformaciones topotácticas que involucra reordenamientos y migraciones de los iones hierro y óxido en la red. Pero también puede ocurrir a través de un mecanismo de diso-

lución y reprecipitación. La transformación



tiene lugar por vía seca a través de un mecanismo de transformaciones topotácticas, pero en condiciones hidrotérmicas ésta procede a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación (Swaddle y Oltmann, 1980). Cuando las estructuras de dos fases cristalinas no están topotácticamente relacionadas, la transformación debe necesariamente ocurrir por disolución y reprecipitación. Tal es el caso de las transformaciones



(Atkinson et al, 1977; Blanco et al, 1982; Schwertmann y Taylor, 1972a, 1972b; Murphy et al, 1975). La velocidad con que tienen lugar las transformaciones topotácticas depende, principalmente, de la temperatura (otras variables pueden también ser importantes), mientras que la velocidad con que proceden los cambios de fase que ocurren a través de disolución y reprecipitación está determinada por la velocidad de la disolución de las partículas de la fase que se transforma, por un lado, y por la velocidad de nucleación de la nueva fase cristalina, por el otro.

La precipitación de dos o más fases cristalinas pue-

de, también, deberse a la formación simultánea de núcleos de distinta naturaleza. Cualquiera sea el motivo por el cual en un mismo sistema se forman dos o más fases, debe establecerse una competencia entre los distintos procesos que tienen lugar simultáneamente, y la composición global del sólido quedará determinada por la velocidad relativa con que estos procesos ocurran (cf. Atkinson et al, 1977).

2.1.4 FORMACION DE OXIDOS FERRICOS POR OXIDACION DE

Fe(II)

Cuando los iones metálicos de una solución ferrosa son oxidados al estado +3, tiene lugar la precipitación de α -FeOOH y de γ -FeOOH. La naturaleza del precipitado depende de la velocidad con que la oxidación ocurre. Cuando la oxidación procede rápidamente, el sólido formado es α -FeOOH. Esta reacción tiene lugar aún en medios fuertemente ácidos; al cabo de ~ 10 días, una solución 0.5 M de FeSO_4 de pH 2 expuesta al aire a temperatura ambiente produjo partículas de α -FeOOH (Regazzoni, 1981). Debe esperarse que, en condiciones similares, una solución de FeCl_2 dé origen a β -FeOOH. La inyección lenta de oxígeno sobre soluciones neutras ($6 \leq \text{pH} \leq 8$) de Fe^{2+} da lugar a la formación de γ -FeOOH (Misawa et al, 1973a; Taylor y Schwertmann, 1974). La fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es

también un producto de la oxidación de soluciones neutras de Fe^{2+} ; la precipitación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está favorecida por velocidades de oxidación más bajas, la presencia de Fe(III) en la solución ferrosa inicial y el aumento de pH y de la temperatura (Taylor y Schwertmann, 1974).

La oxidación de suspensiones de Fe(OH)_2 da lugar a la formación de $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La composición del precipitado está, nuevamente, determinada por la velocidad de la oxidación. La reacción rápida de Fe(OH)_2 con oxígeno, o con oxidantes fuertes (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), origina $\delta\text{-FeOOH}$ (Feitknecht, 1959; Bernal et al, 1959). Por el contrario, si la reacción es lenta, se obtienen $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Feitknecht, 1959; Bernal et al, 1959). La oxidación de Fe(OH)_2 en medios fuertemente alcalinos (pH $\sim$ 13) produce $\alpha\text{-FeOOH}$ (Feitknecht, 1959; Bernal et al, 1959).

La dependencia con la velocidad de la reacción de la naturaleza de los óxidos y oxohidróxidos férricos formados por la oxidación de Fe(II) puede, en principio, ser comprendida a partir de la inspección al esquema presentado en la Ec. 2.5. En éste se resumen los mecanismos propuestos para explicar la formación de estos sólidos (Feitknecht, 1959; Bernal et al, 1959; Misawa et al, 1973a).

El esquema muestra que cuando la velocidad de oxidación de Fe(II) es alta, la reacción no pasa a través de los compuestos de estados de oxidación intermedios que dan lugar a la formación de γ -FeOOH y γ -Fe₂O₃ y, dependiendo del pH, el producto consiste en α -FeOOH o δ -FeOOH; la fase δ -FeOOH puede transformarse topotácticamente en α -FeOOH (Feitknecht, 1959).

Las especies llamadas "green rusts I y II" y "los complejos verdes" son compuestos [Fe(II)-OH-Fe(III)] de composición variable (Bernal et al, 1959; Misawa et al, 1973a, 1973b). Las constantes de la red cristalina de los "green rusts" fueron publicadas por Bernal et al (1959), quienes mostraron que estas especies están topotácticamente relacionadas con las fases Fe₃O₄ y γ -FeOOH.

La transformación de Fe₃O₄ en γ -Fe₂O₃ está fuertemente controlada por la velocidad de la oxidación y las velocidades de nucleación y crecimiento de las partículas de Fe₃O₄ (ver Secs. 2.1.6 y 2.4.1). El producto de esta transformación es generalmente un sólido de composición variable Fe_{3-x}O₄, con $0 < x \leq 1$ (Kullerund et al, 1969).

2.1.5 FORMACION DE OXIDOS MIXTOS: PREPARACION DE

MAGNETITA

Los procesos involucrados durante la formación de

óxidos míxtos ($M_x C_y O_z$) en medios acuosos son mucho más complejos que aquellos involucrados durante la precipitación de óxidos simples ($M_x O_z$). Esta complejidad se debe a que es prácticamente imposible sintetizar un óxido míxto a partir de una solución que contiene sus iones constitutivos sin pasar, por lo menos, por una fase sólida intermediaria que puede ser un hidróxido, un oxohidróxido, o un óxido, sobre todo, cuando las propiedades hidrolíticas de los iones metálicos (M y C) son muy distintas (Schuele y Deetscreek, 1961; Swaddle et al, 1971; Gainsford et al, 1975). Las reacciones puestas en juego durante las transformaciones de fase que sufre el (o los) intermediario desempeñan papeles de importancia durante la formación de óxidos míxtos, y deben ser adecuadamente controladas para garantizar la composición química, estructura cristalina y características morfológicas de las partículas del producto final.

El caso de Fe_3O_4 ($Fe(III)_A Fe(III)_B Fe(II)_B O_4$, donde A y B representan, respectivamente, huecos octaédricos y tetraédricos del empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido) no escapa de este panorama general, y es prácticamente imposible preparar Fe_3O_4 sin pasar previamente por un óxido, oxohidróxido o hidróxido férrico, o por $Fe(OH)_2$. La formación de Fe_3O_4 es, aún, más compleja que el caso general de formación de óxidos míxtos, ya

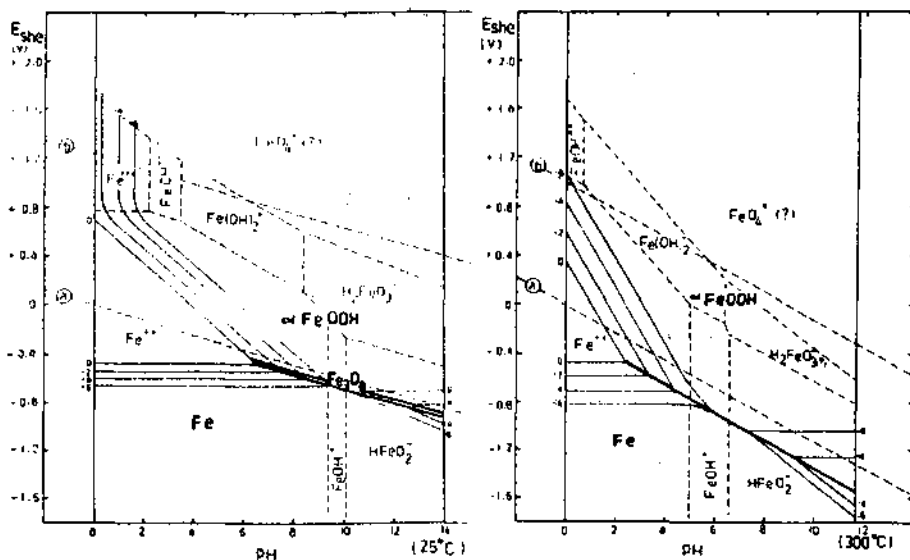


Fig. 2.2 Diagramas potencial vs. pH para el sistema Fe-O-H; fases sólidas: Fe, Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$ (ver texto por detalles).

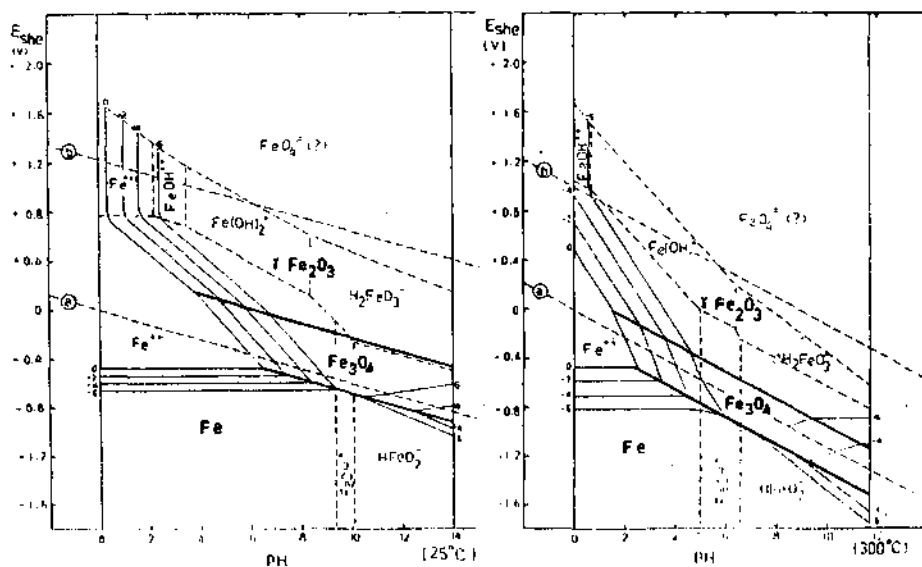
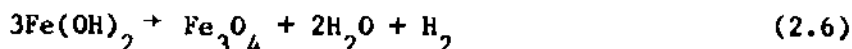


Fig. 2.3 Diagramas potencial vs. pH para el sistema Fe-O-H; fases sólidas: Fe, Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ver texto por detalles).

que además están involucradas reacciones de oxidación y reducción.

Las condiciones adecuadas para la formación de Fe_3O_4 pueden inferirse a partir de los diagramas potencial vs. pH publicados por Pourbaix et al (1981) que se presentan en las Figs. 2.2 y 2.3. La Fig. 2.2 muestra los diagramas (para 25 y 300°C) que resultan cuando las fases sólidas consideradas son Fe, Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$, mientras que en la Fig. 2.3 el óxido férrico considerado es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En los diagramas, las líneas continuas representan los límites de estabilidad de las fases, los números que diferencian a las líneas continuas de trazo fino indican el valor del logaritmo de la concentración total de hierro en la solución, las líneas de trazo discontinuo caracterizan a los equilibrios hidrolíticos y de oxidación y reducción que involucran a las especies solubles consideradas, y las rectas de trazo discontinuo marcadas con (a) y (b) muestran la dependencia de los potenciales de reducción de los pares H^+/H_2 y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. El diagrama potencial vs. pH que considera las fases sólidas Fe, Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue publicado por Pourbaix (1974). Nótese que los diagramas no incluyen a las fases sólidas de Fe(II). El óxido FeO es termodinámicamente estable sólo cuando la temperatura supera los 843°C, y se transforma en Fe_3O_4 a través de la reacción propuesta

por Schikorr (1929),



Esta reacción ocurre generalmente por vía seca bajo atmósfera inerte y a temperaturas próximas a 500°C (Shipko y Douglas, 1956; Schrauzer y Guth, 1976).

Las Figs. 2.2 y 2.3 sugieren como posibles métodos de preparación de Fe_3O_4 , la oxidación de Fe metálico, la oxidación de soluciones hidrolizadas de Fe(II), la reducción de óxidos férricos y la reacción de éstos con soluciones acuosas de Fe(II). Obviamente, las condiciones de formación de Fe_3O_4 varían con la temperatura, la naturaleza del óxido férrico y la presencia de aniones complejantes; los diagramas potencial vs. pH para el sistema Fe-Cl-O-H fueron publicados por Pourbaix et al (1981).

La utilidad práctica de los diagramas potencial vs. pH en el desarrollo de métodos de síntesis de Fe_3O_4 es, en realidad, muy poca. Los muchos procesos que tienen lugar durante la preparación (éstos dependen de la composición del sistema) determinan los valores del potencial y de pH, y pueden, fácilmente, llevar al sistema a producir una mezcla de óxidos (cf. Secs. 2.1.3 y 2.1.4) que sea termodinámicamente inestable sin serlo en términos cinéticos. De todos modos, estos diagramas establecen las pautas generales a seguir.

La reacción de suspensiones acuosas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, precipitado in situ, con agentes oxidantes suaves es una vía de síntesis de Fe_3O_4 muy conocida (David y Welch, 1956; Schwertmann, 1959; Feitknecht, 1959; Benton y Horsfall, 1962; Kiyama, 1974; Tamaura et al, 1979, 1981; Sugimoto y Matijevic, 1980). Los métodos descritos por los citados autores son muy similares y se diferencian en el agente oxidante (los más empleados son oxígeno molecular y nitratos) y en la temperatura a la cual se realiza la síntesis (que varía entre 25 y 100°C). La formación de Fe_3O_4 por este procedimiento (método A, Sec. 2.2.2) será discutida en la Sec. 2.4.1.

Debe mencionarse que la oxidación controlada de geles de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ para producir Fe_3O_4 estableció las bases de métodos de preparación de varias ferritas. Oxidando geles de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{M}(\text{OH})_2$, coprecipitados, se prepararon partículas de MnFe_2O_4 (Kiyama, 1978), CoFe_2O_4 (Kiyama, 1978; Blesa et al, 1981; Tamura y Matijevic, 1982; Kiyama y Takada, 1983), MgFe_2O_4 (Kaneko y Katsura, 1979), CdFe_2O_4 (Kaneko et al, 1979), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ (Katsura et al, 1979), CrFe_2O_4 (Tamaura et al, 1980), PbFe_2O_4 (Tamaura y Katsura, 1980), ZnFe_2O_4 (Kanzaki et al, 1981), AlFe_2O_4 (Ito et al, 1981), NiFe_2O_4 (Regazzoni y Matijevic, 1982); todas estas ferritas son de estequiometría variable.

Sugimoto y Matijevic (1980) demostraron que, bajo determinadas condiciones experimentales, la oxidación controlada de geles de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ produce partículas esféricas monodispersas de Fe_3O_4 . En condiciones similares se prepararon suspensiones de partículas esféricas monodispersas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, con $0 < x \leq 1$ y de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$, con $0 < x+y \leq 1$. (Tamura y Matijevic, 1982; Regazzoni y Matijevic, 1982, 1983).

Booy y Swaddle (1978) prepararon Fe_3O_4 a través de la descomposición hidrotérmica del complejo NTA-Fe(III) (nitrilotriacetato Fe (III)) en medios fuertemente alcalinos; en este caso, la descomposición del ligando orgánico proveyó el medio reductor necesario para la formación de Fe_3O_4 . Sapieszko y Matijevic (1980) describieron la síntesis de Fe_3O_4 a partir de la descomposición del complejo TEA-Fe(III) (trietanolamina Fe (III)) en presencia de N_2H_4 a 250°C y pH 12, y sugirieron que durante la formación de Fe_3O_4 , por esa vía, se forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como fase intermediaria. Estos autores mostraron que bajo las mismas condiciones experimentales (concentración del ligando y N_2H_4 , pH, y temperatura), las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se transforman en Fe_3O_4 . La transformación fue documentada por fotografías de microscopía electrónica de barrido, las que indican que la transformación procede a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación

(Sapieszko y Matijevic, 1980). Recientemente, este mecanismo fue claramente demostrado para la transformación de β -FeOOH en Fe_3O_4 a 100°C y en presencia de N_2H_4 (Blesa et al, 1983b); la velocidad del proceso está gobernada por la velocidad de reducción de los iones Fe(III) en equilibrio con β -FeOOH.

El empleo de N_2H_4 (método B, Sec. 2.2.2) para evitar la formación de oxohidróxidos férricos que generalmente acompañan a las partículas de Fe_3O_4 preparadas a través de la oxidación controlada de Fe(OH)_2 , será discutido en la Sec. 2.4.1.

Hanslik et al (1981) prepararon Fe_3O_4 a partir de la reacción de oxohidróxidos férricos, con Fe metálico en presencia de FeSO_4 . La velocidad de la reacción depende de la naturaleza del oxohidróxido, la concentración de Fe^{2+} , la presencia de aniones y la temperatura. Recientemente, Tamaura et al (1983) estudiaron la formación de Fe_3O_4 a partir de la reacción de γ -FeOOH con iones Fe^{2+} .

En la Sec. 2.4.2 se discutirá la reacción entre $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, precipitado in situ, y un exceso de iones Fe^{2+} para producir Fe_3O_4 (método C, Sec. 2.2.2).

Katsurai y Uda (1970) describieron la preparación de Fe_3O_4 a partir del calentamiento gradual de una solución de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ($\text{Fe(II)}:\text{Fe(III)} = 0.5$) que contenía $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ en un recipiente cerrado. Estos autores mostra-

ron que a 100°C precipita $\alpha\text{-FeOOH}$, que se transforma en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 150°C y se convierte en Fe_3O_4 cuando la temperatura sobrepasa los 170°C ; la transformación en Fe_3O_4 no fue completa y se determinó la presencia de carbonatos básicos de Fe(III) entre los sólidos formados.

Sidhu et al (1978) prepararon Fe_3O_4 agregando gota a gota una mezcla compuesta por KOH y KNO_3 sobre una solución de iones Fe^{2+} a 100°C , e interpretaron que, en este caso, la formación de Fe_3O_4 no procede a través de la precipitación de fases sólidas intermediarias. La posibilidad de la formación de Fe_3O_4 por precipitación directa a partir de soluciones de Fe^{2+} que están siendo oxidadas y alcalinizadas simultáneamente, también fue investigada en el presente estudio (método D, Sec. 2.2.2), y será discutida en la Sec. 2.4.3.

Debe aquí mencionarse que la mayoría de los sólidos obtenidos en los trabajos citados en esta sección, han sido exclusivamente caracterizados por difracción de rayos X. Como se recordará, en ambientes oxidantes las partículas de Fe_3O_4 pueden transformarse en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Sec. 2.1.4). Los diagramas de difracción de rayos X de Fe_3O_4 y de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son muy similares (Tabla 2.1), lo que hace que la identificación de estos óxidos por difracción de rayos X sea difícil y no exenta de la posibilidad de errores (Hagg, 1935; Davies y Evans, 1956). Ade-

TABLA 2.1

ESPACIADOS CORRESPONDIENTES A LOS PICOS PRINCIPALES DE LOS DIAGRAMAS
DE DIFRACCION DE RAYOS X DE MAGNETITA Y MAGHEMITA*

FeO ₃ ⁴			γ-Fe ₂ O ₃		
d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl
4.852	8	111	4.82	5	111
2.967	30	220	2.95	30	220
			2.78	19	221
2.532	100	311	2.52	100	311
2.0993	20	400	2.08	24	400
1.6158	30	511	1.61	33	511
1.4845	40	440	1.48	53	440

*De "Powder Diffraction File, Inorganic Phases", JCPDS, 1982.

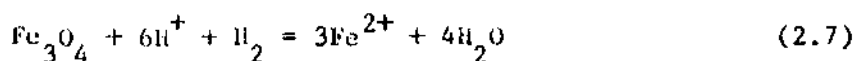
más, la existencia de toda una gama de composiciones intermedias (Kullerund et al, 1969) complica la interpretación de los diagramas de difracción. Blesa et al (1978) demostraron que esta complicación se elimina si los sólidos son también caracterizados por espectroscopía Moessbauer. En el presente trabajo, esta técnica fue utilizada para corroborar los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

2.1.6 LA ESTABILIDAD DE MAGNETITA EN AGUA

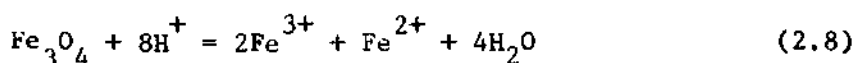
Antes de continuar, es necesario discutir ciertos aspectos relacionados con la estabilidad de Fe_3O_4 en suspensión acuosa.

Los dominios de estabilidad de Fe_3O_4 ya fueron presentados en las Figs. 2.2 y 2.3, pero es preferible plantear la discusión en términos de la solubilidad bajo determinadas condiciones. La información termodinámica relevante para el sistema Fe-O-H fue recopilada y críticamente analizada por Pourbaix et al (1981). Los datos elegidos por estos autores, que se presentan en la Tabla 2.2, fueron empleados para calcular las curvas que se muestran en las Figs. 2.4 y 2.5.

Al ser la solubilidad de Fe_3O_4 una función del potencial redox del sistema, ésta ha sido generalmente expresada a través del equilibrio,



y los valores experimentales de solubilidad publicados en la literatura fueron determinados bajo 1 atm de presión de hidrógeno (Sweeton y Baes, 1970; Tremaine et al, 1977); en esas condiciones, la fase sólida estable es Fe_3O_4 . Sin embargo, en este trabajo, y en muchos otros, interesa más conocer la solubilidad de Fe_3O_4 bajo atmósfera inerte, representada a través del equilibrio,



En la Fig. 2.4 se presenta la curva de solubilidad de Fe_3O_4 bajo atmósfera inerte, expresada como el logaritmo de la concentración de Fe(III), en función del pH para 25 y 300°C; los valores de la constante de este equilibrio, para 25, 100 y 300°C, están tabulados en la Tabla 2.2, que también incluye los valores de las constantes de los equilibrios de hidrólisis de Fe(III) y Fe(II) considerados (Ecs. 2.20-2.25). En esta figura se incluyen las curvas de solubilidad de $\alpha\text{-FeOOH}$ vs. pH para 25 y 300°C. La Fig. 2.4 indica claramente que, bajo atmósfera inerte, las suspensiones de Fe_3O_4 son termodinámicamente inestables; bajo atmósfera inerte, la fase Fe_3O_4 es también inestable frente a otros oxohidróxidos y óxidos férricos (ver Tabla 2.2), aunque esto depende de la naturaleza de la fase férrica (cf. Figs. 2.2 y 2.3). Así, las partículas de Fe_3O_4 deben disolverse y $\alpha\text{-FeOOH}$

TABLA 2.2

CONSTANTES DE EQUILIBRIOS DE INTERES

EQUILIBRIO	25°C	log K [*] 100°C	300°C
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}^+ + \text{H}_2 = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	(2.7)	-25.62	-11.46
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	(2.8)	2.42	-7.93
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = 2\alpha\text{-FeOOH} + \text{Fe}^{2+}$	(2.9)	9.57	5.28
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = 2\gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe}^{2+}$	(2.10)	3.57	1.27
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(2.11)	6.70	2.71
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(2.12)	5.78	2.77
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Fe}^{2+}$	(2.13)	0.52	-3.96
$\alpha\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(2.14)	-3.18	-6.60
$\gamma\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(2.15)	-0.55	-4.60
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(2.16)	0.95	-1.98

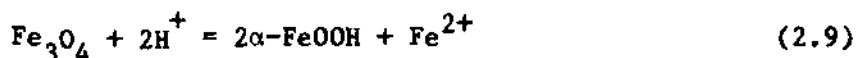
TABLA 2.2 (cont..)

CONSTANTES DE EQUILIBRIOS DE INTERES

EQUILIBRIO	25°C	$\log K^*$ 100°C	300°C
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(2.17)	-4.28	-10.62
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(2.18)	-3.36	-10.70
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(2.19)	9.77	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	(2.20)	-2.19	0.43
$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	(2.21)	-2.26	-0.65
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{FeO}_3^- + 2\text{H}^+$	(2.22)	-13.90	-12.64
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	(2.23)	-7.41	-4.93
$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + \text{H}^+$	(2.24)	-9.04	-6.00
$\text{Fe}(\text{OH})_2^0 = \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$	(2.25)	-8.18	-7.14

* Valores tomados de Pourbaix et al (1981); para I = 0.

precipitar hasta que se alcance el equilibrio,



La solubilidad termodinámica de Fe_3O_4 bajo atmósfera inerte debe entonces ser representada por el equilibrio 2.9, y debe ser expresada como la concentración de Fe(II) en equilibrio con Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$. La variación del logaritmo de la concentración de Fe(II) en equili-

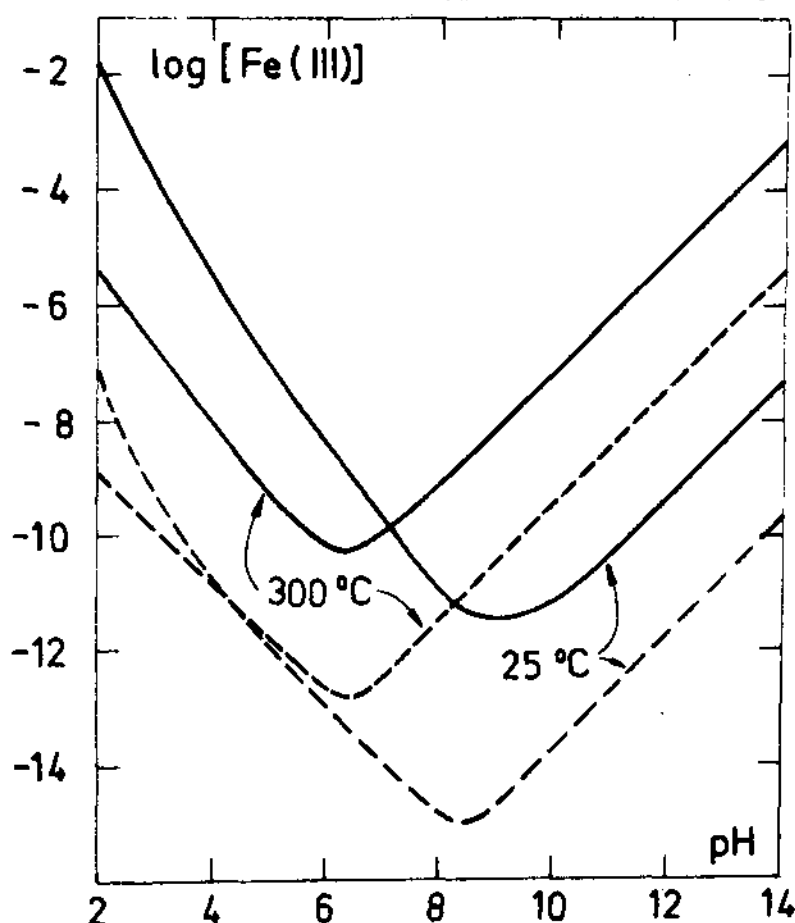


Fig. 2.4 Solubilidad, bajo atmósfera inerte, de Fe_3O_4 (líneas continuas) y de $\alpha\text{-FeOOH}$ (líneas de trazo) en función de pH.

brío con estas fases se muestra en la Fig. 2.5 como una función de pH y de la temperatura. La línea de trazos, muestra la curva de solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vs. pH (Ec. 2.19) para 25°C . La Fig. 2.5 muestra que, a 25°C y bajo atmósfera inerte, la solución en equilibrio con Fe_3O_4 y

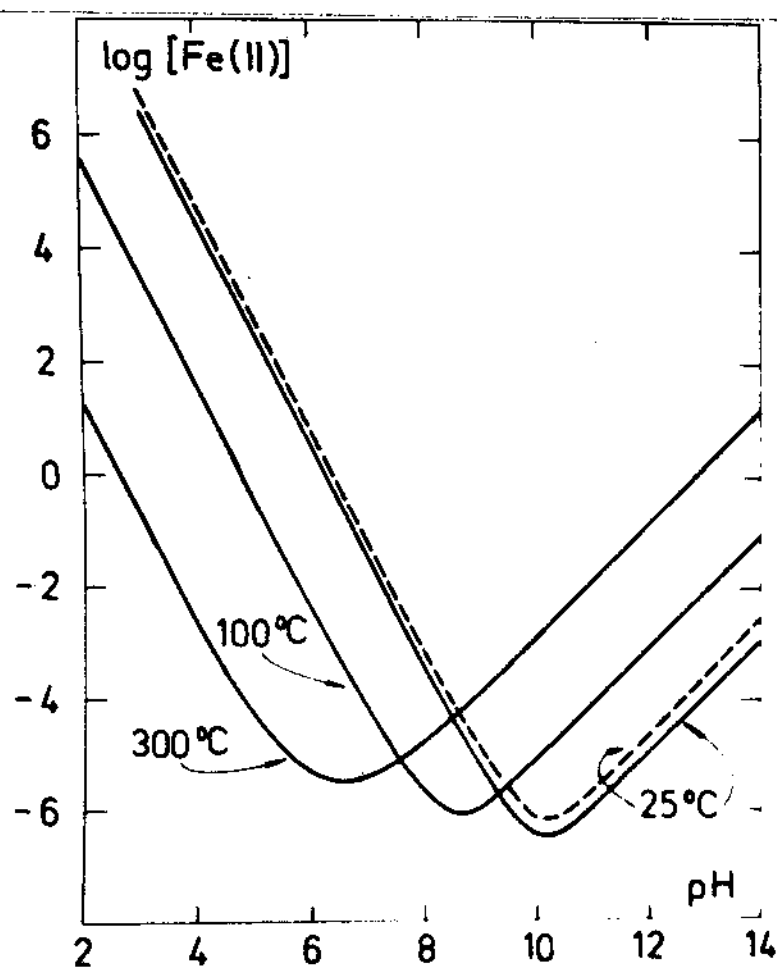


Fig. 2.5 Variación de la concentración de $\text{Fe}(\text{II})$ en la solución en equilibrio con Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$ (líneas continuas), y solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (líneas de trazo) en función de pH.

α -FeOOH no está saturada respecto a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, siendo esta fase termodinámicamente inestable.

A pesar de las predicciones termodinámicas, las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en medios acuosos bajo atmósfera inerte son estables, al menos, en términos temporales. Cuando una suspensión de Fe_3O_4 fue dejada envejecer por más de tres meses a temperatura ambiente y pH ~ 5 , no se detectó la aparición de α -FeOOH en esa suspensión; en esas condiciones la cantidad de α -FeOOH que debería haberse formado tendría que haber sido importante. La formación de α -FeOOH a partir de Fe_3O_4 para alcanzar el equilibrio representado por la Ec. 2.9 depende de la velocidad de disolución de Fe_3O_4 , y/o de la velocidad de nucleación de las partículas de α -FeOOH. La velocidad de disolución de óxidos metálicos para alcanzar el equilibrio de solubilidad, que depende de la cristalinidad del óxido, el valor de pH, el tamaño de las partículas y la temperatura, es muy baja (Langmuir, 1969), y debe esperarse que las partículas cristalinas de Fe_3O_4 no escapen a esta generalidad. Más aún, las partículas de Fe_3O_4 son estables en condiciones hidrotérmicas y bajo atmósfera oxidante, al menos por varias horas (Swaddle y Oltmann, 1980), y si las partículas son suspendidas en un medio que contiene KMnO_4 , sólo los iones $\text{Fe}(\text{II})$ de las capas superficiales son oxidados a $\text{Fe}(\text{III})$ (Allen et al,

1983); nótese que bajo estas condiciones Fe_3O_4 debería transformarse en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ver Sec. 2.1.4).

Debe mencionarse que, de acuerdo con la termodinámica, todo óxido y oxohidróxido férrico suspendido en agua debe transformarse en $\alpha\text{-FeOOH}$ (Pourbaix et al, 1981), pero estas transformaciones son extremadamente lentas en condiciones normales (temperatura ambiente y valores de pH comprendidos entre 3 y 12) (cf. Schwertmann y Taylor, 1972a, 1972b; Murphy et al, 1975; Atkinson et al, 1977).

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 MATERIALES

Con excepción de las sales $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ que fueron preparadas en el laboratorio, todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico. El agua empleada fue bidestilada en un aparato de cuarzo y filtrada a través de membranas de acetato de celulosa de 0.1 μm de tamaño de poro. La conductividad del agua fue siempre menor que 0.1 $\mu\text{S/cm}$. Todas las soluciones fueron filtradas.

Las soluciones de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ fueron preparadas disolviendo Fe metálico en HClO_4 diluido. Las soluciones ácidas de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ fueron guardadas bajo atmósfera inerte y en presencia de un exceso de Fe metálico; antes de ca-

da experimento, las soluciones fueron tituladas con $K_2Cr_2O_7$ 0.5 N, y el punto final determinado potenciométricamente. Las soluciones de $Fe(ClO_4)_3$ fueron preparadas oxidando soluciones de $Fe(ClO_4)_2$ con H_2O_2 en exceso de ácido.

Para mantener atmósfera inerte se empleó N_2 de gran pureza (cuatro bandas). Las trazas de O_2 que el gas pudiera contener fueron eliminadas pasando el gas a través de un frasco lavador con una solución de Cr^{2+} y de dos frascos lavadores con agua.

Para las medidas de pH se usó un potenciómetro Mettler DK 10, cuya lectura fue registrada en un graficador Mettler GA 13; en el método C (Sec. 2.2.2), el graficador fue acoplado a una bureta automática Mettler DV 11 para obtener el registro directo de la curva potencial vs. volumen de titulante. Los electrodos empleados, de vidrio (Orion 91-01) y de referencia (Orion 90-01), fueron calibrados a la temperatura de trabajo contra soluciones reguladoras patrones primarios; los valores de pH de la solución de biftalato de potasio (0.05 m) y de la mezcla de fosfato disódico (0.025 m) y fosfato monopotásico (0.025 m) fueron publicados por Bates (1964). Los electrodos también fueron calibrados contra HCl (0.1 m); para calcular el pH de esta solución, los valores de $p(a_H + \gamma_{Cl^-})$ y de γ_{Cl^-} publicados por Bates (1964) fueron

extrapolados a la temperatura de trabajo.

Todo el material de vidrio fue de borosilicato y lavado sólo con HCl concentrado y agua.

2.2.2 METODOS PREPARATIVOS

A.- Oxidación controlada en medio alcalino:

Sobre 300 cm³ de una solución fuertemente agitada que contenía 0.35 moles de NaOH y 0.05 moles de NaNO₃ se agregaron, con velocidad constante (2.8 cm³/min), 250 cm³ de una solución de FeSO₄·7H₂O 0.53 M. En esas condiciones se formó un gel de Fe(OH)₂·xH₂O que se dejó envejecer a temperatura ambiente (~25°C) durante distintos períodos.

B.- Oxidación controlada en medio alcalino en presencia de N₂H₄:

A 600 cm³ de agua en ebullición que contenían 5 cm³ de N₂H₄ al 15% se agregaron 0.13 moles de FeCl₂·4H₂O disueltos en 50 cm³ de agua. Luego, con agitación y calentamiento constantes, se vertieron 30 cm³ de NH₃ al 27% y 50 cm³ de NaNO₃ 2 M. Después de mantener el sistema a temperatura de ebullición durante 60 minutos, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

C.- Precipitación directa a partir de soluciones que contienen iones Fe²⁺ y Fe³⁺:

La cantidad adecuada (100 cm³) de una solución de

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ 6×10^{-2} M y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 3×10^{-2} M, de pH ~ 1 , fue colocada en una celda de titulación (Fig. 2.6), y calentada hasta alcanzar la temperatura de trabajo, que fue

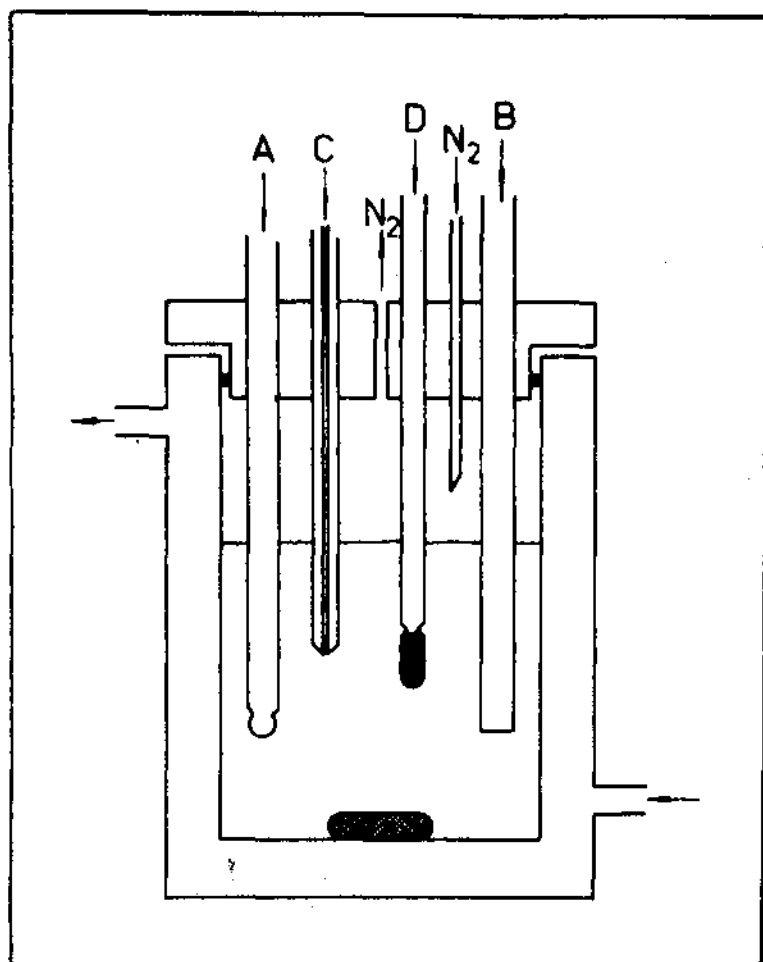


Fig. 2.6 Esquema de la celda de titulación empleada para la preparación de Fe_3O_4 a partir de soluciones que contienen Fe^{2+} y Fe^{3+} (método C); A) electrodo de vidrio; B) electrodo de referencia; C) tubo capilar para el agregado de base; D) termómetro.

80±0.2°C. Luego, se agregaron, con velocidad constante (0.7 cm³/min), ~ 25 cm³ de una solución 2 M de NaOH. En todo momento se mantuvo atmósfera inerte, y el sistema fue continua y vigorosamente agitado. La fuerza iónica del medio fue mantenida constante (I = 1.0 M) mediante el agregado de NaClO₄. Las variaciones de pH fueron registradas durante todo el experimento. Después del agregado de la base, el sistema fue dejado enfriar a temperatura ambiente.

D.- Oxidación controlada de soluciones que contienen (NH₂)₂CO:

En la celda cuyo esquema se muestra en la Fig. 2.7, se colocaron 300 cm³ de agua y se disolvieron, bajo corriente de N₂, 72 g de (NH₂)₂CO, 5 g de KNO₃ y 30 g de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O. La solución resultante fue acidulada con H₂SO₄ 0.1 M hasta alcanzar un valor de pH próximo a 3.5. Después de burbujear N₂ durante dos horas, la celda fue cerrada y sumergida en un baño termostatzado a la temperatura deseada. El sistema fue dejado envejecer durante períodos que variaron entre 3 y 16 horas. Los cambios del pH de la solución fueron registrados durante las dos primeras horas de cada experimento; pasado ese tiempo, la formación de la fase sólida produjo el bloqueo de la unión líquida falseando los valores de pH medidos.

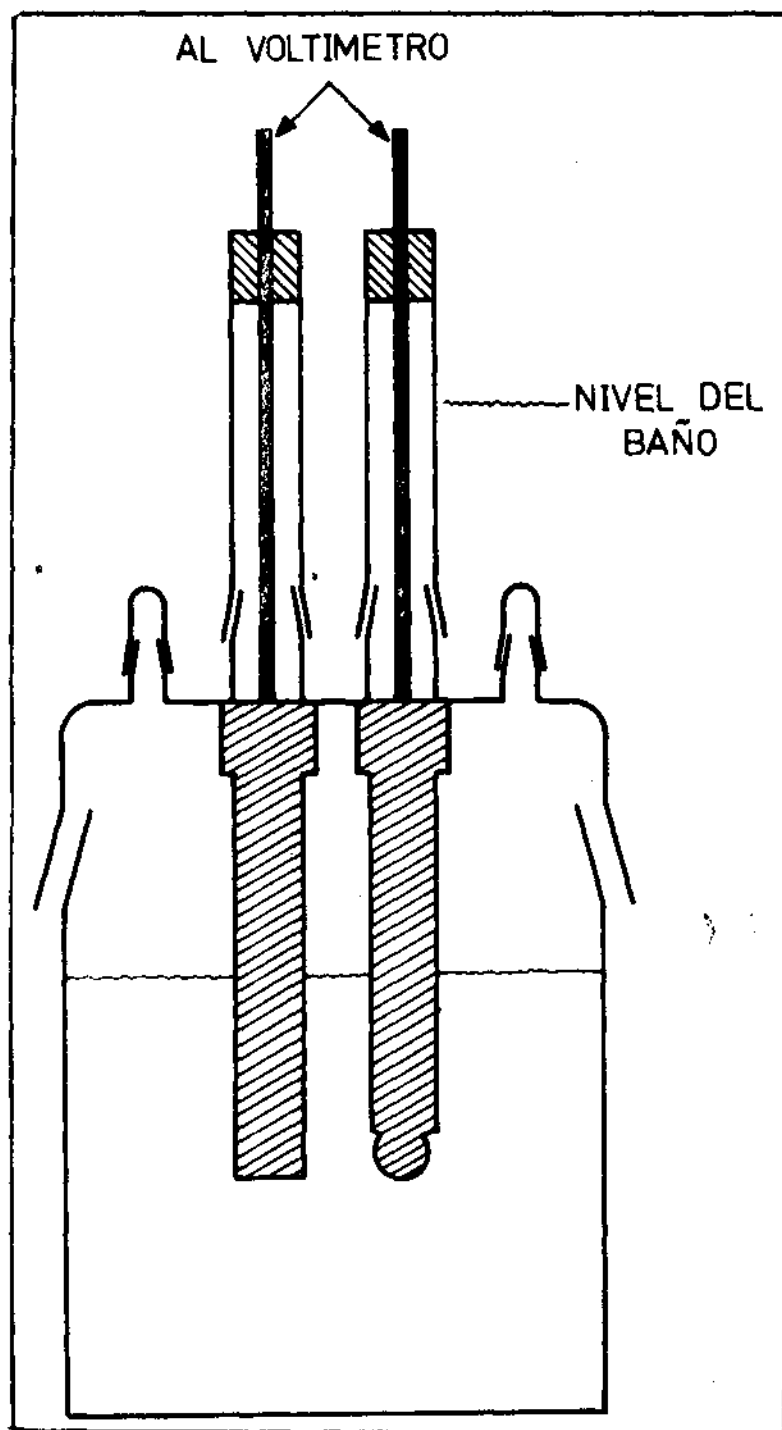


Fig. 2.7 Esquema de la celda empleada durante la preparación de Fe_3O_4 a través del método D.

2.2.3 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Las muestras obtenidas por los métodos anteriormente descriptos fueron lavadas repetidamente con agua hasta que el pH de la solución sobrenadante no cambió (± 0.2 unidades) en los últimos diez lavados; los sólidos fueron separados por decantación. No se detectó la presencia de aniones en el líquido sobrenadante del lavado final (ensayos de BaCl_2 y de AgNO_3).

Después del lavado, los óxidos fueron filtrados a través de membranas de acetato de celulosa de $0.45 \mu\text{m}$ de diámetro de poro y secados en estufa de vacío ($\sim 30 \text{ mm}$ de Hg) a 70°C durante 12 horas. Este tratamiento no produjo transformaciones de fase, como se determinó comparando los diagramas de difracción de rayos X y espectros Moessbauer de las muestras así tratadas y de aquellas secadas en desecador.

Este tratamiento fue, además, elegido de modo de no alterar el grado de hidratación superficial de las partículas (cf. Maroto y Griot, 1970a, 1970b).

2.2.4 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía Moessbauer, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, y mediciones de adsorción de N_2 a 77 K.

Los diagramas de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Philips, y se empleó la radiación K_{α} de Fe filtrada a través de Mn.

Los espectros Moessbauer fueron medidos en geometría de transmisión y en el modo de aceleración constante con un espectrómetro Elron y un contador proporcional de Ar/CO_2 Reuter-Stokes RSG-61-M2. La fuente, ^{57}Co , fue montada sobre una matriz de Pd. Las muestras fueron encapsuladas entre discos de acrílico. Los espectros fueron registrados en un analizador multicanal operado pre-fijando el tiempo de conteo.

Las fotografías de microscopía electrónica de transmisión y de barrido fueron obtenidas con equipos Philips M-300 y Jeol JSM-2S SII, respectivamente. Los especímenes fueron preparados dejando evaporar gotas de suspensiones acuosas depositadas en grillas de Cu de malla 400 recubiertas por membranas de colodión (microscopía electrónica de transmisión), o sobre tacos de bronce (microscopía electrónica de barrido); una vez realizada la siembra sobre los tacos de bronce, las muestras fueron metalizadas.

El área superficial específica de las muestras fue determinada a partir de las isothermas de adsorción de N_2 (a $-196^{\circ}C$) medidas en un equipo Perkin Elmer Sorptometer 212D. Los datos fueron analizados según el método B.E.T.

(Brunauer et al, 1938) tomando $16.2 \text{ \AA}^2$ como el área ocupada por una molécula de N_2 (Emmett y Brunauer, 1937).

2.3 RESULTADOS

2.3.1 OXIDACION CONTROLADA EN MEDIO ALCALINO

El agregado de una solución de FeSO_4 sobre una mezcla de NaOH y NaNO_3 da lugar a la precipitación de un gel verdoso de " $\text{Fe}(\text{OH})_2$ "; en ausencia de agentes oxidantes éste debe ser blanco. La coloración del precipitado cambió gradualmente durante el envejecimiento; pasando por verde intenso y verde oscuro, alcanzó una coloración negra homogénea al cabo de ~ 12 días. Simultáneamente, durante las primeras 24 horas del envejecimiento, apareció un precipitado de color marrón amarillento, característico de las partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ (ver Tabla 2.3), que se depositó sobre el gel ferroso. Idénticos resultados fueron obtenidos cuando el gel fue dejado envejecer bajo atmósfera inerte (preparación M-16).

Dado que las partículas negras de Fe_3O_4 decantan mucho más rápidamente que las partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$, la mayor parte de estas últimas fue removida en los líquidos de lavado. Sólo la fracción correspondiente a Fe_3O_4 , el precipitado negro, fue caracterizada.

La composición de las muestras preparadas a través

TABLA 2.3

CARACTERISTICAS DE LOS SOLIDOS PREPARADOS POR OXIDACION

CONTROLADA EN MEDIO ALCALINO

MUESTRA	TIEMPO (días)	COMPONENTES ^a PRINCIPAL	IMPUREZAS	AREA (m ² /g)	TAMAÑO ^b (μm)	MORFOLOGIA ^c
M-10	16	Fe ₃ O ₄ , α-FeOOH			~ 0.80	cubos polidisper. y part. acicular.
M-11	16	Fe ₃ O ₄	α-FeOOH			
M-12	30	Fe ₃ O ₄	α-FeOOH y α-Fe ₂ O ₃	35.1		
M-15	16	Fe ₃ O ₄		11.5	~ 0.25	cubos polidisper.
M-16	16	Fe ₃ O ₄	α-FeOOH	25.7		

^a A partir de diagramas de difracción de rayos X.^b Los valores corresponden a las aristas de los cubos.^c Partículas del componente principal.

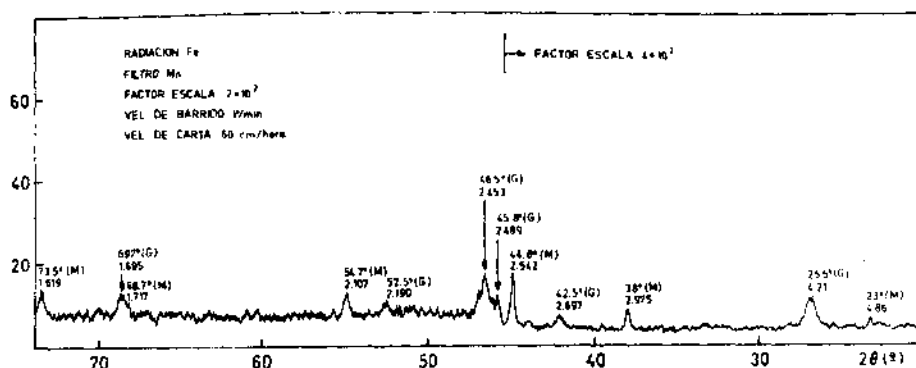


Fig. 2.8 Diagrama de difracción de rayos X de una muestra de sólido (preparación M-10) sintetizada a través del método A.

de este método (método A, Sec. 2.2.2) fue sólo caracterizada por difracción de rayos X. La Fig. 2.8 muestra el diagrama correspondiente a la muestra M-10; en esta figura se muestran, junto a cada pico, los valores del ángulo 2θ y de la distancia de espaciado entre planos, y se indica a qué fase cristalina corresponde.

Los resultados y las características de los sólidos preparados por este método se resumen en la Tabla 2.3. Esta indica que el componente principal de las muestras es, en general, Fe_3O_4 , y que este óxido está siempre acompañado por $\alpha\text{-FeOOH}$, con excepción de la muestra M-15; en el caso de la preparación M-12 también se observó la precipitación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En la Fig. 2.9 se muestran las fotografías de microscopía electrónica de transmisión (Fig. 2.9A) y de

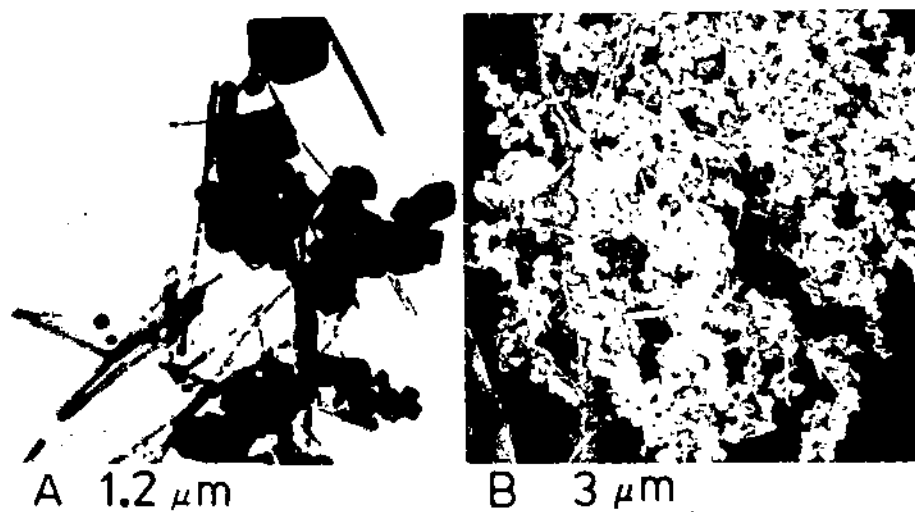


Fig. 2.9 Fotografías de microscopía electrónica de transmisión (A) y de barrido (B) de las partículas sólidas preparadas por la oxidación controlada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en medio alcalino a 25°C (preparación M-15).

barrido (Fig. 2.9B) para la muestra M-15. Las partículas de hábito cúbico son partículas de Fe_3O_4 , mientras que las partículas aciculares lo son de $\alpha\text{-FeOOH}$. Debe hacerse notar que este último óxido no fue detectado por difracción de rayos X. Este debe representar menos del 5% de la masa total de la muestra (M-15), pero su contribución al área específica es importante, como lo indican los resultados presentados en la Tabla 2.3; compárese, también, con los valores de área específica listados en

la Tabla 2.4 (el área específica es inversamente proporcional al tamaño de las partículas).

2.3.2 OXIDACION CONTROLADA EN MEDIO ALCALINO EN PRESENCIA

DE N_2H_4

El agregado de $NaNO_3$ sobre una suspensión blanquecina de " $Fe(OH)_2$ " a $100^\circ C$ dio lugar a la formación rápida de un precipitado negro de Fe_3O_4 . La Fig. 2.10 que muestra el diagrama de difracción de rayos X de la preparación M-29, indica claramente que el método B (Sec. 2.2.2) produce Fe_3O_4 libre de impurezas. Esto fue corroborado por espectroscopía Moessbauer. La Fig. 2.11 presenta el espectro Moessbauer de la misma muestra, que corresponde a Fe_3O_4 (cf. Blesa et al, 1978).

Todas las muestras están compuestas por partículas cúbicas (Fig. 2.12) cuyo tamaño promedio es aceptable-

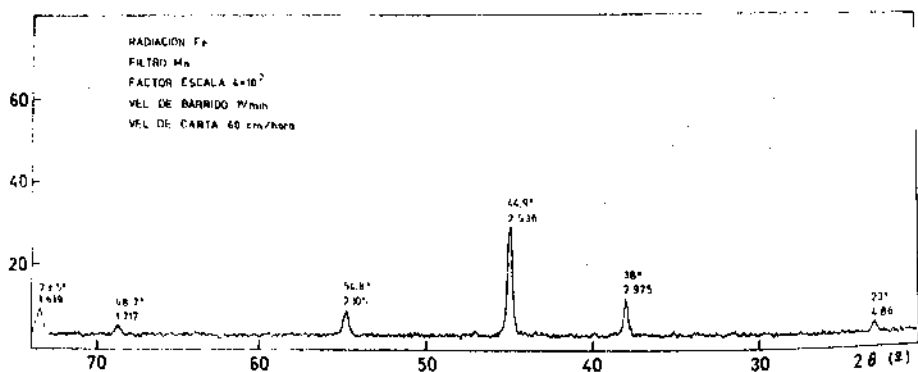


Fig. 2.10 Diagrama de difracción de rayos X de una muestra de Fe_3O_4 (preparación M-29) sintetizada a través del método B.

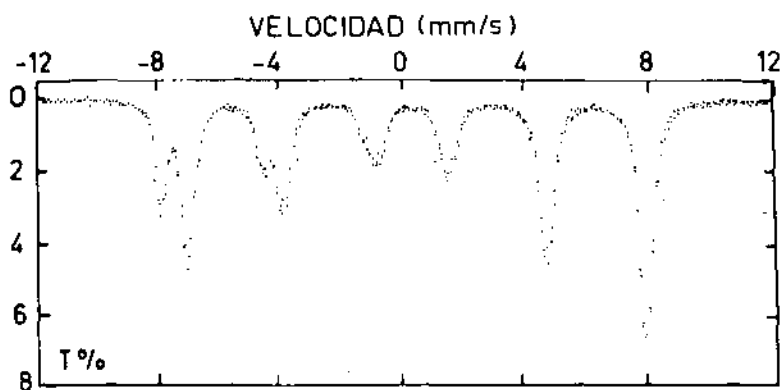


Fig. 2.11 Espectro Moessbauer de la muestra de Fe_3O_4 M-29.

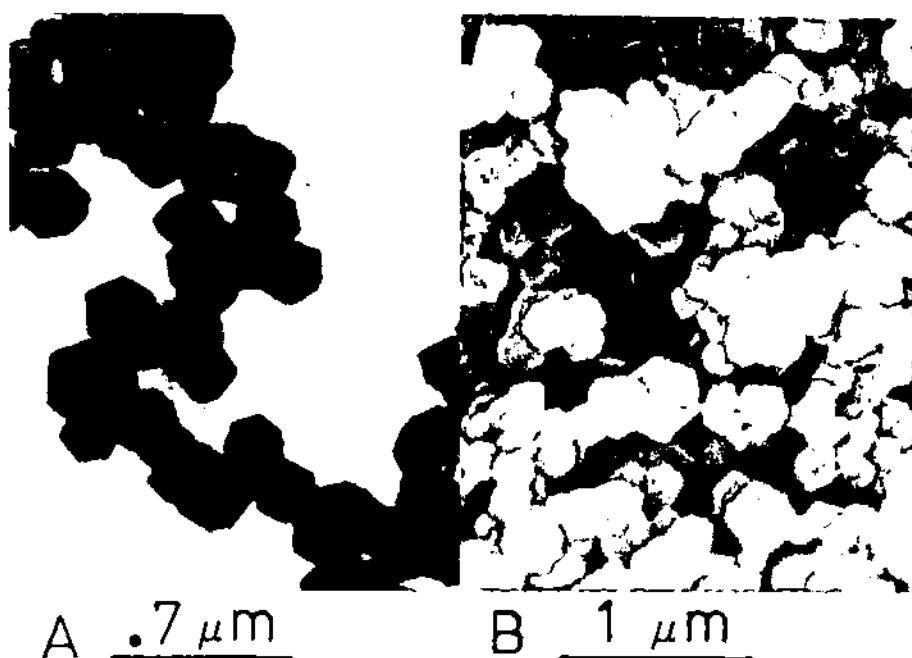


Fig. 2.12 Fotografías de microscopía electrónica de transmisión (A) y de barrido (B) de las partículas de Fe_3O_4 preparadas a través del método B (preparación M-29).

mente reproducible (Tabla 2.4).

Los valores del área específica de las muestras están listados en la Tabla 2.4, donde se resumen las características de los sólidos obtenidos a través de este método.

TABLA 2.4
CARACTERISTICAS DE LOS SOLIDOS PREPARADOS POR OXIDACION
CONTROLADA EN MEDIO ALCALINO EN PRESENCIA DE N_2H_4

MUESTRA	COMPONENTES	AREA (m^2/g)	TAMAÑO (μm)	MORFOLOGIA
M-18	Fe_3O_4	5.44	0.13	cubos
M-29	Fe_3O_4	5.00	0.15	cubos
M-30	Fe_3O_4	6.90		

2.3.3 PRECIPITACION A PARTIR DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN IONES Fe^{2+} y Fe^{3+}

La Fig. 2.13 muestra la variación del pH de una solución de Fe^{2+} 6×10^{-2} M y Fe^{3+} 3×10^{-2} M cuando ésta es alcalinizada por el agregado continuo de NaOH 2 M a $80^\circ C$. En esta figura se pueden apreciar tres zonas bastante bien definidas. En la primera, se observa un plateau poco definido que está comprendido entre los valores de pH 1.6 y 1.9, cuyo punto de mínima pendiente corresponde a pH = 1.69. En esta región se observó la apa-

rición de un precipitado cuasigelatinoso de color marrón oscuro de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Luego, la figura muestra que el pH de la solución aumentó abruptamente hasta alcanzar un

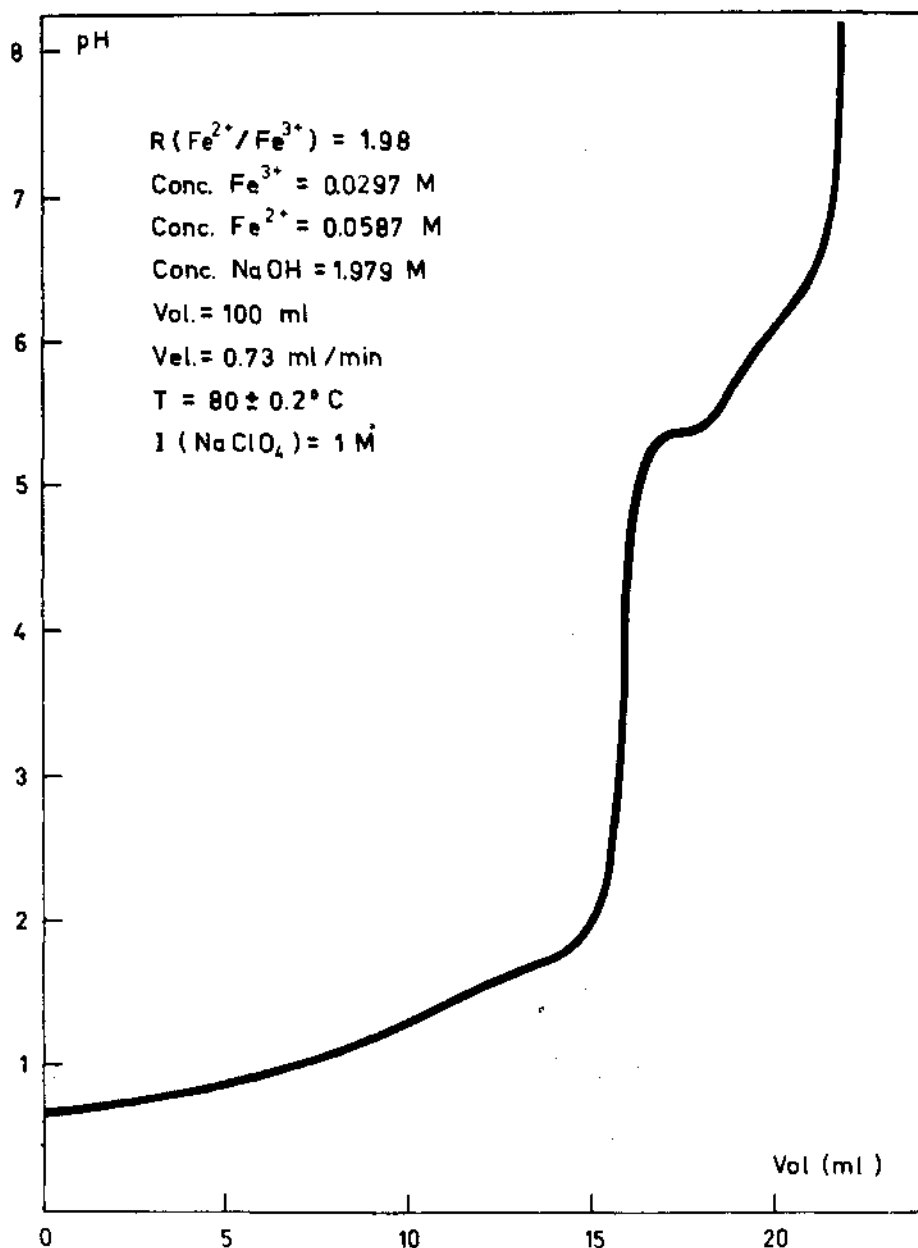


Fig. 2.13 Curva de titulación de un solución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} (método C).

segundo y bien definido plateau ($\text{pH} = 5.38$). A este valor de pH , el precipitado se transformó rápidamente en un sólido de color negro. La última parte de la curva de titulación presenta una región cuyo punto de mínima pendiente está a $\text{pH} \sim 6.2$, y un marcado aumento del pH ; esta región debe corresponder a la hidrólisis del exceso de iones ferroso.

El sólido obtenido fue Fe_3O_4 como lo indican el diagrama de difracción de rayos X y el espectro Moessbauer de la muestra.

La Fig. 2.14 muestra una fotografía de microscopía electrónica de barrido, e indica que las partículas de

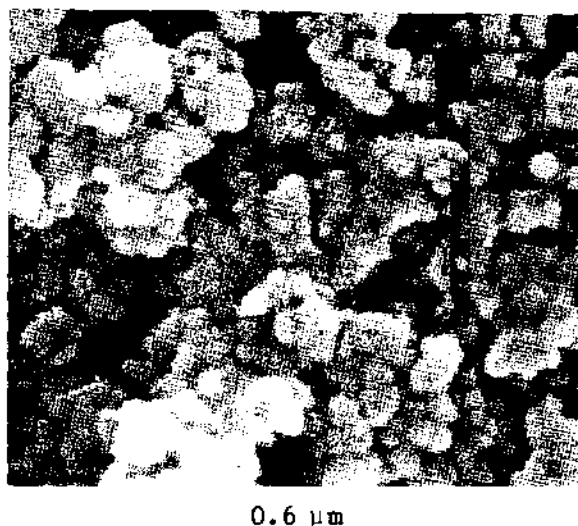
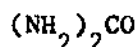


Fig. 2.14 Fotografía de microscopía electrónica de barrido de las partículas de Fe_3O_4 precipitadas a partir de una solución de Fe^{2+} y Fe^{3+} a 80°C (método C).

Fe_3O_4 preparadas por este método son de tamaño promedio menor que 50 nm.

2.3.4 OXIDACION CONTROLADA DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN



El envejecimiento durante 16 horas a 96°C de una solución compuesta por iones Fe^{2+} , NO_3^- y por $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, dio lugar a la formación de partículas de Fe_3O_4 . Los resultados de la caracterización de las muestras se presentan en la Tabla 2.5; en ésta se incluyen las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos.

El pH del medio aumentó gradualmente durante los

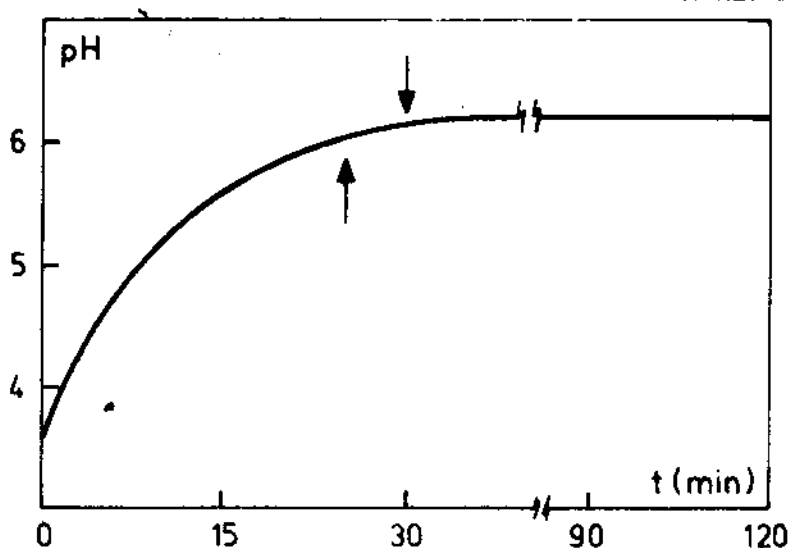


Fig. 2.15 Variación de pH durante las primeras dos horas del envejecimiento a 85°C de una solución de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ (método D).

primeros minutos del envejecimiento, y alcanzó un valor en el que se mantuvo constante hasta el final del registro. La Fig. 2.15 muestra los cambios de pH en función del tiempo para el sistema envejecido a 85°C (preparación M-24). Esta figura indica que el valor de pH del plateau (6.20) fue alcanzado en ~30 minutos. La forma de la curva pH vs. tiempo para los experimentos realizados a 96°C es similar a la mostrada en la Fig. 2.15, pero en estos casos el valor de pH que corresponde al plateau es 5.80.

Durante la formación de Fe_3O_4 se observó una turbidez marrón amarillenta que, probablemente, haya estado relacionada con la precipitación de partículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, tal vez $\alpha\text{-FeOOH}$ o $\gamma\text{-FeOOH}$ (Sec. 2.1.4); lamentablemente, este precipitado no pudo ser caracterizado dada la poca cantidad de materia disponible. Esta turbidez aumentó hasta que se observó la rápida aparición de un precipitado negro que decantó lentamente. Las flechas en la Fig. 2.15 indican la ubicación en el tiempo de estas observaciones; debe aclararse que esta ubicación es sólo aproximada, ya que a pesar de que la precipitación de fases sólidas está acompañada por turbidez y cambios de coloración, estos cambios deben ser puestos de manifiesto mediante el empleo de métodos instrumentales. Idénticos cambios fueron observados durante la for-

TABLA 2.5

CARACTERISTICAS DE LOS SOLIDOS PREPARADOS POR OXIDACION

CONTROLADA DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (horas)	COMPONENTES	MORFOLOGIA
M-24	85	3	Fe_3O_4	partículas primarias y agregados
M-25	96	16	Fe_3O_4	cubos y maclas
M-26	96	13	Fe_3O_4	maclas

mación de Fe_3O_4 a 96°C . En estos casos, después de ~ 4 horas de envejecimiento, se observó que, sobre el precipitado negro, se depositó un precipitado blanco de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que rápidamente se transformó en Fe_3O_4 .

Los cambios morfológicos que acompañan al crecimiento de las partículas son ilustrados en la Fig. 2.16 que muestra una serie de fotografías de microscopía electrónica. La Fig. 2.16A muestra que las partículas primarias o núcleos de Fe_3O_4 , de $\sim 4-6$ nm, forman grandes agregados, que luego se transforman en maclas bien definidas (Fig. 2.16B) y en partículas de hábito predominantemente cúbico (Fig. 2.16C).

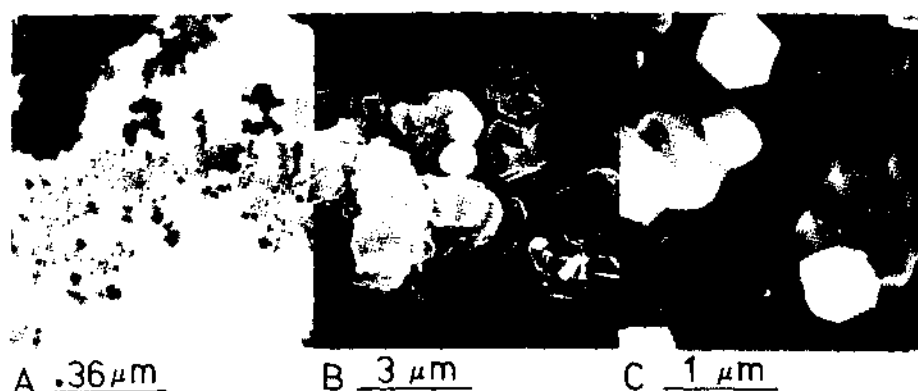


Fig. 2.16 Cambios morfológicos durante la formación de Fe_3O_4 a partir del envejecimiento de soluciones de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 y $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (método D): A) tiempo: 3 horas; $t = 85^\circ\text{C}$; B) tiempo: 13 horas; $t = 96^\circ\text{C}$; C) tiempo: 16 horas; $t = 96^\circ\text{C}$.

2.4 DISCUSION

2.4.1 FORMACION DE MAGNETITA A PARTIR DE GELES DE

HIDROXIDO FERROSO

Los métodos de síntesis A y B (Sec. 2.2.2) producen Fe_3O_4 a través de la oxidación de la fase sólida intermedaria $\text{Fe}(\text{OH})_2$. La principal característica de este compuesto metaestable es su gran afinidad por oxígeno y otros agentes oxidantes. Cuando está adecuadamente protegido del aire, el gel ferroso es blanco, pero en presencia de muy pequeñas cantidades de agentes oxidantes cambia rápidamente a verde, transformándose en las fases conocidas como "green rusts I y II" (Feitknecht, 1959; Bernal et al, 1959; Misawa et al 1973a, 1973b)

La oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ para dar Fe_3O_4 debe ser cuidadosamente controlada y no es sorprendente que, por lo general, el producto de la oxidación sea una mezcla compuesta por partículas de Fe_3O_4 y de oxohidróxidos y óxidos férricos, principalmente $\alpha\text{-FeOOH}$ (cf. Sec. 2.1.4). Las condiciones experimentales adecuadas para la preparación de Fe_3O_4 a partir de la oxidación con aire de suspensiones de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitado in situ, fueron establecidas por Kiyama (1974). Pese a que los experimentos realizados por este autor difieren de los descritos en la Sec. 2.2.2 (método A), los resultados de la compo-

sición de las muestras (Tabla 2.3) concuerdan con los publicados por Kiyama (1974). La formación de mezclas de Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$, a partir de la oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con oxígeno molecular, también fue informada por Tamaura et al (1981). Sugimoto y Matijevic (1980), publicaron idénticos resultados, usando, en cambio, nitrato como agente oxidante. Esto indica que el mecanismo general de formación de Fe_3O_4 y de mezclas de Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$, debe ser independiente del agente oxidante empleado en la síntesis.

Sugimoto y Matijevic (1980) mostraron que la nucleación de Fe_3O_4 a 90°C tiene lugar sobre (o en) la superficie de las partículas de "green rust" formadas por la rápida oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en presencia de iones NO_3^- . Esto parece sugerir que la nucleación procede a través de la oxidación superficial de las partículas de "green rust" por un mecanismo de transformaciones topotácticas (cf. Sec. 2.1.4). Sin embargo, debido a las diferentes morfologías de los sólidos, Fe_3O_4 y "green rust", Kiyama (1974) sugirió que la transformación de "green rust" en Fe_3O_4 debe ocurrir a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación. Lamentablemente, no existe información experimental suficiente que permita distinguir entre estos mecanismos, y aunque los resultados presentados en la Secs. 2.3.3 y 2.3.4 indican que a temperatu-

ras mayores de 80°C es altamente probable que la formación de Fe_3O_4 a partir de la oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ocurra a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación (Secs. 2.4.2 y 2.4.3), ninguno de estos mecanismos puede ser descartado. Debe, además, hacerse notar que Mijalchik et al (1982) observaron que la nucleación de las partículas de Fe_3O_4 formadas por la reducción de $\beta\text{-FeOOH}$ en presencia de N_2H_4 tiene lugar sobre la superficie de las partículas de $\beta\text{-FeOOH}$, y que este proceso ocurre a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación (Blesa et al, 1983b).

Mientras que existen dudas acerca del mecanismo de nucleación de las partículas de Fe_3O_4 que se forman a través de la oxidación controlada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, está claramente establecido que la nucleación de las partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ procede a través de un mecanismo de nucleación homogénea (ver refs. citadas en la Sec. 2.1.3), y que ésta tiene lugar en la solución en "equilibrio" con el gel.

La información termodinámica (Figs. 2.4 y 2.5) indica que la oxidación de una pequeña fracción de las especies $\text{Fe}(\text{II})$ solubles, en equilibrio con $\text{Fe}(\text{OH})_2$, sobresa-tura la solución respecto a Fe_3O_4 . Si se acepta que la formación de Fe_3O_4 procede a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación, la formación de Fe_3O_4 es-

tará controlada por los procesos de nucleación de Fe_3O_4 y de oxidación de las especies Fe(II) solubles. Si la etapa de nucleación es más rápida que la oxidación, precipitará Fe_3O_4 . Por el contrario, si la nucleación de Fe_3O_4 es más lenta que la reacción entre el Fe(II) soluble y el agente oxidante, precipitará $\alpha\text{-FeOOH}$, ya que la solución estará sobresaturada, en términos cinéticos, respecto de esta fase (cf. Fig. 2.4); la nucleación y el crecimiento de $\alpha\text{-FeOOH}$ son procesos muy rápidos (Sec. 2.1.3) y aunque debería precipitar Fe_3O_4 (Fig. 2.5), precipita $\alpha\text{-FeOOH}$. Debe hacerse notar que la solubilidad de Fe(OH)_2 no tiene que ser necesariamente igual a la solubilidad de las partículas de "green rust", en realidad debe esperarse que estas partículas sean menos solubles que Fe(OH)_2 . Aunque la solución en equilibrio con "green rust" contiene especies Fe(III) , debe esperarse que las ideas aquí expresadas sean válidas. Nótese, también, que en la discusión anterior se supuso que la disolución del gel ferroso, sea éste Fe(OH)_2 o "green rust", para alcanzar su equilibrio de solubilidad no es la etapa limitante de la formación de los óxidos; este supuesto está avalado por los resultados experimentales de intercambio de ^{59}Fe publicados por Sugimoto y Matijevic (1980).

Los resultados experimentales (Sec. 2.3.1) indican

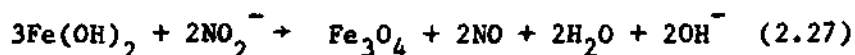
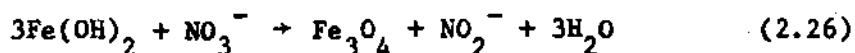
que la velocidad de formación de α -FeOOH es inicialmente mayor que la velocidad de formación de Fe_3O_4 . Estos pueden ser interpretados en base a dos supuestos: i) la velocidad de oxidación de las especies Fe(II) solubles se mantiene constante durante el envejecimiento o ii) la velocidad de oxidación de las especies Fe(II) solubles disminuye durante el envejecimiento. En el primer caso, la nucleación de Fe_3O_4 tendría necesariamente lugar a través de la oxidación superficial de las partículas de "green rust" por un mecanismo de transformaciones topotácticas. En el segundo, la formación de Fe_3O_4 ocurriría a través de un mecanismo de disolución y reprecipitación.

El hecho de que, dependiendo de las condiciones experimentales, la oxidación de Fe(OH)_2 produzca Fe_3O_4 , o α -FeOOH, o mezclas de estos óxidos (Kiyama, 1974; Sugimoto y Matijevic, 1980; Tamaura et al, 1981), indica que, independientemente de los mecanismos involucrados, la composición del producto final depende de la velocidad con que los procesos de formación de Fe_3O_4 y α -FeOOH tienen lugar.

Debe mencionarse que, a pesar de que la reacción de Fe(OH)_2 con iones NO_3^- constituye un método de síntesis de Fe_3O_4 muy conocido, no está claro cuál es el rol que la concentración de iones NO_3^- desempeña durante la oxidación. Sugimoto y Matijevic (1980) observaron que la

velocidad de formación de Fe_3O_4 disminuyó cuando la concentración de iones NO_3^- fue menor que 0.1 M, pero puntualizaron que, por arriba de ese valor, el aumento de la concentración de NO_3^- no afectó a la velocidad de la reacción. Por otra parte, Sidhu et al (1978) encontraron que la relación $\text{Fe(II)}:\text{Fe(III)}$, =0.48, en las partículas de Fe_3O_4 por ellos preparadas fue independiente de la concentración de iones NO_3^- .

La formación de Fe_3O_4 a partir de la oxidación de Fe(OH)_2 en presencia de iones NO_3^- puede ser representada por las siguientes ecuaciones:



También se ha sugerido que la reducción de NO_3^- puede proseguir hasta el estado de oxidación -3 del nitrógeno (Sugimoto y Matijevic, 1980). En el presente trabajo, al igual que en los estudios de Sidhu et al (1978) y de Sugimoto y Matijevic (1980), la cantidad de iones NO_3^- en el medio fue más que la necesaria para producir Fe_3O_4 a través de la reacción 2.26, y si la reducción del ion NO_3^- prosigue hasta NO, la cantidad del agente oxidante fue suficiente para oxidar todo el Fe(II). El hecho de que se haya obtenido una mezcla compuesta por Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$, indica que una vez formados los núcleos (y/o las partículas primarias) de Fe_3O_4 , éstos no pueden ser pos-

teriormente oxidados por el exceso de iones NO_3^- y NO_2^- presente en la solución. Esto es una indicación más de la pasividad de las partículas de Fe_3O_4 (cf. Allen et al, 1983; Swaddle y Oltmann, 1980).

La poca reproducibilidad del tamaño de las partículas de Fe_3O_4 preparadas por el método A (Tabla 2.3) impide hacer comparaciones directas con los resultados publicados por otros autores. Las partículas cúbicas (Fig. 2.9) son características de Fe_3O_4 .

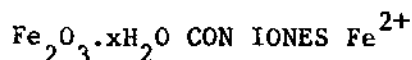
El hecho de que el método A (y métodos similares) produzca una mezcla compuesta por Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$ es una complicación si se busca sintetizar sistemas puros; a pesar de que existen métodos magnéticos que permiten separar estos óxidos, tal separación no puede ser completamente garantizada (Liberman, 1980). La impurificación de muestras de Fe_3O_4 con $\alpha\text{-FeOOH}$ trae aparejado un aumento del área específica de las muestras (Tabla 2.3). Así, las propiedades superficiales de las muestras preparadas por el método A estarán en gran parte controladas por las propiedades superficiales de $\alpha\text{-FeOOH}$, aunque este óxido represente menos del 5% de la masa total de la muestra.

Uno de los objetivos de este trabajo fue establecer una vía de síntesis de Fe_3O_4 libre de impurezas. Para ello se intentó el procedimiento descrito como método B

(Sec. 2.2.2). En este caso, se empleó $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ porque el gel ferroso precipitado a partir de soluciones de esta sal presenta más resistencia a la oxidación (Blesa et al, 1978), la temperatura, que fue $\sim 100^\circ\text{C}$ (temperatura de ebullición), fue elegida porque la velocidad de la reacción de formación de Fe_3O_4 a partir de la oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aumenta con la temperatura (Kiyama, 1974; Sugimoto y Matijevic, 1980), y se empleó N_2H_4 porque su presencia debe prevenir la eventual precipitación de óxidos (Ellis, 1955) y oxohidróxidos (Mijalchik et al, 1982; Blesa et al, 1983b) férricos.

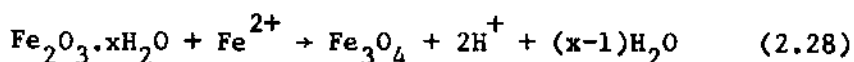
Los resultados presentados en la Sec. 2.3.2 demuestran que el método B es una vía eficaz de síntesis de Fe_3O_4 libre de óxidos y oxohidróxidos férricos. El tamaño y la uniformidad de las partículas cúbicas (Fig. 2.12) están en buena concordancia con las observaciones de otros autores (Sugimoto y Matijevic, 1980; Sidhu et al, 1978; Kiyama, 1974).

2.4.2 FORMACION DE MAGNETITA POR LA REACCION DE



La síntesis de Fe_3O_4 a través del método C (Sec. 2.2.2) involucra a la reacción entre la fase intermedia $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (polímeros y/o núcleos y/o partículas primarias) y un exceso de iones Fe^{2+} . La formación de

Fe_3O_4 puede ser representada por la ecuación:



Los rasgos generales de la formación de Fe_3O_4 a 80°C partir de una solución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} sobre la que se agrega continuamente NaOH , pueden ser comprendidos de la inspección a la Fig. 2.13. En la primera parte de la curva de titulación, tiene lugar la hidrólisis de los iones Fe^{3+} y precipita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El valor de pH que corresponde al punto de mínima pendiente de esta porción de la curva, 1.69, está en razonable acuerdo con el publicado por Dousma y de Bruyn (1976) para la titulación homogénea de Fe^{3+} . Las diferencias deben ser atribuidas a las distintas composiciones químicas de los sistemas, y/o a las diferencias en el procedimiento de agregado de álcali. Si bien estas diferencias pueden llegar a ser importantes, la posición del primer plateau no altera la interpretación de los resultados experimentales.

La Fig. 2.13 muestra que cuando todo el Fe(III) ha sido precipitado, el pH de la solución aumenta abruptamente hasta alcanzar un segundo y bien definido plateau (pH = 5.38). A este valor de pH se forma Fe_3O_4 . La Ec. 2.28 indica que, cuando el precipitado de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ presente en el sistema aquí estudiado se transforma cuantitativamente en Fe_3O_4 , deben liberarse 3 mmoles de

protones, en excelente acuerdo con los resultados experimentales. De la extensión de este plateau resulta que el 25% de los iones Fe^{2+} presentes en la solución ha sido neutralizado (por cada mol de Fe^{2+} se consumen dos moles de NaOH), con lo que se tiene que la relación Fe^{2+} hasta aquí neutralizado a Fe^{3+} neutralizado es 0.50, que es el valor estequiométrico de Fe(II):Fe(III) en Fe_3O_4 .

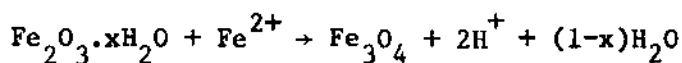
La información termodinámica (Pourbaix et al, 1981) indica que, a 80°C y $\text{pH} = 5.38$, la solución no está saturada respecto a Fe(OH)_2 y, consecuentemente, una vez que todo el precipitado de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se convierte en Fe_3O_4 , el pH de la solución aumenta (Fig. 2.13).

El valor de ΔG° del proceso representado por la Ec. 2.28 depende de la naturaleza del óxido férrico que reaccione con los iones Fe^{2+} (Tabla 2.2; Ecs. 2.9-2.13). Los valores de ΔG° disponibles para 80°C , que se presentan en la Tabla 2.6, y la Ec. 2.29 indican que a $\text{pH} = 5.38$ el sistema está sobresaturado respecto a Fe_3O_4 cualquiera sea, con excepción de $\alpha\text{-FeOOH}$, el sólido que reaccione con Fe^{2+} , y que éste debe convertirse cuantitativamente en Fe_3O_4 ; la Ec. 2.29 es válida para $\text{pH} < 7$.

$$\Delta G = \Delta G^\circ - 1.616 \log[\text{Fe}^{2+}] - 3.231 \text{ pH} \quad (2.29)$$

La formación de Fe_3O_4 a través de la reacción representada por la Ec. 2.28 debe involucrar un mecanismo de disolución y reprecipitación; así, también, lo indican

TABLA 2.6

VALORES DE ΔG_{80}° PARA LA REACCION *

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_{80}^{\circ}/\text{Kcal}$
$\alpha\text{-FeOOH}$	16.55
$\gamma\text{-FeOOH}$	6.24
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1.80
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	11.88
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10.14

* A partir de datos de Pourbaix et al (1981).

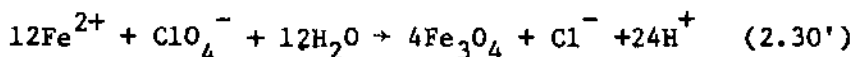
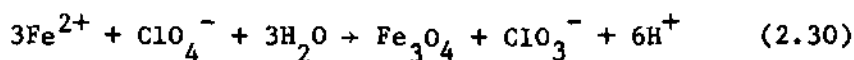
los resultados obtenidos por Tamaura et al (1983) para la reacción de $\gamma\text{-FeOOH}$ con Fe^{2+} a temperatura ambiente. La velocidad de formación de Fe_3O_4 puede estar controlada por la velocidad de disolución de la fase intermedia $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y/o la velocidad de nucleación de las partículas de Fe_3O_4 . Los resultados experimentales indican que la formación de Fe_3O_4 está controlada por el segundo proceso, y que, para que ésta ocurra, debe sobrepasarse la barrera de la sobresaturación crítica (cf. Fig. 2.1). Bajo las presentes condiciones experimentales, la formación de Fe_3O_4 sólo tiene lugar cuando el valor de pH es 5.38, y es una reacción muy rápida (Sec.

2.3.3). Además, debe esperarse que el sólido precipitado en la primera parte de la titulación sea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (partículas poliméricas o gel), o bien, que éste esté constituido por partículas primarias de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cf. Secs. 2.1.1 y 2.1.3), y a 80°C , la disolución (para alcanzar el equilibrio de solubilidad) de cualquiera de estas partículas debe ser muy rápida (cf. Langmuir, 1969).

Debe mencionarse que Tamaura et al (1983) han atribuido a la adsorción de iones Fe^{2+} sobre la superficie de los óxidos férricos un rol fundamental en la formación de Fe_3O_4 a través de la reacción entre $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y Fe^{2+} , y concluyeron que la reacción sólo tiene lugar cuando la adsorción es importante. Sin embargo, el rol de la adsorción no fue debidamente aclarado. Es evidente que, independientemente de que exista adsorción y de que ésta sea importante (ver Sec. 4.3.1), el sistema debe estar sobresaturado para que la formación de Fe_3O_4 ocurra.

Más allá del segundo plateau, la Fig. 2.13 presenta otro punto de mínima pendiente ($\text{pH} \sim 6.20$). Esta región debe corresponder a la hidrólisis del exceso de iones Fe^{2+} . El hecho de que en esta región de pH no se haya observado la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que debería haber sido claramente apreciable a la observación visual, y de que, una vez finalizado el experimento, sólo se obtuvier-

ra Fe_3O_4 , indica que las partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se transforman rápidamente en Fe_3O_4 , probablemente, a través de la reacción representada por la Ec. 2.6. También, es posible que a este valor de pH los iones ClO_4^- sean capaces de oxidar a parte del exceso de Fe^{2+} y se forme Fe_3O_4 (Ec. 2.30); nótese que la formación de Fe_3O_4 en el sistema compuesto por Fe^{2+} , NO_3^- y $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ocurre, a 85°C , a pH 6.2 (ver Sec. 2.4.3).



El tamaño de las partículas de Fe_3O_4 (Fig. 2.14), que es similar al tamaño de las partículas secundarias de $\alpha\text{-FeOOH}$ observado por Douma y de Bruyn (1978), indicaría que la etapa de nucleación es mucho más rápida que el crecimiento.

2.4.3 PRECIPITACION HOMOGENEA DE MAGNETITA

La posibilidad de la precipitación directa de Fe_3O_4 a partir de una solución de Fe^{2+} que es simultáneamente oxidada y alcalinizada fue investigada a través del método D (Sec. 2.2.2). Este método permite que la oxidación y la alcalinización tengan lugar en forma homogénea, evitándose la formación de zonas de concentración localizada que dificultan el análisis de los resultados experimentales.

Durante los primeros minutos del envejecimiento de soluciones que contienen Fe^{2+} , NO_3^- y $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, el pH del medio aumenta gradualmente (Fig. 2.15) y el ion NO_3^- se convierte en un agente eficaz para oxidar a los iones Fe^{2+} de la solución. A 85°C , la oxidación ocurre a $\text{pH} \sim 6.0$, mientras que a 96°C , ésta tiene lugar a $\text{pH} \sim 5.7$. A estos valores de pH, la solución se sobresatura fácilmente respecto a óxidos férricos (Fig. 2.4), pero dado el exceso de iones Fe^{2+} , el sistema está sobresaturado respecto a Fe_3O_4 que debe precipitar (Fig. 2.5). Sin embargo, la información experimental (Sec. 2.3.4) sugiere que a estos valores de pH tiene lugar la nucleación de partículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y que éstas se transforman en Fe_3O_4 (a través de la reacción 2.28); pese a que la existencia de la fase intermedia no pudo ser claramente demostrada, los resultados parecen indicar que la nucleación de las partículas de Fe_3O_4 ocurre a través de un mecanismo de nucleación heterogénea.

La velocidad global del proceso de formación de Fe_3O_4 puede estar determinada por las velocidades de oxidación de Fe^{2+} , de hidrólisis de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, de nucleación, crecimiento y disolución de la fase intermedia ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), y de nucleación de Fe_3O_4 . Los resultados indican que el primer proceso es la etapa limitante de la formación de Fe_3O_4 (Fig. 2.15). Debe hacerse notar

que, bajo las presentes condiciones experimentales, los procesos de nucleación, crecimiento y disolución de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y de nucleación de Fe_3O_4 son muy rápidos (cf. Sec. 2.4.2). Así, debe esperarse que la nucleación de Fe_3O_4 ocurra simultáneamente con la precipitación de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, aunque, aparentemente, este último proceso es inicialmente más rápido.

El plateau que se observa en la Fig. 2.15 indica que después de ~ 35 minutos de envejecimiento, la velocidad de hidrólisis de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ iguala a la velocidad de consumo de base. Durante el período en que el pH se mantiene constante, las partículas de Fe_3O_4 deben crecer por la incorporación de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} . Sin embargo, la Fig. 2.16A muestra claramente que las etapas de nucleación y crecimiento de Fe_3O_4 no han sido separadas, e indica que la nucleación es más rápida que el crecimiento (cristalino) de las partículas. Las partículas de Fe_3O_4 crecen a expensas de las partículas primarias que coagulan y cristalizan por contacto formando grandes agregados (Sugimoto y Matijevic, 1980). Nótese que la coagulación está favorecida por la disminución de la carga superficial; el punto de carga cero de Fe_3O_4 a 80°C es 6.00 ± 0.05 unidades de pH (Tabla 3.3).

La disminución del valor de pH del plateau con el aumento de la temperatura (6.20 , a 85°C y 5.85 , a 96°C)

se debe, probablemente, a que el incremento de la velocidad de oxidación (que resulta determinante de la velocidad de consumo de base) predomina por sobre el aumento de la velocidad de hidrólisis de urea (Shaw y Bordeaux, 1955), resultando en un valor inferior de $[\text{OH}^-]$ en el estado estacionario a temperaturas mayores.

Sidhu et al (1978) observaron que, cuando una solución compuesta por la base y el agente oxidante fue agregada (gota a gota) sobre una solución de iones Fe^{2+} a 100°C , el pH del medio aumentó rápidamente hasta alcanzar un valor constante (4.5), y que, una vez que todo el Fe(II) fue titulado, el pH aumentó nuevamente. Estos autores concluyeron que la precipitación de Fe_3O_4 ocurre, principalmente, a pH 4.5, aunque observaron que la formación de Fe_3O_4 tuvo lugar en el momento del agregado de la solución titulante. La diferencia entre los valores de pH que corresponden a los "plateaux" observados en este trabajo y en el estudio de Sidhu et al (1978) es significativa; compárese 5.85 a 96°C y 4.5 a 100°C . Esta marcada diferencia no puede ser sólo atribuida a las distintas temperaturas y concentraciones de Fe^{2+} , y debe, principalmente, resultar de los distintos métodos de alcalinización y oxidación empleados (cf. Vermeulen et al, 1975; Dousma y de Bruyn, 1976). Los resultados obtenidos por Sidhu et al (1978) indican que, en su caso, el

proceso de formación de Fe_3O_4 estuvo controlado por la sobresaturación necesaria para que la precipitación ocurra; estos autores no pudieron evitar la precipitación y la oxidación localizada.

Después de ~ 4 horas de envejecimiento, la oxidación de los iones Fe^{2+} comienza a controlar nuevamente la velocidad global del proceso de formación de Fe_3O_4 , como lo demuestra la aparición de un precipitado blanco de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Consecuentemente, comienza a tener importancia un nuevo mecanismo que debe ser similar al discutido en la Sec.2.4.1. Las maclas y las partículas de hábito predominantemente cúbico (Figs. 2.16B y 2.16C) deben formarse por un mecanismo de disolución y recristalización, como lo sugiere la discusión aquí presentada.

2.5 CONCLUSIONES

Los métodos de síntesis descriptos en este trabajo, con excepción del método A que produce una mezcla compuesta por Fe_3O_4 y $\alpha\text{-FeOOH}$, proveen vías adecuadas para la preparación de Fe_3O_4 de gran pureza. Los métodos B y C son procedimientos de síntesis de partículas de Fe_3O_4 de razonable uniformidad, el último, es además un camino ideal para la preparación de muestras de alta área específica. El ion NO_3^- es un agente oxidante adecuado para sintetizar Fe_3O_4 a partir de geles de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y de solu-

ciones de Fe^{2+} . El aumento de la temperatura acelera y favorece la formación de Fe_3O_4 , y el empleo de N_2H_4 previene eficazmente la precipitación de óxidos y oxohidróxidos férricos.

El mecanismo global de formación de Fe_3O_4 depende del procedimiento seguido. Las preparaciones de Fe_3O_4 involucran a fases sólidas intermediarias, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La nucleación de las partículas de Fe_3O_4 es heterogénea, pero, bajo ciertas condiciones experimentales (método D), se llega a una situación donde la distinción entre nucleaciones homogénea y heterogénea pierde validez.

Los resultados presentados en este trabajo, y otros publicados en la literatura, indican que la formación de Fe_3O_4 procede a través de un mecanismo que involucra la disolución de la fase intermediaria y la precipitación de Fe_3O_4 , que nuclea sobre la superficie de las partículas del intermediario (nucleación heterogénea); aunque debe aclararse que no se puede descartar completamente la posibilidad de que la formación de Fe_3O_4 , a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, proceda a través de la oxidación superficial de las partículas de "green rust" por un mecanismo de transformaciones topotácticas.

3. LA INTERFAZ MAGNETITA/SOLUCION

3.1 INTRODUCCION

En este capítulo se presentará una introducción a las propiedades interfaciales (desarrollo de carga) de partículas de óxidos metálicos en agua, y el estudio de las propiedades de la interfaz Fe_3O_4 /solución de electrolito indiferente. Los resultados serán críticamente comparados con los datos existentes en la literatura y analizados en base al concepto actual de disociación de sitios superficiales. Se discutirá la aplicabilidad del modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales (Yates et al, 1974; Davis et al, 1978) para describir la doble capa eléctrica desarrollada en la interfaz Fe_3O_4 /solución.

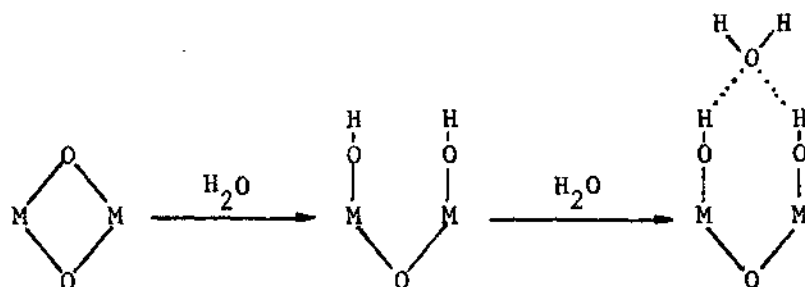
3.1.1 ORIGEN DE LA CARGA SUPERFICIAL

Cuando un óxido metálico es suspendido en agua, su superficie adquiere una carga neta cuyo signo y magnitud dependen fuertemente del pH del medio. El desarrollo de la carga superficial fue atribuido a la adsorción de H^+ y OH^- , los iones determinantes del potencial (Parks y de Bruyn, 1962; Atkinson et al, 1967; Bérubé y de Bruyn, 1968a, 1968b; Blok y de Bruyn, 1970a, 1970b, 1970c). Sin embargo, la interpretación que resulta de la inspección

de la estructura superficial de un óxido metálico es algo distinta.

La adsorción de moléculas de agua sobre la superficie de un óxido puede clasificarse, según el calor puesto en juego durante la adsorción, en: i) adsorción química, y ii) adsorción física. La primera está caracterizada por altos valores negativos del calor de adsorción; éstos son comparables con los calores de formación de enlaces químicos. La adsorción química da origen a una capa de agua fuertemente adsorbida. La adsorción física, caracterizada por calores de adsorción mucho menores (similares a los de formación de puentes hidrógeno), da lugar a la formación de una segunda capa de agua (y capas subsiguientes) fácilmente removible.

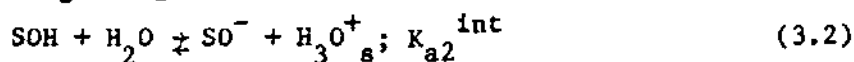
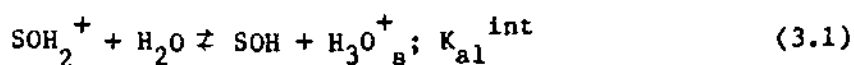
La adsorción de agua sobre la superficie de un óxido metálico puede ser representada por el siguiente esquema:



El primer paso mostrado en este esquema corresponde a la adsorción química. Lo que debe destacarse aquí, es que ésta da lugar a la formación de grupos superficiales

OH que confieren a la superficie una composición del tipo oxohidróxido. La existencia de estos grupos superficiales fue claramente demostrada a través de medidas de absorción de radiación infrarroja (McDonald, 1958; Hair, 1967; McCafferty y Zettlemoyer, 1971; Zettlemoyer et al, 1975; Klier y Zettlemoyer, 1977).

El carácter anfótero de la superficie de un óxido metálico (Stumm et al, 1970; Levine y Smith, 1971) está determinado por las propiedades ácido-base de los grupos superficiales OH. Estas propiedades pueden ser representadas por las ecuaciones,



donde,

$$K_{a1}^{\text{int}} = (\text{SOH}) [\text{H}^+]_s (\text{SOH}_2^+)^{-1} \quad (3.3)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = (\text{SO}^-) [\text{H}^+]_s (\text{SOH})^{-1} \quad (3.4)$$

son las respectivas constantes de los equilibrios superficiales. La unidad de concentración de superficial, (), es número (de sitios) por unidad de área.

La concentración de protones en la superficie, $[\text{H}^+]_s$, se puede calcular aceptando que la distribución de H^+ a través de la interfaz está dada por la expresión de Boltzmann, que aplicada al plano superficial es,

$$[\text{H}^+]_s = [\text{H}^+] \exp(-e\psi_0/kT) \quad (3.5)$$

donde $[\text{H}^+]$ es la concentración de protones en el seno de

la solución.

La densidad de carga superficial, σ_o , queda dada por el balance de los sitios superficiales cargados.

$$\sigma_o = e [(SOH_2^+) - (SO^-)] \quad (3.6)$$

Estas ecuaciones muestran como el concepto de disociación de sitios superficiales explica la fuerte dependencia de la carga superficial con el pH del medio. Obviamente, el concepto de adsorción de iones determinantes del potencial, H^+ y OH^- , indica tal dependencia. Como estos conceptos son enteramente equivalentes, los términos adsorción de iones determinantes del potencial y disociación de grupos superficiales OH serán empleados indistintamente en este trabajo. Pero, debe aquí aclararse que en todos los casos en los que el término adsorción de iones determinantes del potencial sea empleado se estará haciendo referencia a las reacciones de disociación de sitios OH; como se verá en la Sec. 3.1.6, el concepto de disociación de grupos superficiales da una idea más acabada del proceso de carga cuando se está en presencia de iones que se adsorben en la interfaz óxido/solución (Schindler y Gamsjäger, 1972; Huang y Stumm, 1973; Yates et al, 1974; Davis et al, 1978a).

3.1.2 MODELO CLASICO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

La carga superficial desarrollada al suspender un

óxido metálico en una solución acuosa da lugar a la formación de una doble capa eléctrica en la interfaz óxido/solución. Cualquier descripción de la doble capa eléctrica debe representar la distribución de carga y potencial a través de ambas fases. La doble capa eléctrica sólido/solución es generalmente representada por el modelo clásico de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG), que considera que la carga superficial está únicamente balanceada por los iones presentes en la solución, y describe, por lo tanto, la distribución de carga y potencial a través de la fase líquida. Un esquema de la doble capa eléctrica según el modelo clásico GCSG se muestra en la Fig. 3.1; en éste también se muestra la dependencia del potencial, ψ , con la distancia a la superficie.

El plano situado a una distancia δ de la superficie es el plano de Gouy-Chapman, que está definido por los centros de carga de los iones adsorbidos electrostáticamente más próximos a la superficie (Grahame, 1947). A partir de este plano, hacia el seno de la solución, la doble capa se comporta siguiendo el modelo de la capa difusa (Gouy, 1910; Chapman, 1913); el potencial decae exponencialmente con la distancia.

El plano de Stern está ubicado a una distancia β de la superficie y representa al plano donde se encuentran

los centros de carga de los iones adsorbidos específicamente más próximos a la superficie (Grahame, 1947). La energía de adsorción de estos iones está dada por la su-

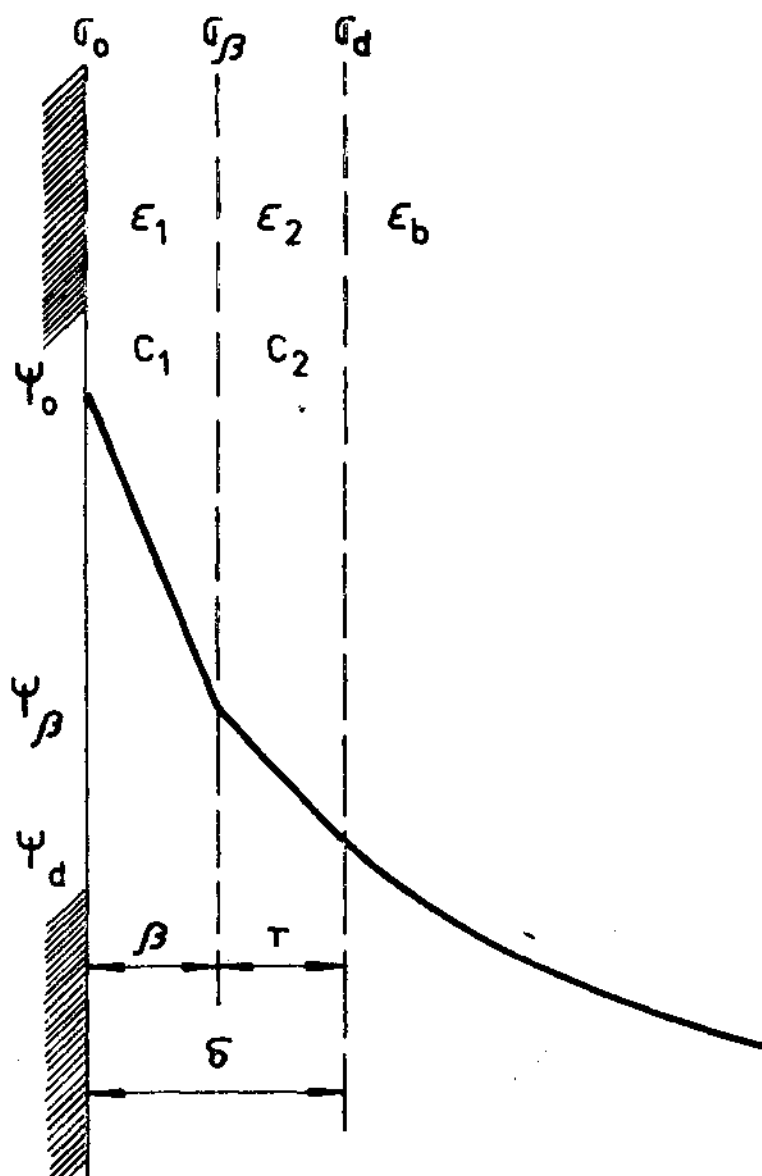


Fig. 3.1 Representación esquemática de la interfaz sólido/solución según el modelo clásico GCSG.

ma de las contribuciones electrostática y no electrostática, esta última caracterizada por el potencial de adsorción específica, ϕ (Stern, 1924).

Los planos mostrados en la Fig. 3.1 definen dos regiones caracterizadas por C_1 , ϵ_1 y C_2 , ϵ_2 . Estas son las capas interna y externa de Helmholtz, respectivamente.

Los potenciales ψ_o , ψ_β , y ψ_d , y las densidades de carga σ_o , σ_β , y σ_d , son, respectivamente, el potencial y la densidad de carga en la superficie y en los planos de Stern y de Gouy-Chapman.

Los parámetros que definen la distribución de carga y potencial en la interfaz sólido/solución se relacionan a través de la consideración de condensadores moleculares en serie (Grahame, 1947). La capacidad integral de la doble capa es:

$$C^{-1} = C_1^{-1} + C_2^{-1} \quad (3.7)$$

con,

$$C_1 = \sigma_o (\psi_o - \psi_\beta)^{-1} \quad (3.8)$$

$$C_2 = -\sigma_d (\psi_\beta - \psi_d)^{-1} \quad (3.9)$$

La densidad de carga σ_d se calcula a partir de la teoría de la capa difusa y, para una doble capa plana y un electrolito 1:1, ésta está relacionada con el potencial ψ_d a través de la ecuación,

$$\sigma_d = \epsilon k T \kappa (2\pi e)^{-1} \sinh(-e\psi_d/2kT) \quad (3.10)$$

con κ ,

$$\kappa = (8\pi e^2 n^0 / \epsilon kT)^{1/2} \quad (3.11)$$

la inversa del "espesor" de la capa difusa.

La densidad de carga en el plano de Stern está dada por,

$$\begin{aligned} \sigma_\beta = eN_s (0.055 \text{ Na})^{-1} [z_+ n_+^0 \exp(-\Delta G_{\text{ads}+}/kT) + \\ + z_- n_-^0 \exp(-\Delta G_{\text{ads-}}/kT)] \\ (1 + (0.055 \text{ Na})^{-1} [n_+^0 \exp(-\Delta G_{\text{ads}+}/kT) + \\ + n_-^0 \exp(-\Delta G_{\text{ads-}}/kT)])^{-1} \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde,

$$\Delta G_{\text{adsi}} = z_i e \psi_\beta + \phi_i \quad (3.13)$$

En la Ec. 3.13, z_i es la carga del ion incluyendo su signo, $z_i e \psi_\beta$ es la contribución electrostática a la energía de adsorción y ϕ_i es el potencial de adsorción específica.

Por último, la condición de electroneutralidad establece:

$$0 = \sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d \quad (3.14)$$

3.1.3 ESTUDIOS DE LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

La doble capa eléctrica óxido/solución es estudiada a través de mediciones de alguna propiedad electrocinética, y a través de la técnica de titulación potenciométrica ácido-base de óxidos en suspensión, que permite calcular la carga superficial debida a la adsorción de H^+ y OH^- .

La carga neta desarrollada sobre la superficie de las partículas de un óxido suspendido en una solución, hace que, cuando se aplica un campo eléctrico a través de la suspensión, las partículas del óxido migren, según su carga, hacia el cátodo o hacia el ánodo. La velocidad de migración de las partículas está relacionada con el potencial Zeta o potencial electrocinético, ζ , que es el potencial que caracteriza al plano de cizalla que define el límite entre la parte fija y la parte móvil de la doble capa (Overbeek, 1952; Sennett y Olivier, 1965). El potencial Zeta es, por lo general, identificado con el potencial en el plano de Gouy-Chapman, ψ_d (Hunter y Wright, 1971; Hall, 1980; Hunter, 1981). La técnica empleada para medir movilidades electroforéticas se describe en detalle en la Sec. 3.2.2. Esta técnica fue elegida por ser una técnica muy simple. Otras técnicas, mediciones de potencial de flujo, electroósmosis, etc. dan la misma información, pero son más complejas. Los métodos de medición de propiedades electrocinéticas fueron recopilados por Sennett y Olivier (1965) y más recientemente por Hunter (1981).

La adsorción de iones determinantes del potencial, H^+ y OH^- , (o el balance de sitios superficiales cargados) se mide a través de la titulación potenciométrica con ácido o base de una cantidad conocida de óxido sus-

pendido en una solución acuosa. De la comparación con una curva de titulación blanco (sin óxido) se calcula la densidad de carga superficial. Detalles del método experimental, serán presentados en la Sec. 3.2.3. La técnica de titulación potenciométrica de suspensiones de óxidos es una modificación, debida a Parks y de Bruyn (1962), de la técnica empleada en los estudios de caracterización de interfaces del tipo AgI/solución (ver, Lyklema y Overbeek, 1961).

Alternativamente, la densidad de carga superficial puede ser calculada a partir de la variación del pH de una solución sobre la cual se ha agregado una cantidad medida de óxido libre de ácido o álcali. Este método es el método de agregados desarrollado por Ahmed (1966).

Los métodos de agregados y de titulación potenciométrica dan información directa sobre el estado de carga de la superficie. Debe hacerse notar la implícita suposición de que los únicos iones adsorbidos en el plano superficial son H^+ y OH^- , trasladándose al plano de Stern a los restantes iones. Esto es válido sólo cuando, al adsorberse, los iones del electrolito no forman uniones químicas con la superficie (cf. Sec. 4.1.3.4).

Las medidas de propiedades electrocinéticas dan información acerca de la distribución de potencial y carga a través de la interfaz (cf. Ec. 3.10).

TABLA 3.1

ESTUDIOS DE CARACTERIZACION DE LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	PROPIEDAD
Abendroth (1970)	SiO_2	carga superficial
Ahmed (1966, 1969)	SiO_2 , ZrO_2 , ThO_2	
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	carga superficial
Ahmed y Maksimov (1969)	SnO_2 , TiO_2	carga superficial
Atkinson et al (1967)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$	carga superficial
Ballistreri y Murray (1981)	$\alpha\text{-FeOOH}$	carga superficial
Bérubé y de Bruyn (1968a, 1968b)	TiO_2 (rutilo)	carga superficial
Blok y de Bruyn (1970a, 1970b, 1970c)	ZnO	carga superficial
Brace y Matijevic (1978)	Al(OH)_3	electroforesis
Breeuwsma (1973)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	carga superficial

TABLA 3.1 (cont.)

ESTUDIOS DE CARACTERIZACION DE LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	PROPIEDAD
Breeuwsma y Lyklema (1971, 1973)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	carga superficial
Furlong y Parfitt (1978)	TiO_2	electroforesis
Huang (1971)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	carga superficial
Huang y Stumm (1973)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	carga superficial
Kavanagh et al (1975, 1977)	$\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-AlOOH}$	carga superficial
Kita et al (1981)	SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2	
	TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	carga superficial
Li y de Bruyn (1966)	SiO_2	carga superficial y electroforesis
Maroto (1970)	UO_2	electroforesis
Matijevic et al (1973)	Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Cu_2O	electroforesis

TABLA 3.1 (cont.)

ESTUDIOS DE CARACTERIZACION DE LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	PROPIEDAD
Matijevic y Scheiner (1978)	α -Fe ₂ O ₃ , β -FeOOH	electroforesis
Murray (1974)	δ -MnO ₂	carga superficial
Onoda y de Bruyn (1966)	α -Fe ₂ O ₃	carga superficial
Parks y de Bruyn (1962)	α -Fe ₂ O ₃	carga superficial
Pyman y Posner (1978)	Fe(OH) ₃	carga superficial
Ray y Khan (1974)	ZrO ₂	carga superficial y electroforesis
Regazzoni et al (1979)	ZrO ₂	electroforesis
Regazzoni y Matijevic (1982)	Ni _x Fe _{3-x} O ₄	electroforesis
Scott y Matijevic (1978)	α -AlOOH	electroforesis
Spitzer et al (1981)	Cr(OH) ₃	electroforesis

TABLA 3.1 (cont.)

ESTUDIOS DE CARACTERIZACION DE LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	PROPIEDAD
Smit y Holten (1980)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	carga superficial
Tewari y Campbell (1976)	Co(OH)_2 , Co_3O_4	carga superficial
	Ni(OH)_2 , NiO	y electroforesis
Trimbos y Stein (1980a, 1980b)	ZnO_2	carga superficial
Wiese y Healy (1975)	TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	carga superficial y electroforesis
Yates (1975)	TiO_2 , SiO_2 , $\alpha\text{-FeOOH}$	carga superficial
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Yates y Healy (1975a, 1976,	TiO_2 , SiO_2 , $\alpha\text{-FeOOH}$	
1980)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Yopps y Fuerstenau (1964)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	carga superficial electroforesis

Otros métodos menos empleados se basan en mediciones de estabilidad de suspensiones (Dumont y Watillon, 1971; Breeuwsma y Lyklema, 1973; Dumont et al, 1976), y de adsorción de coiones y contraiones (Murray et al, 1968; Breeuwsma y Lyklema, 1971; Smit et al, 1978; Smit y Stein, 1978; Smit y Holten, 1980; Shiao y Meyer, 1981; Foissy et al, 1982).

El estudio de las interfaces óxido/solución, por los métodos aquí citados, debe ser complementado con la determinación del número total de sitios OH por unidad de área, N_g (Yates, 1975; James y Parks, 1982), un parámetro que, como se verá, tiene gran importancia en la descripción de las propiedades coloidales de óxidos en suspensión.

En la Tabla 3.1 se listan algunos trabajos que presentan datos relevantes para la caracterización de la interfaz óxido/solución.

3.1.4 INTERFACES POLARIZABLES Y NO POLARIZABLES

La interfaz óxido/solución está caracterizada por altos valores de la capacidad de la doble capa; los valores de la capacidad de la capa interna de Helmholtz, C_1 , son por lo general mayores que $80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (Blok y de Bruyn, 1970c; Levine y Smith, 1971; Yates et al, 1974). Otras características distintivas de los sistemas

óxido/solución son la simetría que presentan las curvas σ_o vs. pH ó σ_o vs. ψ_o (el potencial superficial es proporcional al valor de pH del medio; ver Sec. 3.1.6.1) respecto del punto de carga cero, y el hecho de que la densidad de carga en el plano de Gouy-Chapman, σ_d , represente solamente una pequeña fracción de la carga superficial, $\sim 20\%$ o menos; el valor de σ_d es casi siempre del orden del error experimental de σ_o , y aún a bajas concentraciones de electrolito ($\sim 10^{-3}$ M) la carga superficial está prácticamente balanceada por la adsorción de iones en el plano de Stern.

Estas características, que pueden ser observadas en los trabajos listados en la Tabla 3.1 e inferidas a partir de las figuras presentadas en este capítulo, ponen de manifiesto las marcadas diferencias que existen entre las interfaces óxido/solución y metal/solución.

Una diferencia muy particular está dada por las distintas polarizabilidades. Mientras que el potencial de una superficie metálica en contacto con agua u otro solvente es, generalmente, prefijado externamente y gobernado según se desee, el potencial superficial de un óxido en suspensión está únicamente determinado por la carga desarrollada sobre su superficie, y ésta es función del pH y de la composición del medio; cualquier efecto que modifique el pH y la composición de la solución en

la que el óxido está suspendido, alterará el potencial superficial, ψ_o .

Las interfaces óxido/solución y metal/solución fueron cuidadosamente comparadas por Stumm et al (1970) y por Wiese et al (1976).

3.1.5 PUNTO DE CARGA CERO Y PUNTO ISOELECTRICO

Dos de los parámetros experimentales más importantes que caracterizan el comportamiento ácido-base de los sistemas óxido/solución son: i) el punto de carga cero, pH_o , y ii) el punto isoeléctrico, pH_{ie} . Los valores de estos parámetros para gran cantidad de sistemas óxido/solución fueron recopilados por Parks (1965). Para evitar las confusiones que tienen lugar cuando estos términos se emplean indistintamente, es conveniente presentar aquí la definición de estos parámetros.

El punto de carga cero es el valor de pH de la solución en equilibrio con el óxido en el cual la carga superficial neta es cero ($\sigma_o = 0$).

El punto isoeléctrico es el valor de pH del medio en equilibrio con el óxido en el cual el valor de cualquier propiedad electrocinética es cero y, por lo tanto, es el valor de pH en el cual el potencial Zeta, ζ , es cero (ver Sec. 3.4.5).

Si se acepta que los iones del electrolito se adsor-

ben en el plano de Stern y que no forman uniones químicas con la superficie, los puntos de carga cero e isoelectrónico deben coincidir cuando la magnitud de la adsorción específica de los iones del electrolito es la misma ($\phi_+ = \phi_-$; o en la terminología de los modelos de disociación superficial y formación de pares iónicos superficiales, $K_A^{-int} = K_C^{+int}$, ver Sec. 3.1.6.2). Los electrolitos que cumplen con esta condición se comportan como indiferentes; éste es, generalmente, el caso de los electrolitos compuestos por iones monovalentes provenientes de ácidos y bases fuertes. Por el contrario, si los puntos de carga cero e isoelectrónico no coinciden, el electrolito se comportará como no indiferente ($\phi_+ \neq \phi_-$; o $K_A^{-int} \neq K_C^{+int}$), y estos parámetros variarán con la concentración del electrolito y se desplazarán en sentidos contrarios (cf. Davis et al, 1978; Davis y Leckie, 1978a, 1980). Debe reiterarse que esto es sólo cierto si los iones no forman uniones químicas con la superficie y se adsorben en el plano de Stern. Cuando existe adsorción química esto pierde validez; este caso será discutido en el Cap. 4.

3.1.6 LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

3.1.6.1 EL POTENCIAL SUPERFICIAL

La relación más simple que existe entre el pH del

medio y el potencial superficial de un óxido metálico en suspensión fue derivada por Bérubé y de Bruyn (1968a) y por Blok y de Bruyn (1970a). Esta relación es la ecuación de Nernst,

$$\psi_o = kT e^{-1} \ln[(a_{H^+})/(a_{H^+})_o] \quad (3.15)$$

que en su forma más corriente se escribe,

$$\psi_o = 59.2 (pH_o - pH) \quad (3.16)$$

para 25°C, con ψ_o expresado en mV. El punto de carga cero, pH_o , es el valor de pH en el que se cumple $\psi_o = 0$.

La aplicabilidad de la Ec. 3.15 para los distintos sistemas óxido/solución fue justificada termodinámicamente por Bérubé y de Bruyn (1968a), y Blok y de Bruyn (1970a). Sin embargo, en el razonamiento de estos autores se acepta que la actividad del protón en la superficie permanece constante e igual a la actividad en su estado de referencia (el punto de carga cero). Esto es solamente válido cuando la carga superficial es nula, por lo que la Ec. 3.15 sólo puede emplearse en las proximidades del punto de carga cero ($\psi_o < 25$ mV).

Hunter y Wright (1971) mostraron que cuando se acepta el esquema clásico GCSG de la doble capa eléctrica, los resultados experimentales (μ vs. concentración de electrolito) publicados por Gaugin y Fuerstenau (1955) y Modi y Fuerstenau (1957) sólo pueden ser aceptablemente reproducidos si el valor de ψ_o es mucho menor

que el predicho por la Ec. 3.16. El origen de esta discrepancia es la dependencia con el estado de carga superficial de la actividad del protón en la superficie.

La ecuación de Nernst, que fue derivada a través del concepto de adsorción de iones determinantes del potencial, puede ser modificada con la ayuda del concepto de disociación de grupos superficiales. La condición de equilibrio de las reacciones de disociación de sitios superficiales escritas como,



establece:

$$\bar{\mu}_{\text{SOH}_2^+} = \bar{\mu}_{\text{SOH}} + \bar{\mu}_{\text{H}^+} \quad (3.17)$$

$$\bar{\mu}_{\text{SOH}} = \bar{\mu}_{\text{SO}^-} + \bar{\mu}_{\text{H}^+} \quad (3.18)$$

con,

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{SOH}_2^+} = \mu_{\text{SOH}_2^+}^0 + kT \ln(\text{SOH}_2^+) + \\ + kT \ln \gamma_{\text{SOH}_2^+} + e\psi_o \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{SO}^-} = \mu_{\text{SO}^-}^0 + kT \ln(\text{SO}^-) + \\ + kT \ln \gamma_{\text{SO}^-} - e\psi_o \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\bar{\mu}_{\text{SOH}} = \mu_{\text{SOH}}^0 + kT \ln(\text{SOH}) + kT \ln \gamma_{\text{SOH}} \quad (3.21)$$

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^0 + kT \ln a_{\text{H}^+} \quad (3.22)$$

Reemplazando las Ecs. 3.19-3.22 en las Ecs. 3.17 y 3.18,

y reordenando, se obtiene:

$$\begin{aligned} K_{a1}^{\text{int}} \gamma_{\text{SOH}_2^+} (\gamma_{\text{SOH}})^{-1} = \\ = (\text{SOH}) a_{\text{H}^+} (\text{SOH}_2^+)^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$K_{a2}^{int} \gamma_{SOH} (\gamma_{SO^-})^{-1} = \\ = (SO^-) a_H^+ (SOH)^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \quad (3.24)$$

Donde las constantes K_{a1}^{int} y K_{a2}^{int} , son:

$$K_{a1}^{int} = \exp[(\mu_{SOH_2^+}^o - \mu_{SOH}^o - \mu_{H^+}^o)/kT] \quad (3.25)$$

$$K_{a2}^{int} = \exp[(\mu_{SOH}^o - \mu_{SO^-}^o - \mu_{H^+}^o)/kT] \quad (3.26)$$

El potencial microscópico, que es el potencial electrostático que debe ser usado en las Ecs. 3.19 y 3.20 (en estas ecuaciones, ψ_o es el potencial macroscópico), está dado por la suma del potencial macroscópico y de un término de fluctuación que representa las desviaciones locales que sufre ψ_o (Levine y Smith, 1971). Los coeficientes de actividad $\gamma_{SOH_2^+}$, γ_{SOH} y γ_{SO^-} , representan las contribuciones, al potencial electroquímico de cada especie superficial, de la energía debida a la interacción entre grupos superficiales vecinos (Chan et al, 1975).

Los coeficientes de actividad deben ser funciones de la carga superficial, sin embargo, debido a los efectos de pantalla, la interacción electrostática entre los grupos superficiales es poco probable. Como las distintas especies superficiales son básicamente la misma unidad molecular, se puede considerar como buena aproximación que $\gamma_{SOH_2^+} = \gamma_{SOH} = \gamma_{SO^-}$ (Chan et al, 1975); la validez de este criterio fue discutida por White y Healy (1978). Smit y Holten (1980) demostraron que, al menos,

los cocientes $\gamma_{\text{SOH}_2^+}/\gamma_{\text{SOH}}$ y $\gamma_{\text{SOH}}/\gamma_{\text{SO}^-}$ son independientes de la densidad de carga superficial. Por lo tanto, éstos pueden quedar eventualmente englobados dentro de las constantes, y las Ecs. 3.25 y 3.26 se transforman en:

$$K_{a1}^{\text{int}} = (\text{SOH}) a_{\text{H}^+} (\text{SOH}_2^+)^{-1} \exp(-e\psi_0/kT) \quad (3.27)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = (\text{SO}^-) a_{\text{H}^+} (\text{SOH})^{-1} \exp(-e\psi_0/kT) \quad (3.28)$$

El producto $K_{a1}^{\text{int}} K_{a2}^{\text{int}}$, es,

$$\begin{aligned} K_{a1}^{\text{int}} K_{a2}^{\text{int}} &= \\ &= (\text{SO}^-) (\text{SOH}_2^+)^{-1} (a_{\text{H}^+})^2 \exp(-2e\psi_0/kT) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Multiplicando y dividiendo la Ec. 3.29 por N_s , el número total de sitios superficiales por unidad de área, y tomando logaritmo decimal y reordenando, resulta,

$$\begin{aligned} \psi_0 &= 2.3 kT e^{-1} (\text{pH}_0 - \text{pH}) - \\ &\quad - 1.15 kT e^{-1} \log(\theta_+/\theta_-) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Donde θ es la fracción de grupos superficiales cargados, y el punto de carga cero, pH_0 , se relaciona con las constantes de los equilibrios de disociación superficial (Ecs. 3.1' y 3.2') a través de la ecuación,

$$\text{pH}_0 = 1/2 (\text{p}K_{a1}^{\text{int}} + \text{p}K_{a2}^{\text{int}}) \quad (3.31)$$

La Ec. 3.30, que no tiene en cuenta los efectos causados por el tamaño discreto de las cargas (Levine et al, 1967), fue derivada por Levine y Smith (1971); el desarrollo original fue ligeramente modificado en esta presentación.

La Ec. 3.30 predice que el potencial ψ_0 se aparta

del comportamiento nernstiano cuando la carga superficial aumenta (la carga es proporcional a θ); la magnitud de la desviación depende de los valores de K_{a1}^{int} y de K_{a2}^{int} . Una ecuación similar a la Ec. 3.30 fue derivada por Wright y Hunter (1973b).

Chan et al (1976) y Healy et al (1977) mostraron que la desviación del potencial superficial de un óxido en suspensión acuosa del comportamiento nernstiano puede ser representada como:

$$\alpha = \sigma_o / eN_s = \delta \sinh(Y_N - Y_o) / [1 + \delta \cosh(Y_N - Y_o)]^{-1} \quad (3.32)$$

Donde $Y = e\psi/kT$, es el potencial reducido, los subíndices o y N se refieren al potencial superficial y al potencial dado por la Ec. 3.15, $\alpha = \sigma_o / eN_s$, es la definición operacional de la fracción de sitios superficiales cargados, y δ está dado por,

$$\delta = 2 (K_{a2}^{int} / K_{a1}^{int})^{1/2} = 2\bar{\theta}_o \quad (3.33)$$

donde $\bar{\theta}_o = (\theta_+ \theta_-)^{1/2}$, es la fracción de sitios disociados (de cualquier especie) en el punto de carga cero.

Al igual que la Ec. 3.30, la Ec. 3.32 predice que el potencial superficial debe ser menor que el predicho por la ecuación de Nernst cuando $\alpha \neq 0$, y que las diferencias son mayores cuando $\Delta pK_a^{int} = (pK_{a2}^{int} - pK_{a1}^{int})$, aumenta.

Las ecuaciones de "Nernst modificadas" sólo pueden

ser empleadas en conjunción con un modelo que represente adecuadamente la estructura de la doble capa eléctrica óxido/solución. La comprobación experimental de estas ecuaciones está librada al número de parámetros necesarios para describir las relaciones de carga y potencial accesibles a través del experimento.

3.1.6.2 MODELOS DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA OXIDO/SOLUCION

En esta sección se describirán brevemente los distintos modelos de la interfaz óxido/solución. La mayoría de estos modelos describen la doble capa eléctrica óxido/solución en base al esquema clásico GCSG. Estos serán presentados en primer término. La diferencia entre los modelos de la interfaz óxido/solución y el modelo clásico reside en el significado que se atribuye al plano superficial. Mientras que en el modelo GCSG éste está determinado por la superficie del sólido en contacto con la solución, en el caso de óxidos inmersos en agua, el plano superficial está determinado por los centros de carga de los grupos superficiales OH, o por la posición de los iones determinantes del potencial adsorbidos sobre la superficie.

Atkinson et al (1967) sugirieron que la adsorción de iones determinantes del potencial sobre la superficie de un óxido en suspensión debe estar representada por una

isoterma de adsorción del tipo Langmuir, y que la carga superficial debe estar balanceada por la adsorción de los iones del electrolito en un único plano, el plano de Stern ($\sigma_o = -\sigma_\beta$). Un modelo similar, basado en el concepto de disociación de sitios superficiales, fue propuesto por Stumm et al (1976) y Hohl y Stumm (1976). La condición $\sigma_o = -\sigma_\beta$, implica negar la existencia de la capa difusa y, por lo tanto, estos modelos niegan la existencia de las propiedades electrocinéticas.

Otro modelo de la interfaz óxido/solución basado en el concepto de disociación de sitios superficiales fue propuesto por Stumm et al (1970), y Huang y Stumm (1973). Estos autores sugirieron que la carga superficial debe ser igual y de signo contrario a la carga de la capa difusa ($\sigma_o = -\sigma_d$). Este modelo, en contradicción con la observación experimental, predice valores del potencial Zeta muy elevados. Por su simplicidad, fue empleado para simular los cambios simultáneos que sufren σ_o y ψ_o durante la interacción (atracción-repulsión) entre partículas cargadas cuyos potenciales están regulados por la disociación de grupos superficiales (Chan et al, 1975, 1976; Healy et al, 1980); la aplicación de este modelo a la descripción de otros fenómenos fue discutida por Hohl et al (1980) y Huang (1981).

Los primeros autores que describieron la interfaz

óxido/solución en términos del esquema presentado en la Fig. 3.1, fueron Blok y de Bruyn (1970c). El modelo propuesto considera que todos los iones (iones determinantes del potencial y contraiones) adsorbidos en la interfaz se encuentran en contacto con la superficie del óxido. Así, las posiciones de los planos superficial y de Stern quedan definidas por el tamaño de los iones. El modelo de Blok y de Bruyn (1970c) explica algunas características de los sistemas óxido/solución (valores altos de C_1). El punto más débil de este modelo es el hecho de aceptar la validez de la ecuación de Nernst (Ec. 3.15).

Una descripción de la interfaz similar a la anterior fue presentada por Bowden et al (1973, 1977). En este modelo se sugiere que la adsorción de los iones determinantes del potencial está representada por una isoterma de adsorción similar a la indicada en la Ec. 3.12.

$$\sigma_o = eN_s [K_H^+ a_H^+ \exp(-e\psi_o/kT) - K_{OH}^- a_{OH}^- \exp(e\psi_o/kT)] \\ [1 + K_H^+ a_H^+ \exp(-e\psi_o/kT) + K_{OH}^- a_{OH}^- \exp(e\psi_o/kT)]^{-1} \quad (3.34)$$

Donde K_H^+ y K_{OH}^- son constantes relacionadas con el potencial de adsorción específica de H^+ y OH^- . Para simplificar la resolución matemática del sistema de ecuaciones que describe la interfaz, Bowden et al (1973, 1977) consideraron que el potencial en el plano de Stern

es igual al potencial en el plano de Gouy-Chapman; esta simplificación, como puntualizaron estos autores, introduce algunos problemas conceptuales ($C_2 = \infty$).

Es interesante hacer notar que la aplicación de la ley química de acción de masas al tratamiento de los equilibrios superficiales (Yates et al, 1974; Healy et al, 1977; Stumm et al, 1970, 1976; Davis et al, 1978) lleva a expresar la densidad de carga superficial en función de la actividad de H^+ en forma similar a la Ec. 3.34.

Levine y Smith (1971), haciendo uso del concepto de disociación de grupos OH, modificaron el modelo propuesto por Blok y de Bruyn (1970c) introduciendo la corrección debida al comportamiento no nernstiano del potencial superficial (Ec. 3.30). Ellos mostraron que, cuando las variables independientes toman los valores presentados en la Tabla 3.2, se obtienen familias de curvas σ_0 vs. pH y C (capacidad diferencial) vs. pH que reproducen aceptablemente las propiedades de distintos sistemas óxido/solución. Siguiendo un procedimiento similar, Wright y Hunter (1973b) modelaron la dependencia del potencial Zeta con la concentración de electrolito; pero, como los valores de densidad de carga superficial calculados fueron inferiores a los generalmente observados, estos autores concluyeron que el modelo no era vá-

TABLA 3.2

PARAMETROS QUE DESCRIBEN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION SEGUN DISTINTOS

MODELOS DE DOBLE CAPA PLANA*

	Blok y de Bruyn (1970c) ^a	Levine y Smith (1971) ^b	Yates et al (1974) ^b
$N_s = 10^{15}$ sitios/cm ²	$N_s = 10^{15}$ sitios/cm ²	$N_s = 5 \times 10^{14}$ sitios/cm ²	
$\phi_+ = -2kT$	$N_t = 10^{15}$ sitios/cm ^{2c}	$K_{A-int} = K_{C-int} = 1-7.4$	
$\phi_- = -4kT$	$\phi_+ = -2.5kT$	$\Delta p K_{A-int} = 3-6$	
$C_1 = 100 \mu F/cm^2$	$\phi_- = -2.0kT$	$C_1 = 100-140 \mu F/cm^2$	
$C_2 = 100 \mu F/cm^2$	$\bar{\phi}_o = 10^{-3}-10^{-1}$	$C_2 = 20 \mu F/cm^2$	
	$C_1 = 120 \mu F/cm^2$		
	$C_2 = 120 \mu F/cm^2$		

* Estructura GCSG (ver Fig. 3.1).

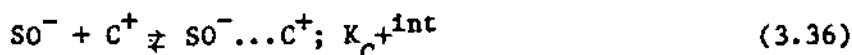
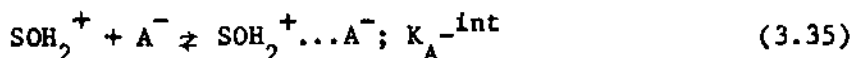
^a para la interfaz ZnO/solución.

^b para varios sistemas óxido/solución.

^c Número de sitios en el plano de Stern.

lido. Las discrepancias entre los tratamientos de Wright y Hunter (1973b) y de Levine y Smith (1971) pueden deberse a los diferentes valores de las variables independientes que se usaron en cada caso.

Una de las contribuciones más importantes a la teoría de la doble capa eléctrica óxido/solución, es el modelo propuesto por Yates et al (1974). Este modelo, basado en el tratamiento de Levine y Smith (1971), postula que la adsorción de contraiones en el plano de Stern está representada por la formación de pares iónicos superficiales entre los sitios superficiales cargados y los iones del electrolito de signo opuesto. La formación de estos pares iónicos se representa a través de los siguientes equilibrios:



donde,

$$\begin{aligned} K_A^{-\text{int}} &= \exp[(\mu_{\text{SOH}_2^+}^0 + \mu_{\text{A}^-}^0 - \mu_{\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-}^0)/kT] \\ &= (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) (\text{SOH}_2^+)^{-1} (a_{\text{A}^-})^{-1} \\ &\quad \exp(-e\psi_B/kT) \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} K_C^{+\text{int}} &= \exp[(\mu_{\text{SO}^-}^0 + \mu_{\text{C}^+}^0 - \mu_{\text{SO}^- \dots \text{C}^+}^0)/kT] \\ &= (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) (\text{SO}^-)^{-1} (a_{\text{C}^+})^{-1} \\ &\quad \exp(e\psi_B/kT) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Las consideraciones hechas para justificar la validez termodinámica de las constantes K_{a1}^{int} y K_{a2}^{int} pue-

den también aplicarse es este caso (Smit y Holten, 1980).

La adsorción de los iones del electrolito indiferente está, ahora, limitada por el número de sitios superficiales cargados, y la fracción de sitios cargados que forman pares iónicos superficiales fue expresada como (Yates et al, 1974):

$$\theta_{\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-} = \theta_{\text{SOH}} + a_{\text{A}^-} K_{\text{A}^-}^{-1\text{nt}} \exp(e\psi_{\beta}/kT) \quad (3.39)$$

$$\theta_{\text{SO}^- \dots \text{C}^+} = \theta_{\text{SO}^-} a_{\text{C}^+} K_{\text{C}^+}^{1\text{nt}} \exp(-e\psi_{\beta}/kT) \quad (3.40)$$

con,

$$\begin{aligned} \theta_{\text{SOH}_2^+} &= (\text{SOH}_2^+)/N_s, \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots, \theta_{\text{SO}^- \dots \text{C}^+} &= (\text{SO}^- \dots \text{C}^+)/N_s \end{aligned} \quad (3.41)$$

y

$$\begin{aligned} N_s &= (\text{SOH}) + (\text{SOH}_2^+) + (\text{SO}^-) + \\ &\quad + (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) + (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) \end{aligned} \quad (3.42)$$

Finalmente, la fracción de carga superficial está dada por la Ec. 3.43 y la fracción de carga superficial balanceada por la carga de la capa difusa, por la Ec. 3.44.

$$\begin{aligned} \sigma_o/eN_s &= \theta_{\text{SOH}_2^+} + \theta_{\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-} - \\ &\quad - \theta_{\text{SO}^-} - \theta_{\text{SO}^- \dots \text{C}^+} \end{aligned} \quad (3.43)$$

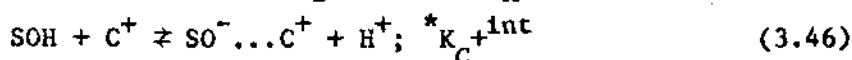
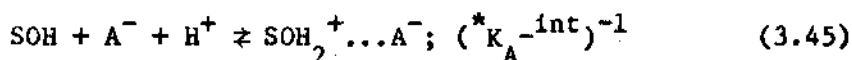
$$\sigma_d/eN_s = \theta_{\text{SO}^-} - \theta_{\text{SOH}_2^+} \quad (3.44)$$

Así, el sistema formado por las Ecs. 3.8, 3.9, 3.10, 3.14, 3.30, 3.42, 3.43, y 3.44, describe, según el modelo de Yates et al (1974), la distribución de carga y potencial a través de la interfaz óxido/solución. Las

propiedades de los sistemas óxido/solución quedan bien representadas por las curvas σ_o vs. pH y σ_d vs. pH que resultan cuando las variables independientes toman los valores listados en la Tabla 3.2. Una descripción más detallada de este modelo es presentada en los trabajos de Yates (1975) y de Wiese et al (1976).

El modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales propuesto por Yates et al (1974) fue modificado por Davis et al (1978). La modificación introducida reduce el número de ecuaciones necesario para describir la interfaz óxido/solución y se independiza de una ecuación que relacione el potencial superficial con el pH de la solución. Esta relación queda determinada automáticamente por la resolución del sistema de ecuaciones que describe la distribución de carga y potencial a través de la interfaz. Además, Davis et al (1978) propusieron un método de cálculo de las constantes de los equilibrios superficiales a partir de la información experimental.

Davis et al (1978) reescribieron las reacciones de formación de pares iónicos superficiales (Ecs. 3.35 y 3.36) en la forma:



Donde,

$$\begin{aligned}
(*K_A^{-int})^{-1} &= K_A^{-int} / K_{a1}^{int} \\
&= (SOH_2^+ \dots A^-) (SOH)^{-1} (a_A^-)^{-1} \\
&\quad (a_H^+)^{-1} \exp[(e\psi_0 - e\psi_\beta)/kT] \quad (3.47)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
*K_C^{+int} &= K_C^{+int} K_{a2}^{int} \\
&= (SO^- \dots C^+) a_H^+ (SOH)^{-1} (a_C^+)^{-1} \\
&\quad \exp[(e\psi_\beta - e\psi_0)/kT] \quad (3.48)
\end{aligned}$$

Estas ecuaciones muestran más claramente cómo la adsorción de iones indiferentes contribuye al desarrollo de la carga superficial.

La densidad de carga superficial queda definida por la Ec. 3.49, mientras que la densidad de carga en el plano de Stern está dada por la Ec. 3.50.

$$\begin{aligned}
\sigma_0 &= e[(SOH_2^+) + (SOH_2^+ \dots A^-) - \\
&\quad - (SO^-) - (SO^- \dots C^+)] \quad (3.49)
\end{aligned}$$

$$\sigma_\beta = e[(SO^- \dots C^+) - (SOH_2^+ \dots A^-)] \quad (3.50)$$

La estructura de la interfaz queda definida por el sistema formado por las Ecs. 3.8, 3.9, 3.10, 3.14, 3.42, 3.49 y 3.50. Este fue resuelto por Davis et al (1978) empleando el programa de computación MINEQL (Westall et al, 1976), con C_1 como único parámetro ajustable y considerando, al igual que Yates et al (1974), $C_2 = 20 \mu F/cm^2$ constante para todos los sistemas óxido/solución; los restantes parámetros se obtienen del análisis de los resultados de titulaciones potenciométricas, con N_g determinado por otra vía experimental (cf. James y Parks,

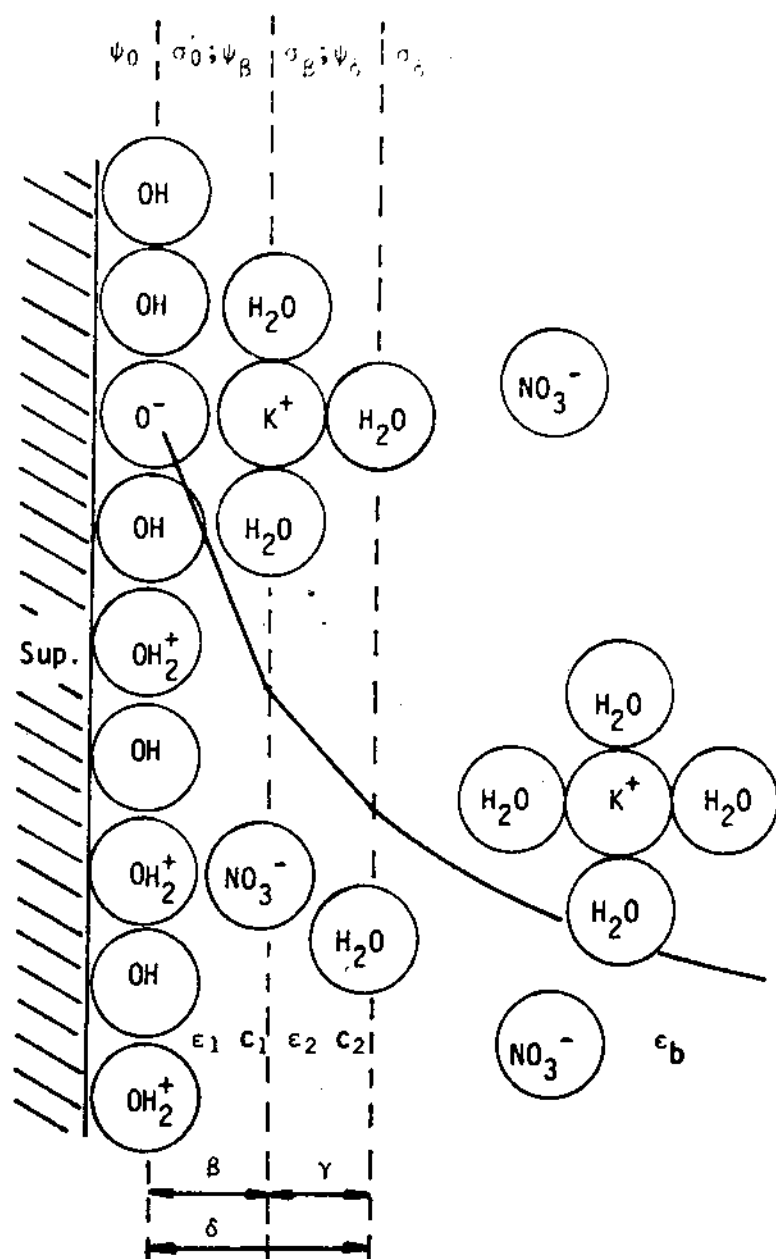


Fig. 3.2 Representación esquemática de la interfaz óxido/solución según el modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales.

1982; Yates, 1975). Recientemente, Smit y Holten (1980) demostraron que el valor de la capacidad de la capa interna de Helmholtz, C_1 , también puede ser determinado a partir de datos experimentales. Este modelo será descrito más en detalle en la Sec. 3.4.6.

Debe mencionarse que, en general, todos los modelos, empleando los parámetros adecuados, pueden reproducir con mayor o menor exactitud cierto conjunto de resultados experimentales (Westall y Hohl, 1980), pero son los últimos, los modelos que reproducen simultáneamente los datos de σ_0 vs. pH y ζ vs. pH con mayor exactitud.

La Fig. 3.2, que es formalmente idéntica a la Fig. 3.1, ilustra, según los modelos más completos de la interfaz óxido/solución, las características de la adsorción específica de iones en relación con la estructura de la interfaz. Esta figura muestra que, cuando un catión del electrolito indiferente es adsorbido en el plano de Stern, éste intercambia una molécula de agua de su esfera de hidratación por un grupo superficial con carga negativa. Este esquema muestra que tanto aniones como cationes pueden estar ubicados en, aproximadamente, un mismo plano, y explica la poca asimetría de las curvas σ_0 vs. pH y los altos valores de C_1 . El esquema mostrado en la Fig. 3.2 es similar al propuesto por Bérubé y de Bruyn (1968b), en el que los grupos superficiales OH son

representados como moléculas de agua fuertemente orientadas por la presencia del campo eléctrico en la interfaz.

Otros modelos visualizan la interfaz óxido/solución en forma completamente diferente. Tadros y Lyklema (1968, 1969a) postularon que tanto los iones determinantes del potencial como los iones del electrolito pueden penetrar dentro del óxido (en poros) dando origen a la formación de una doble capa porosa (Lyklema, 1968, 1971). La mayor parte de la carga superficial queda, entonces, balanceada por los contraiones que se distribuyen dentro del óxido. La descripción de la interfaz propuesta por Lyklema (1968) se basa en aceptar que el número de cargas por unidad de volumen decrece exponencialmente con la distancia de penetración, y que la adsorción de los contraiones en la parte "líquida" de la interfaz sigue una expresión del tipo Langmuir. Por otra parte, Wright y Hunter (1973a) sugirieron que la superficie de un óxido metálico en suspensión acuosa debe estar recubierta por una capa de gel (hidróxido) que debe ser tratada como permeable a los iones determinantes del potencial y a los iones del electrolito (Perram, 1973; Perram et al, 1974). Al igual que los modelos anteriores, estos modelos reproducen aceptablemente las propiedades de los sistemas óxido/solución. La variable inde-

pendiente que más influencia tiene sobre los cálculos es la profundidad de penetración, p en cm^{-1} (Lyklema, 1968), o el espesor de la capa de gel (Perram, 1973; Perram et al, 1974).

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 MATERIALES

La muestra de Fe_3O_4 empleada en este estudio fue la muestra M-29 preparada a través del método B descrito en la Sec. 2.2.2. La morfología, el tamaño, y el área específica de las partículas fueron presentadas en la Sec. 2.3.2 (ver Tabla 2.4). El tratamiento a que la muestra fue sometida (Sec. 2.2.3) fue elegido de manera tal de no alterar las propiedades del agua químicamente adsorbida (Maroto y Griot, 1970a, 1970b); este tratamiento tampoco debería remover la primera capa de agua físicamente adsorbida.

Las soluciones reguladoras empleadas para la calibración de los electrodos (medidas de pH) fueron: biftalato de potasio (0.05 m), una mezcla de fosfato disódico (0.025 m) y fosfato monopotásico (0.025 m), y borax (0.01 m). Los valores de pH de estos patrones primarios fueron publicados por Bates (1964).

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos

de grado analítico y con agua tridestilada; los dos últimos pasos de destilación se hicieron en un equipo de cuarzo. La conductividad del agua usada fue siempre menor que 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Para mantener atmósfera inerte se empleó nitrógeno de gran pureza (cuatro bandas). Para eliminar restos de CO_2 , el gas fue sucesivamente pasado a través de una columna de cal sodada, y de frascos lavadores con NaOH (40%), H_2SO_4 (1:1) y H_2O (3).

El material de vidrio (de borosilicato), con excepción de la celda de microelectroforesis, fue tratado durante 5 minutos con una mezcla de HNO_3 (1:1) y HF (1:10) en partes iguales, luego con vapor de agua, mezcla sulfocrómica, y vapor de agua. Los recipientes así tratados fueron llenados con agua y dejados durante 10 días; no se detectó la presencia de silicatos (SiO_2 o HSiO_4^-) en el concentrado de esos líquidos (ensayo de molibdato de amonio; Vogel, 1969).

3.2.2 MOVILIDADES ELECTROFORETICAS

3.2.2.1 EQUIPO

Las medidas de movilidades electroforéticas fueron realizadas en un Citoferómetro Karl Zeiss modelo 477500 provisto de una celda de microelectroforesis de sección rectangular con facilidades para su termostatización. La

Fig. 3.3 muestra un esquema del equipo empleado. El corte vertical muestra el acople entre los electrodos (A) y

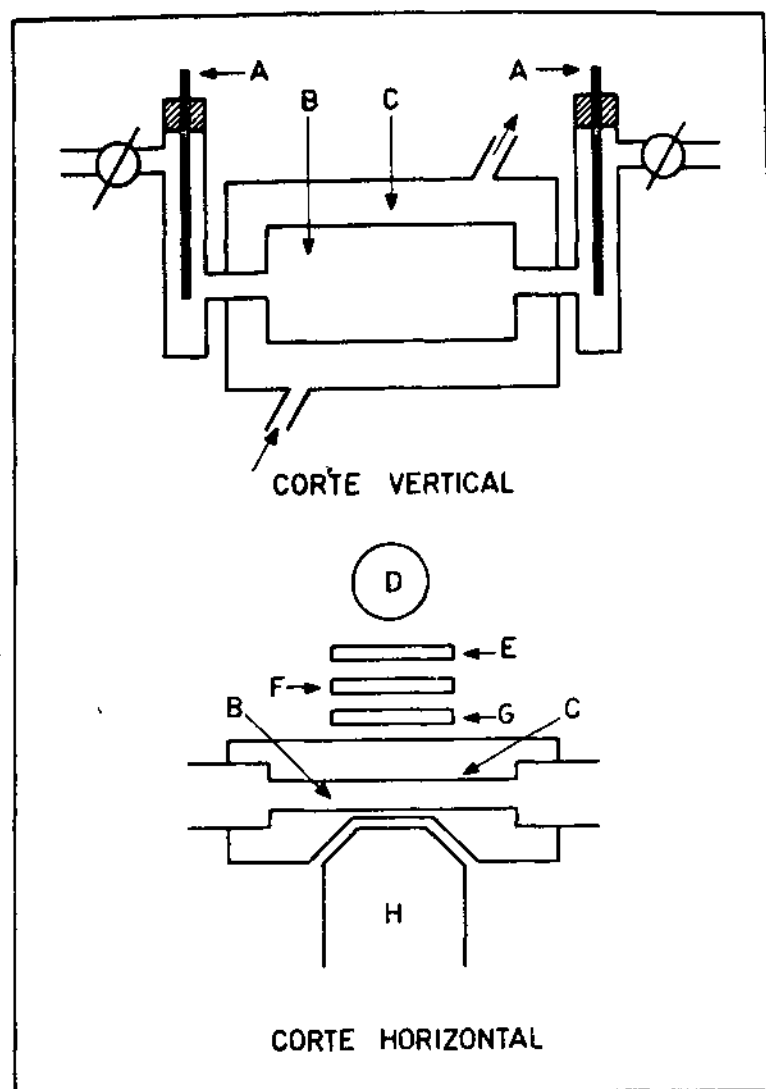


Fig. 3.3 Esquema del equipo empleado para medir movilidades electroforéticas: A) electrodos de Pt; B) celda de microelectroforesis; C) camisa de termostatación; D) fuente de luz; E) colimador; F) polarizador; G) filtro; H) objetivo.

la celda de microelectroforesis (B), mientras que el corte horizontal muestra la posición de la celda en el sistema óptico.

El potencial de los electrodos fue fijado con una fuente de tensión estabilizada Zetameter con una salida de 0 a 300 V mejor que el 1%.

3.2.2.2 MEDIDA DE LA DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS

Si la caída de potencial es lineal, el campo eléctrico entre dos electrodos es el cociente entre el potencial aplicado, V , y la distancia entre electrodos, l . Dadas las dimensiones de la celda, la distancia efectiva entre electrodos* se determina midiendo la resistencia de la celda cargada con una solución de conductividad, κ , conocida.

$$E = V/l; \text{ con } l = R \times S \quad (3.51)$$

Donde S es la sección transversal de la celda de microelectroforesis; las dimensiones de la celda dadas por los fabricantes son: $14 \pm 0.1 \times 0.7 \pm 0.1 \text{ mm}^2$.

La resistencia de la celda llena con KCl (0.1 M) se

* Debido al tamaño de la celda de microelectroforesis, la caída del potencial se produce dentro de la misma. Nótese que se desprecian los efectos de la polarización de los electrodos.

medió a $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ con un puente conductimétrico Leeds & Northrup 4959. El valor de la resistencia fue tomado como el promedio de 5 lecturas. Esta operación se repitió cada vez que la celda fue desmontada.

3.2.2.3 DETERMINACION DE LOS PLANOS DE FLUJO NULO

Cuando se aplica un campo eléctrico a lo largo de la celda de microelectroforesis, se genera un flujo sobre sus paredes. Este, el flujo electroosmótico, es una propiedad electrocinética de la interfaz vidrio/solución que se manifiesta en tubos capilares, como lo es en sí la celda de microelectroforesis. Al ser el sistema cerrado (Fig. 3.3), el flujo electroosmótico se compensa por el movimiento de líquido en sentido contrario. Para medir la verdadera movilidad electroforética es, por lo tanto, necesario conocer las posiciones de los planos de flujo nulo. La posición de estos planos es una función de la geometría y del tamaño de la celda (Shaw, 1969; Hunter, 1981).

En este caso en particular, la posición de los planos de flujo nulo se calculó usando las ecuaciones:

$$x_1 = a_1 t \quad (3.52)$$

$$x_2 = a_2 t \quad (3.53)$$

con

$$a_1 = 0.5 \pm [(1/12) + (32t/h\pi^5)]^{1/2} \quad (3.54)$$

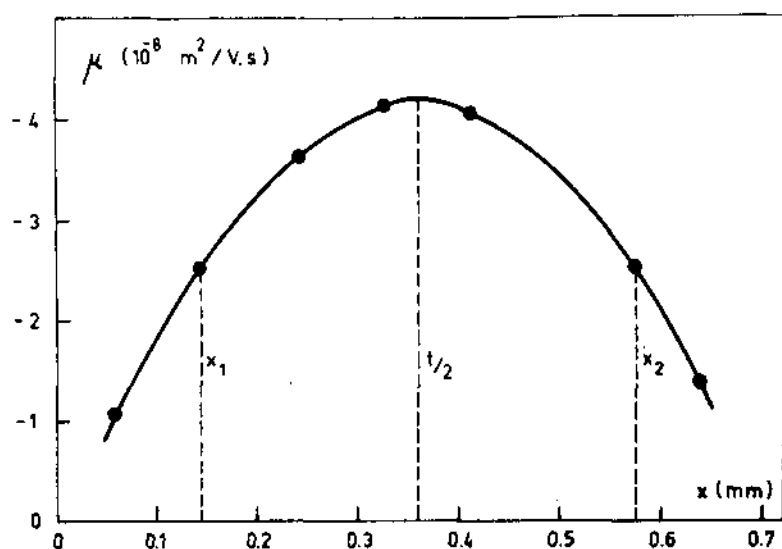


Fig. 3.4 Movilidad electroforética de partículas de latex carboxílico en función de la distancia del plano de medición a la cara anterior de la celda; $t = 25^\circ\text{C}$.

Donde x_1 y x_2 son las distancias entre los planos de flujo nulo y la cara anterior de la celda, t es el espesor de la misma y h su altura.

La Fig. 3.4 muestra la variación de la movilidad electroforética de partículas de latex carboxílico suspendidas en agua en función de la distancia a la cara anterior de la celda, x . La forma parabólica de la curva ilustra la contribución del flujo neto a la velocidad de las partículas.

Todas las medidas fueron realizadas sobre los planos x_1 y x_2 .

3.2.2.4 PROCEDIMIENTO

El óxido fue suspendido en soluciones de KNO_3 , KCl y KClO_4 10^{-3} M, y el pH de las suspensiones, que contenían ~ 0.05 g de Fe_3O_4 por dm^3 , fue ajustado con KOH 0.1 M y el ácido correspondiente. Luego, las suspensiones fueron dejadas equilibrar durante ~ 12 horas.

Para las medidas de movilidad electroforética se aplicaron los criterios de van der Minne y Hermanie (1953), y la velocidad de las partículas fue tomada como el promedio de 30 pares de lecturas realizadas alternando la polaridad. La temperatura fue mantenida en $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ y el potencial aplicado fue ~ 5 V/cm.

Antes de medir la movilidad, el pH de las suspensiones fue medido con un error de ± 0.02 unidades con un pHmetro Orion Ionanalyzer 901, usando un electrodo combinado Orion 91-02.

Durante el manipuleo de las suspensiones se tuvo especial cuidado para evitar la carbonatación de las mismas.

3.2.3 TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

3.2.3.1 EQUIPO

En la Fig. 3.5 se muestra un esquema de la celda de titulación empleada en esta serie de experimentos. La celda posee una camisa de termostatación, y su capaci-

dad máxima es 150 cm^3 . La tapa, construida en Lucite, fue preforada para colocar el electrodo de vidrio (A), el "puente salino" (C), el pico de la bureta (D), y el termómetro (E), y para permitir la entrada y salida de N_2 . El electrodo de referencia (B) está ubicado en un segundo recipiente, que está conectado con la suspensión a través del "puente salino" (C). Este tiene una abertura de $\sim 1 \text{ mm}$ de diámetro que permite el paso de las par-

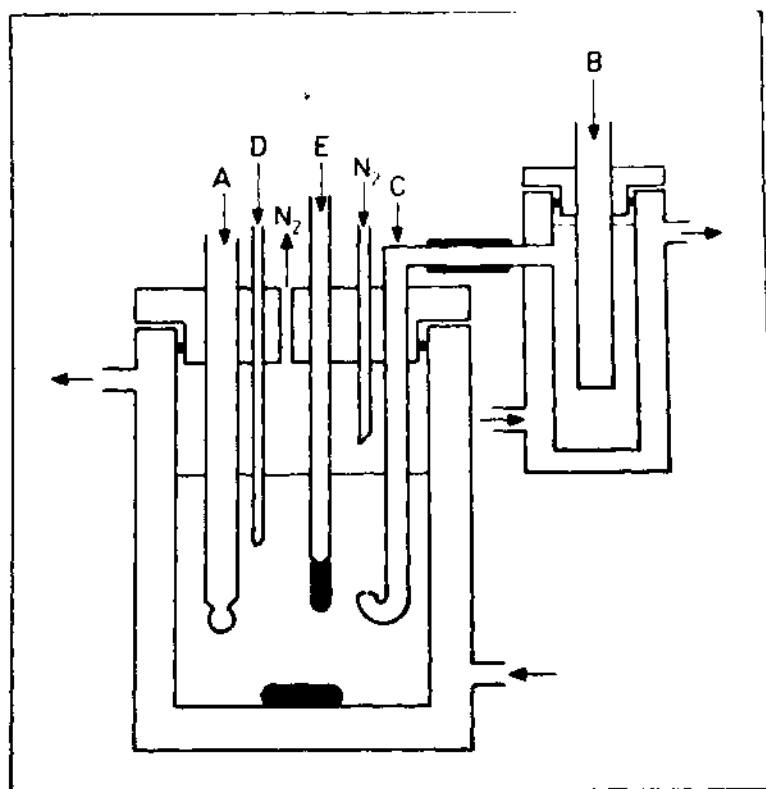


Fig. 3.5 Esquema de la celda de titulación: A) electrodo de vidrio; B) electrodo de referencia; C) puente salino; D) pico de bureta; E) termómetro.

tículas del sólido y el "gancho", que se observa, asegura que la deposición de las partículas no bloquee la unión líquida. Tanto el recipiente en donde se encuentra el electrodo de referencia, como el "puente salino", fueron llenados con la misma solución que se equilibró con el óxido. Este recipiente y la celda de titulación fueron mantenidos a la misma temperatura.

El diseño del "puente salino" (C) fue desarrollado por Breeuwsma (1973) para evitar el efecto de suspensión que falsea la determinación del pH (Overbeek, 1952). Este diseño permite, además, minimizar el efecto de la agitación sobre el potencial de unión líquida y evitar que las partículas del sólido bloqueen la unión líquida del electrodo de referencia.

Para las medidas de pH se empleó un electrodo de vidrio Metrohm AG 9100 y un electrodo de calomel Radiometer K 401. El potencial fue medido con un milivoltímetro Mettler DK 10 cuya salida fue leída en un multímetro digital Fluke 8000A; el error de las medidas fue ± 0.1 mV.

La solución titulante fue agregada con una bureta automática con lectura digital Mettler DV 11, que permite agregar fracciones de volumen de 0.02 cm^3 con un error de 1%.

El óxido fue mantenido en suspensión con un agitador magnético.

3.2.3.2 PROCEDIMIENTO

Sobre 100 cm³ de una solución de KNO₃ de una determinada concentración, se agregó una cantidad medida de Fe₃O₄ (~ 2 g). La suspensión resultante fue dejada equilibrar durante 90 minutos a pH ~ 4 y luego titulada con KOH 0.1 M. El pH de la suspensión fue leído 3 o 4 minutos después de cada agregado de titulante; este período es suficiente para obtener una lectura de pH constante (ver Sec. 3.4.2). En todos los casos se realizaron curvas de titulación blanco (sin óxido).

Antes de suspender el óxido se agregaron 0.2 cm³ de HNO₃ 0.1 M. Los experimentos fueron realizados bajo atmósfera de N₂.

El pH fue medido con un error de ± 0.02 unidades. Los electrodos se calibraron siempre a la temperatura de trabajo (30-80°C). La concentración de KNO₃ varió entre 10⁻¹ y 10⁻³ M.

3.2.3.3 CALCULO DE LA DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL

Y DETERMINACION DEL PUNTO DE CARGA CERO

La densidad de carga superficial desarrollada sobre la superficie de un óxido suspendido en un medio acuoso puede medirse a partir de la diferencia del consumo de base o ácido necesario para producir el mismo cambio de pH en la suspensión y en el blanco. Las densidades de

adsorción de H^+ y OH^- , Γ_H^+ y Γ_{OH^-} , se relacionan con el consumo de ácido o de base a través de la ecuación:

$$\begin{aligned} mA (\Delta \Gamma_H^+ - \Delta \Gamma_{OH^-}) &= \\ &= [(n_H^+ - n_{OH^-})_{pH_2} - (n_H^+ - n_{OH^-})_{pH_1}]_s - \\ &\quad - [(n_H^+ - n_{OH^-})_{pH_2} - (n_H^+ - n_{OH^-})_{pH_1}]_b \quad (3.55) \end{aligned}$$

donde n_{OH^-} y n_H^+ son el número de equivalentes de OH^- y de H^+ agregados al blanco, b, y a la suspensión, s, para llevar el pH desde pH_1 hasta pH_2 . A es el área específica del óxido y m la masa del sólido suspendido.

En el punto de carga cero se cumple $\Gamma_{OH^-} = \Gamma_H^+$, y si se toma a este punto como referencia para expresar los incrementos de pH ($pH_1 = pH_0$), la diferencia $\Delta \Gamma_H^+ - \Delta \Gamma_{OH^-}$ se convierte en $\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH^-}$, que puede calcularse con la expresión,

$$\begin{aligned} mA (\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH^-}) &= \\ &= [(V_{KOH})_b - (V_{KOH})_s]_{pH} N_{KOH} - \\ &\quad - [(V_{KOH})_b - (V_{KOH})_s]_{pH_0} N_{KOH} \quad (3.56) \end{aligned}$$

y la densidad de carga superficial queda definida por,

$$\sigma_o = F (\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH^-}) \quad (3.57)$$

Debe hacerse notar que la nomenclatura Γ_H^+ y Γ_{OH^-} , que representa la adsorción de los iones determinantes del potencial, es equivalente a la nomenclatura empleada por el concepto de formación de sitios superficiales cargados; por ejemplo,

$$\Gamma_H^+ = Na^{-1} [(SOH_2^+) + (SOH_2^+ \dots A^-)]$$

(ver Ecs. 3.1' y 3.45). La nomenclatura usada en esta sección fue elegida por ser más general, ya que no depende de la validez de ningún modelo en particular. De cualquier manera, en la Ec. 3.57 se supone implícitamente que los únicos iones adsorbidos en el plano superficial son H^+ y OH^- . Cuando existe adsorción química esto pierde validez, y el cálculo de la densidad de carga superficial a partir de titulaciones potenciométricas depende del modelo que se acepte como válido (Sec. 4.1.3.4).

Si el óxido titulado está libre de ácido o base, el último término de la Ec.3.56 se reduce a cero. El punto de carga cero queda, así, definido por el valor de pH que corresponde al punto de intersección de las curvas de titulación blanco y suspensión, y la densidad de carga superficial puede ser calculada a través del procedimiento gráfico ilustrado en la Fig. 3.6. El error de la medida de σ_0 fue $\pm 0.2 \mu C/cm^2$.

Si el óxido a titular contiene un cierto exceso de base o ácido, la densidad de carga superficial puede ser referida a un dado valor de pH y calculada a través de las Ecs. 3.56 y 3.57. Cuando el electrolito se comporta como indiferente, el punto de carga cero queda definido por el punto de intersección de las curvas σ_0 vs. pH correspondientes a las distintas fuerzas iónicas

(Overbeek, 1952), y la densidad de carga superficial puede ser recalculada.

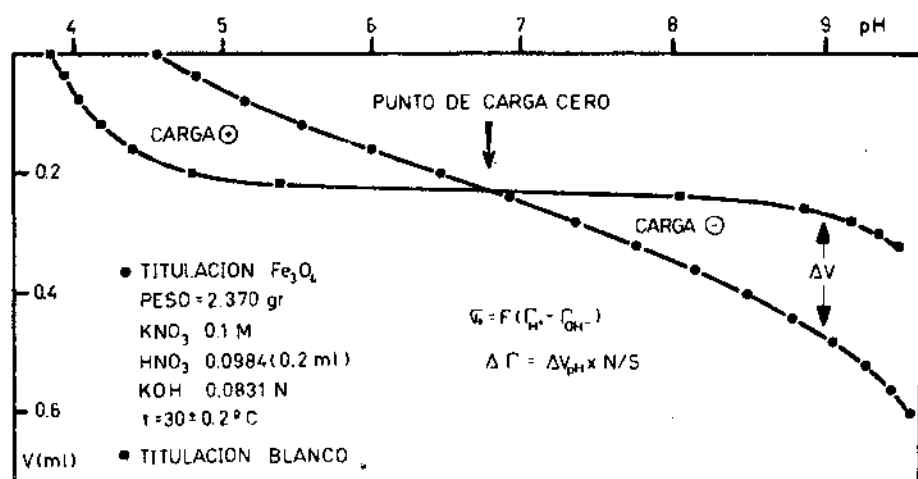


Fig. 3.6 Representación gráfica del método de determinación del punto de carga cero y de la densidad de carga superficial a partir de curvas de titulación.

3.2.4 METODO DE AGREGADOS

3.2.4.1 EQUIPO

Para estos experimentos se empleó un equipo similar al usado en el caso anterior. En este caso, el electrodo de referencia fue colocado dentro de la celda que contiene la suspensión; debe hacerse notar que en el punto de carga cero el efecto de suspensión es nulo (Overbeek, 1952). Para el agregado del óxido se construyó una pieza en PTFE que permitió agregar el sólido desde adentro de la celda. El óxido fue mantenido en suspensión con la

ayuda de un agitador magnético.

Los cambios de pH fueron fueron registrados en un graficador Mettler GA 13.

3.2.4.2 PROCEDIMIENTO

Sobre 50 cm³ de una solución 0.1 M de KNO₃, termos-
tatizada a 30±0.2°C y cuyo pH inicial había sido ajusta-
do con HNO₃ o KOH, se agregaron 0.5 g de Fe₃O₄. La va-
riación del pH causada por el agregado del óxido fue
graficada en función del tiempo.

En cada experimento se usaron muestras nuevas de
óxido y de solución, y se tuvo especial cuidado para
evitar la carbonatación de las suspensiones.

3.3 RESULTADOS

3.3.1 MOVILIDADES ELECTROFORETICAS

La Fig. 3.7 muestra la variación de la movilidad
electroforética de las partículas de Fe₃O₄ en función
del pH de la suspensión para los tres electrolitos es-
tudiados. El punto isoeléctrico de las partículas co-
rresponde en los tres casos a un valor de pH igual a
6.90±0.10.

La Fig. 3.7 es una clara ilustración de la existen-
cia de cargas superficiales y de su relación con el pH

del medio. A valores de pH menores que el punto isoeléctrico, la superficie de Fe_3O_4 está positivamente cargada y las partículas tienen movilidad positiva. El valor de la movilidad se mantiene aproximadamente constante hasta las proximidades del punto isoeléctrico, en donde varía abruptamente para luego nivelarse en la zona alcalina de la curva donde las partículas tienen carga negativa.

La Fig. 3.7 muestra el efecto de los contraiones y

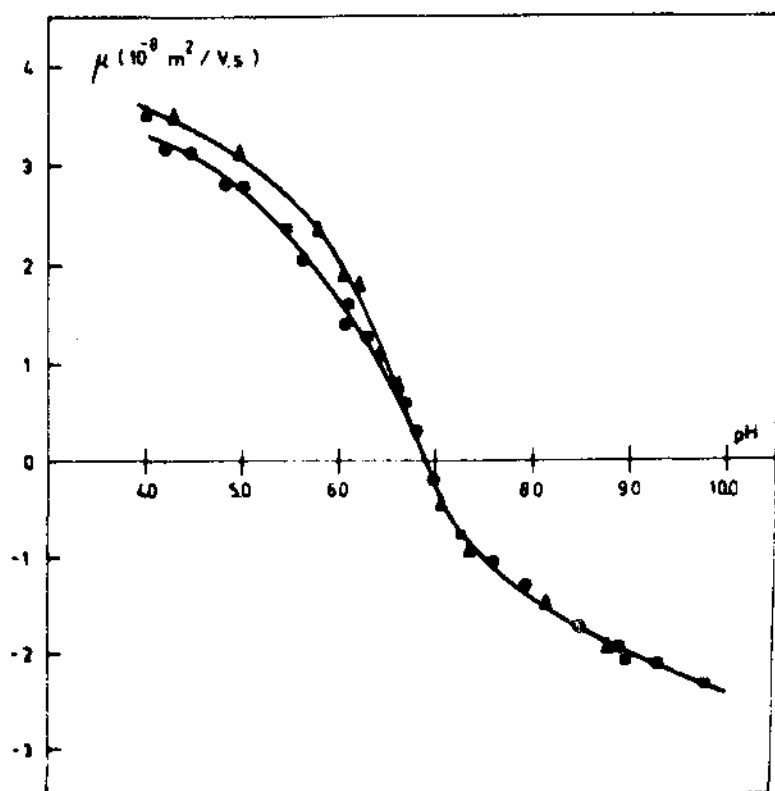


Fig. 3.7 Movilidad electroforética de partículas de Fe_3O_4 en función de pH; en presencia de: (●) KNO_3 ; (▲) KCl ; (■) KClO_4 ; concentración de electrolito: 0.001 M; $t = 25^\circ\text{C}$.

coiones sobre la movilidad electroforética. En la región de carga positiva, el valor de la movilidad de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en KCl es ligeramente superior a aquellos medidos en presencia de KNO_3 y KClO_4 ; las curvas obtenidas en estos dos últimos casos son prácticamente coincidentes. En la región de pH donde la superficie está negativamente cargada, el ion K^+ es el contraión y los coiones son los aniones NO_3^- , Cl^- y ClO_4^- . En esta región se observa una única curva para los tres casos. Estas observaciones indican la muy poca o nula contribución de los coiones al balance de la carga superficial, la cual está prácticamente balanceada por la adsorción de contraiones (ver Fig. 3.32; cf. Overbeek, 1952; Hunter, 1981).

3.3.2 DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL

La Fig. 3.8 muestra la variación de la densidad de carga superficial de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración de KNO_3 a 30°C . El punto de carga cero a esta temperatura es 6.80 ± 0.05 unidades de pH. Las curvas σ_0 vs. pH se intersectan en ese punto, demostrando la aplicabilidad del criterio adoptado para la determinación del punto de carga cero a partir de titulaciones potenciométricas de suspensiones acuosas ejemplificado en la Fig. 3.6.

La Fig. 3.8 muestra que, al igual que para otros sistemas óxido/solución, las curvas σ_0 vs. pH son prácticamente simétricas respecto del punto de carga cero, y que éstas son convexas respecto al eje de pH y tienden a linealizarse con el aumento de la fuerza iónica. Esta figu-

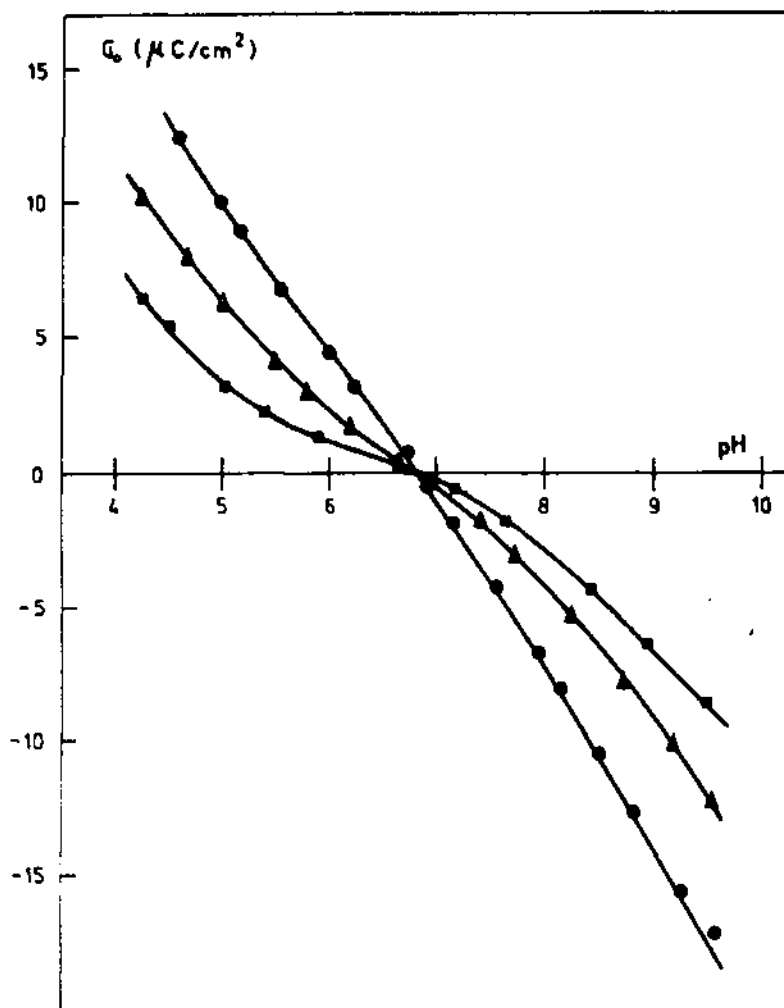


Fig. 3.8 Carga superficial de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración de KNO_3 : (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; temperatura: 30°C .

ra también muestra que el valor absoluto de σ_0 aumenta al incrementarse la la concentración de electrolito y que éste no alcanza un valor de saturación, aún a valores de pH extremos y a fuerzas iónicas elevadas.

Las Figs. 3.9 y 3.10 presentan la misma información

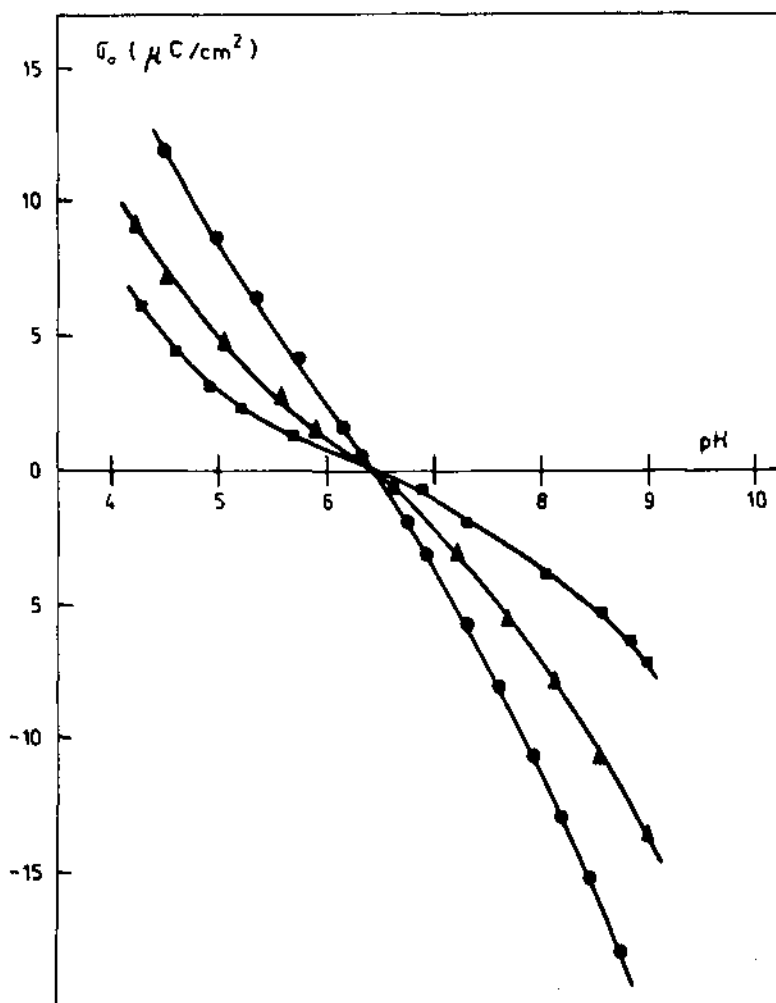


Fig. 3.9 Carga superficial de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración de KNO_3 : (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; temperatura: 50°C .

que la figura anterior para 50 y 80°C, respectivamente. Las características generales observadas a 30°C se mantienen a 50 y 80°C. Sin embargo, en las Figs. 3.9 y 3.10 se puede apreciar que la influencia de la fuerza iónica sobre el valor de la densidad de carga superficial disminuye

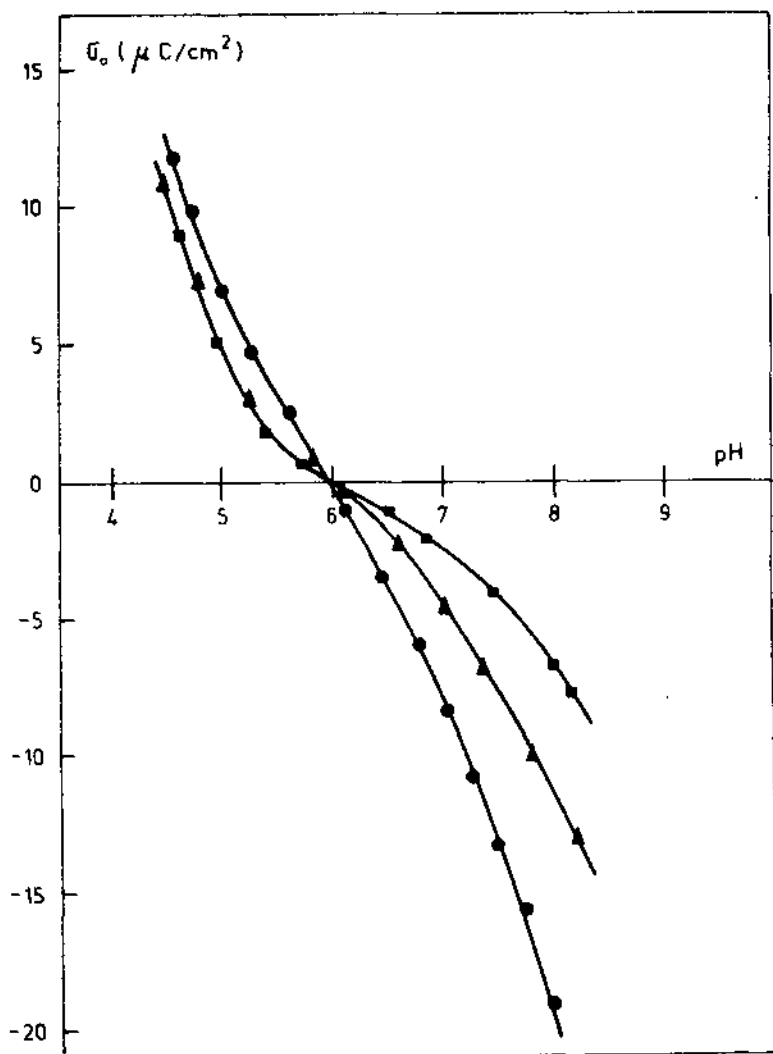


Fig. 3.10 Carga superficial de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración de KNO_3 : (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; temperatura: 80°C.

nuye con el aumento de la temperatura, especialmente en la zona de carga positiva. En esta zona, la diferencia entre las curvas σ_0 vs. pH obtenidas para las distintas concentraciones tiende a desaparecer, y a 80°C las curvas para 10^{-2} y 10^{-3} M se confunden en una. La comparación de las Figs. 3.8-3.10 también muestra que la simetría disminuye al aumentar la temperatura.

El punto de carga cero de la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ disminuye cuando la temperatura aumenta; en la Tabla 3.3 se presentan los valores de los puntos de carga cero para las tres temperaturas estudiadas.

TABLA 3.3
PUNTOS DE CARGA CERO DE LA INTERFAZ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$
PARA VARIAS TEMPERATURAS*

$t/^{\circ}\text{C}$	pH_0
30	6.80 ± 0.05
50	6.45 ± 0.05
80	6.00 ± 0.05

* Obtenidos a partir de titulaciones potenciométricas.

Otro efecto causado por el incremento de la temperatura es el aumento de la velocidad del cambio de la densidad de carga superficial con el pH del medio, como lo

indica la Fig. 3.11, donde la diferencia $\Delta pH = pH - pH_0$, se grafica en función del valor absoluto de σ_0 para las tres temperaturas estudiadas y concentración de KNO_3 10^{-1} M. A fuerzas iónicas menores que 10^{-1} M, la dependencia de ΔpH con $|\sigma_0|$ es más compleja que la mostrada

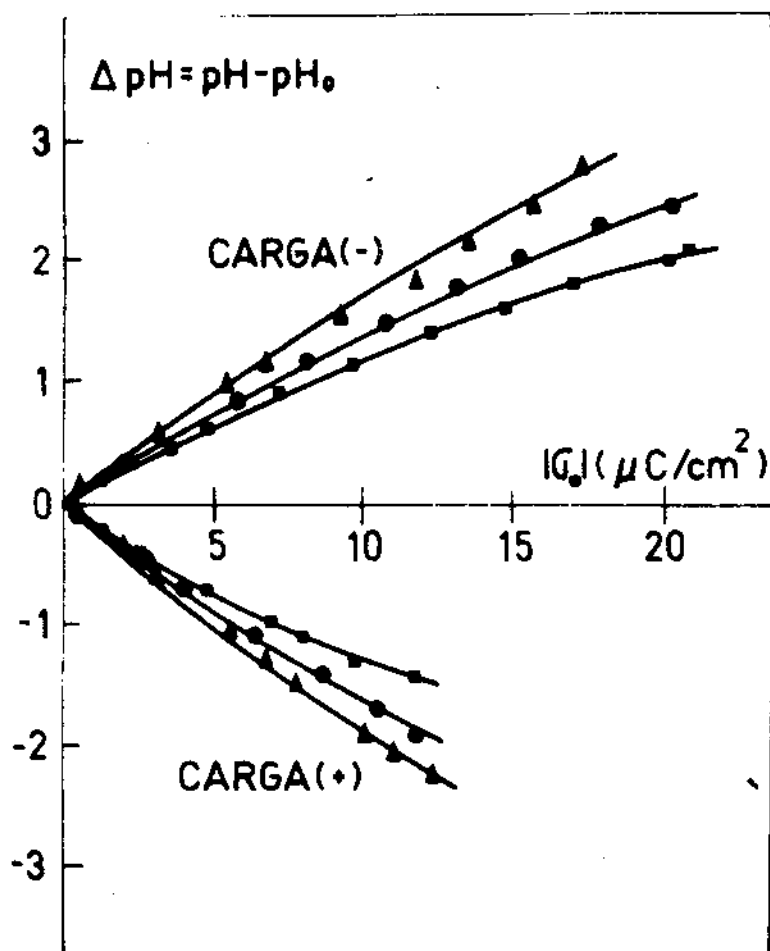


Fig. 3.11 Variación de ΔpH en función del valor absoluto de la densidad de carga superficial de Fe_3O_4 y de la temperatura: (Δ) $30^\circ C$; ($\bullet$) $50^\circ C$; ($\blacksquare$) $80^\circ C$; $[KNO_3] = 0.1$ M.

en la Fig. 3.11; a valores bajos de ΔpH , el valor absoluto de la densidad de carga superficial disminuye al aumentar la temperatura, pero aumenta a valores de ΔpH más altos.

3.3.3 METODO DE AGREGADOS

El agregado de Fe_3O_4 sobre una solución acuosa hace

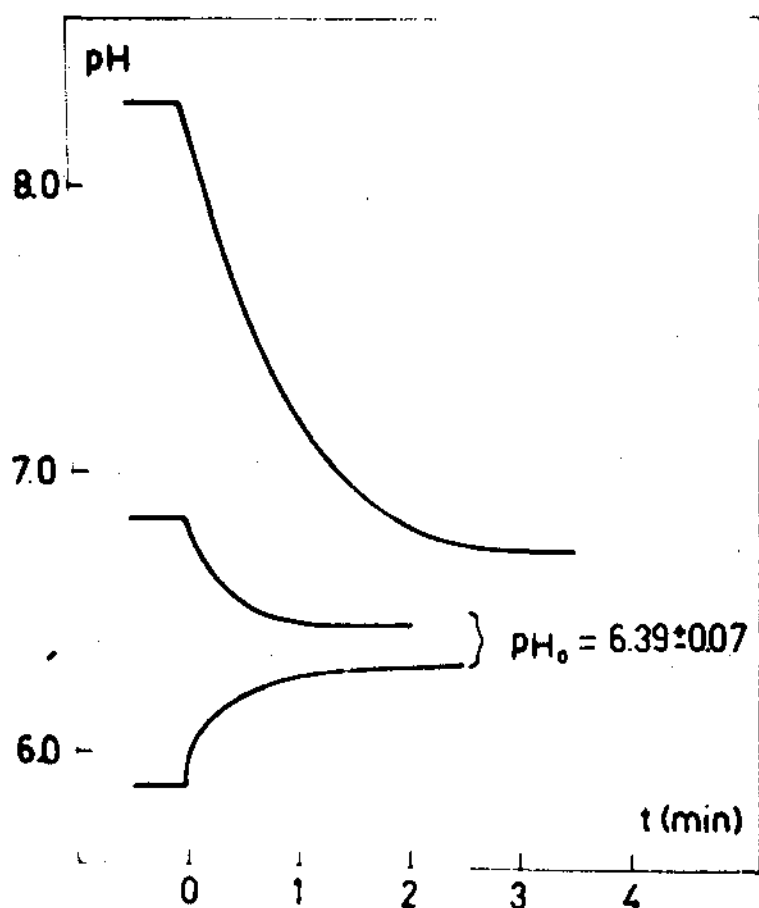


Fig. 3.12 Variación del valor de pH de una solución 0.1 M de KNO_3 después del agregado de 0.5 g de Fe_3O_4 ; $V = 50 \text{ cm}^3$; $t = 30^\circ C$.

que el pH de la solución varíe hacia el valor de pH que corresponde al punto de carga cero del óxido. La magnitud de esta variación depende del pH inicial de la solución, de la concentración y naturaleza del electrolito presente en el medio, y de la relación de masa de sólido a volumen de la solución. La Fig. 3.12 muestra el cambio del pH de una solución (50 cm^3) de $\text{KNO}_3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ causado por el agregado de 0.5 g de Fe_3O_4 en función del tiempo de equilibración y del pH inicial de la solución cuando la temperatura es 30°C . Esta figura indica que la variación del pH es muy rápida y que, después de ~ 3 minutos de equilibración, el pH de la suspensión resultante permanece constante.

La Fig. 3.12 muestra que el punto de carga cero determinado por este método está comprendido entre los valores de pH 6.46 y 6.32, y, si bien es algo menor que el punto de carga cero determinado a partir de titulaciones potenciométricas, la concordancia es aceptable (cf. Sec 3.4.3).

3.4 DISCUSION

3.4.1 ADSORCION DE IONES INDIFERENTES

Las curvas de movilidad electroforética en función del pH del medio (Fig. 3.7), las características de las

Figs. 3.8-3.10, y la excelente concordancia entre los puntos isoeléctrico (medido a 25°C) y de carga cero (obtenido a partir de titulaciones potenciométricas a 30°C), confirman que los electrolitos KNO_3 , KCl y KClO_4 se comportan como electrolitos indiferentes frente a la interfaz Fe_3O_4 /solución. Los iones K^+ , NO_3^- , Cl^- y ClO_4^- tienen el mismo potencial de adsorción específica y, según la terminología de los modelos de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales (Yates et al, 1974; Davis et al, 1978), se cumple:

$$K_{\text{K}^+}^{\text{int}} = K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}} = K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}} = K_{\text{ClO}_4^-}^{\text{int}} \quad (3.58)$$

Como regla general, las sales compuestas por iones inorgánicos univalentes provenientes de ácidos y bases fuertes se comportan como electrolitos indiferentes frente a los sistemas óxido/solución. La excepción más común a esta regla la constituyen las sales que contienen iones I^- , Br^- o Li^+ (Bérubé y de Bruyn, 1968b; Blok y de Bruyn, 1970a; Breeuwsma y Lyklema, 1971; Yates, 1975; Smit y Holten, 1980; Shiao y Meyer, 1981).

La igualdad 3.58 indica que los iones K^+ , Cl^- , NO_3^- y ClO_4^- se adsorben en la interfaz Fe_3O_4 /solución con la misma intensidad. Esto es sólo válido en el punto de carga cero, donde $\psi_\beta = 0$ (cf. Ec. 3.13). Más allá del punto de carga cero, debe esperarse que la energía de adsorción de estos iones sea diferente, ya que el potencial en el

plano de Stern es una función de la capacidad de la capa interna de Helmholtz, C_1 , y ésta es inversamente proporcional a la distancia β , que se identifica con el radio de los contraiones (Ec. 3.107; Sec. 3.4.6.3). Los cambios de ψ_β deben manifestarse en ψ_d , y el valor de la movilidad electroforética debe aumentar con el aumento de C_1 (cf. Figs. 3.28 y 3.29); se supone que σ_o y ψ_o son constantes (a un dado pH y concentración), y que C_2 es constante para todo electrolito. Cuando las partículas de Fe_3O_4 están positivamente cargadas, la mayor movilidad se observa en KCl, mientras que la movilidad de las partículas suspendidas en KNO_3 y $KClO_4$ es prácticamente la misma (Fig. 3.7). Estas observaciones concuerdan con lo que debe esperarse a partir de la variación de C_1 con el tamaño de los contraiones; C_1 decrece siguiendo el orden,

$$Cl^- > NO_3^- \approx ClO_4^- \quad (3.59)$$

Debido al gran número de magnitudes interrelacionadas, el establecimiento de secuencias de adsorción a partir de los resultados presentados en la Fig. 3.7 no está exento de riesgos. De acuerdo con las ideas arriba expresadas, debe esperarse que la movilidad negativa de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en KNO_3 sea, a igual $|\Delta pH|$, $= |pH - pH_o|$, mayor, en valor absoluto, que la movilidad positiva (cf. Sec. 3.4.6.3). Sin embargo, esto está en contraposición con la observación experimental (Fig.

3.7); la asimetría que muestra la Fig. 3.7 ha sido observada para otros sistemas óxido/solución (James y Healy, 1972b; Matijevic y Scheiner, 1978; Regazzoni et al, 1979) y aún para el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ (Tewari et al, 1973).

Las secuencias de adsorción de cationes o de aniones univalentes, determinadas a partir de datos experimentales más directos (por ejemplo, curvas σ_0 vs. pH), fueron interpretadas en términos de interacciones del tipo Gurney entre la superficie y el ion (Bérubé y de Bruyn, 1968b; Dumont y Watillon, 1971; Dumont et al, 1976; Mac Cafferty y Zettlemoyer, 1971); en solución, iones con propiedades ordenativas (rompedores o formadores de estructura) similares se atraen, mientras que iones con propiedades ordenativas distintas se repelen. Así, se sugirió que si la superficie adsorbe iones formadores de estructura, se comportará como formadora de estructura, y viceversa. En la Tabla 3.4 se presentan las secuencias de adsorción de iones univalentes para algunos sistemas óxido/solución; en ésta se incluyen los valores de los puntos de carga cero de los óxidos listados.

Los óxidos presentados en la Tabla 3.4, con excepción de SiO_2 , poseen calores de inmersión menores que -400 erg/cm^2 (Healy y Fuerstenau, 1965) y puntos de carga cero mayores que 4 unidades de pH y deben, según Dumont et al (1976), comportarse como superficies forma-

TABLA 3.4

SECUENCIAS DE ADSORCION DE IONES INORGANICOS UNIVALENTES
EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

OXIDO	pH _o	SECUENCIA	REFERENCIA
Fe ₃ O ₄	6.80	Cl ⁻ > NO ₃ ⁻ ≈ ClO ₄ ⁻	Este trabajo
UO ₂	4.50	ClO ₄ ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻	Maroto (1970)
ZrO ₂	6.50	Cl ⁻ > NO ₃ ⁻ > ClO ₄ ⁻	Regazzoni et al (1979)
TiO ₂	5.90	Cl ⁻ ≈ NO ₃ ⁻ ≈ ClO ₄ ⁻	Bérubé y de Bruyn (1968b)
ZnO	8.00	Cl ⁻ > NO ₃ ⁻ ≈ ClO ₄ ⁻	Blok y de Bruyn (1970b)
α-Fe ₂ O ₃	8.40	NO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > ClO ₄ ⁻	Dumont et al (1976)
		Cl ⁻ > NO ₃ ⁻ > ClO ₄ ⁻	Onoda y de Bruyn (1966)
SiO ₂	~3	Cs ⁺ > K ⁺ > Li ⁺	Tadros y Lyklema (1968)
		Cs ⁺ > K ⁺ > Li ⁺	Abendroth (1970)

TABLA 3.4 (cont.)

SECUENCIAS DE ADSORCION DE IONES INORGANICOS UNIVALENTES
EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

OXIDO	pH _o	SECUENCIA	REFERENCIA
K ⁺ -vidrio	6.0	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ ≈ Cs ⁺	Tadros y Lyklema (1969a)
TiO ₂	5.90	Li ⁺ > Na ⁺ > Cs ⁺	Bérubé y de Bruyn (1968b)
		Li ⁺ > K ⁺	Yates y Healy (1980)
α-Fe ₂ O ₃	8.40	Li ⁺ > K ⁺ ≈ Cs ⁺	Breeuwsma y Lyklema (1971)
		Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ ≈ Cs ⁺	Dumont et al (1976)

doras de estructura. El calor de inmersión de Fe_3O_4 es -646 erg/cm^2 (Milonjic et al, 1975) y el punto de carga cero (a 30°C) es 6.80. Debe, así, esperarse que la superficie de Fe_3O_4 se comporte como una superficie formadora de estructura, y la secuencia de adsorción de aniones indiferentes en la interfaz Fe_3O_4 /solución debe ser la representada por la Ec. 3.59.

3.4.2 VELOCIDAD DE LA DISOCIACION DE SITIOS SUPERFICIALES

La información obtenida a través de la técnica de agregados (Fig. 3.12) muestra que la superficie de Fe_3O_4 adquiere rápidamente un cierto estado de carga. Para otros sistemas se ha observado, sin embargo, que el desarrollo de la carga superficial procede en dos pasos sucesivos cinéticamente bien diferenciados (Onoda y de Bruyn, 1966; Bérubé y de Bruyn, 1968a; Blok y de Bruyn, 1970b; Trimbos y Stein, 1980a, 1980b). El primer paso se manifiesta como una variación rápida del pH del medio y se completa muy pocos minutos después del agregado del óxido sobre la solución (o del agregado de la solución titulante sobre la suspensión). Este proceso representa más del 90% de la adsorción total de iones H^+ o OH^- (Onoda y de Bruyn, 1966; Bérubé y de Bruyn, 1968a; Blok y de Bruyn, 1970b). El segundo, es mucho más lento, y dependiendo del sistema puede durar días o semanas (Onoda

y de Bruyn, 1966; Bérubé y de Bruyn, 1968a; Blok y de Bruyn, 1970b).

Mientras que está claramente establecido que el primer paso se debe a la interacción entre los grupos superficiales OH y protones, las interpretaciones dadas para explicar el origen de la segunda etapa de relajación de pH son variadas. Korpi (1965) sugirió que ésta se debe al intercambio lento de grupos superficiales OH por aniones monovalentes. Por otra parte, Onoda y de Bruyn (1966) interpretaron que se debe a la difusión lenta de protones dentro de la fase sólida; probablemente debida a la microporosidad del óxido. Una explicación conciliatoria fue ofrecida por Bérubé et al (1967), quienes, a través de un estudio de intercambio de tritio en el sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /solución, concluyeron que la difusión de protones dentro del sólido debe estar acompañada por un proceso de intercambio similar al propuesto por Korpi (1965).

La hipótesis del intercambio de grupos OH por el anión no explica, sin embargo, la relajación observada en la región de carga negativa, donde los cationes son los contraiones. Por otra parte, la difusión lenta de protones hacia dentro y fuera del sólido puede ser descartada; a través de medidas del coeficiente de difusión de tritio en sílice (SiO_2) microporosa (Smit et al, 1981), Smit (1981) concluyó que el intercambio de protones (prove-

nientes de los sitios superficiales y de los microporos) entre la superficie y la solución se completa muy rápidamente. Recientemente, Trimbos y Stein (1980b) interpretaron que el segundo paso de la relajación de pH es causado por la interacción lenta entre los sitios SOH y H^+ debida a cambios en la banda de conducción de óxidos semiconductores.

Es razonable pensar que el origen de la segunda etapa de relajación pueda estar relacionado con la disolución "superficial" del óxido y la posterior hidrólisis de los iones metálicos (Blok y de Bruyn, 1970b). La disolución de un óxido metálico para alcanzar su equilibrio de solubilidad es un proceso lento cuya velocidad está controlada por varios factores, entre ellos, el tamaño y la cristalinidad de las partículas (Kittrick, 1966; Langmuir, 1969; Stumm y Morgan, 1970). De aquí, que óxidos cristalinos como el caracterizado en este trabajo puedan producir un único y rápido cambio de pH (Fig. 3.12); esto fue corroborado por experimentos preliminares de titulaciones potenciométricas de suspensiones de Fe_3O_4 .

De esta discusión se desprende que la información obtenida a través de la técnica de titulación potenciométrica (rápida) de suspensiones acuosas representa el carácter ácido-base de los grupos superficiales, y es una medida del balance de los sitios disociados.

Debe mencionarse que, a través del empleo de técnicas de relajación (salto de presión), se ha intentado caracterizar cinéticamente al proceso de adsorción de iones H^+ sobre TiO_2 (Ashida et al, 1981), $\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-FeOOH$ y Fe_3O_4 (Astumian et al, 1981). Aunque el origen de la relajación observada no es muy claro, estos autores sugirieron que la adsorción de H^+ es un proceso extremadamente rápido.

3.4.3 COMPARACION CON DATOS DE LITERATURA

Los valores de los puntos isoeléctrico y de carga cero presentados en este trabajo, se comparan en la Tabla 3.5 con los valores publicados en la literatura; éstos corresponden a temperaturas que oscilan entre 25 y 30°C. Como puede observarse, salvo algunas excepciones (Milonjic et al, 1978), los valores de los puntos de carga cero e isoeléctrico muestran una concordancia muy buena.

Los datos publicados por Milonjic et al (1978) se encuentran por encima del intervalo 6.4-7.0. Ya que el sólido caracterizado por Milonjic et al (1978) fue una muestra de Fe_3O_4 natural que no fue sometida a tratamiento alguno, sus resultados pueden ser explicados en base a la presencia de impurezas en la superficie del óxido. Debe mencionarse que en un estudio anterior (Milonjic et al, 1975), realizado con la misma muestra pero tratada

con HNO_3 2 M, se obtuvo un valor de punto de carga cero igual a 6.5.

Los resultados publicados por Ardizzone et al (1982a) sugieren que la densidad de carga superficial de Fe_3O_4 se hace más positiva cuanto menor es el valor de pH de la solución en la que el óxido es dejado equilibrar antes de la titulación. A partir de esta observación, Ardizzone et al (1982a) concluyeron que el punto de carga cero de Fe_3O_4 aumenta con la disminución del valor del pH inicial. Según estos autores, éste varía entre 6.5 y 7.5 cuando el pH inicial disminuye desde 7.0 hasta 5.5, y permanece constante (7.5) cuando el pH inicial es menor que 5.5; el valor $\text{pH}_0 = 6.5$ fue obtenido extrapolando las curvas σ_0 vs. pH que corresponden a $\text{pH}_1 = 7.0$. Si las conclusiones de Ardizzone et al (1982a) fueran válidas, el valor del punto de carga cero que debería haberse obtenido en el presente estudio tendría que haber sido muy próximo a 7.5; el valor del pH de la solución inicialmente equilibrada con el óxido fue aproximadamente 4. Las conclusiones de Ardizzone et al (1982a) están en contraposición con los resultados presentados en la Fig. 3.8 y con la observación experimental de Tewari y McLean (1972). Por otra parte, Ardizzone et al (1982a) puntualizaron que el aumento de la carga positiva con la disminución del valor del pH inicial es un efecto muy mar-

TABLA 3.5

DATOS DE LITERATURA PARA LA INTERFAZ MAGNETITA/SOLUCION*

MEDIO	pH _o δ pH _{fe} **	METODO	REFERENCIA
KNO ₃	6.80	titulaciones	Este trabajo
KNO ₃	6.40	agregados	Este trabajo
KNO ₃	6.90	movilidades	Este trabajo
KNO ₃	7.00	movilidades	Tewari et al (1973)
KNO ₃	6.55	titulaciones	Tewari y McLean (1972)
KNO ₃	6.55	agregados	Tewari y McLean (1972)
H ₂ O	6.50	movilidades	Iwasaki et al (1962)
KNO ₃	6.40	agregados	Ahmed y Maksimov (1968)
KCl y NaCl	6.50	agregados	Milonjic et al (1975)
NaCl	8.8-9.9	titulaciones	Milonjic et al (1978)

TABLA 3.5 (cont.)

DATOS DE LITERATURA PARA LA INTERFAZ MAGNETITA/SOLUCION*

MEDIO	pH _o & pH _{ie} **	METODO	REFERENCIA
KNO ₃	6.5-7.5	titulaciones	Ardizzone et al (1982a)
(CH ₃) ₄ NCIO ₄	7.10	titulaciones	Astumian et al (1981)
(CH ₃) ₄ NCIO ₄	7.10	movilidades	Astumian et al (1981)

* Para 25-30°C.

** A partir de mediciones de movilidades electroforéticas.

cado a bajas concentraciones de electrolito; aparentemente, este efecto es despreciable a fuerza iónica 0.1 M. Si éste es el caso, resulta difícil visualizar cómo el punto de intersección de las curvas σ_0 vs. pH (el punto de carga cero) se desplaza hacia valores de pH más elevados. También, debe citarse que en un trabajo posterior, Ardizzone et al (1983) concluyeron que el ion Cl^- se adsorbe en el punto de carga cero de la interfaz Fe_3O_4 /solución con mayor intensidad con que lo hacen los iones NO_3^- y K^+ . Esta conclusión no concuerda con la evidencia experimental presentada en la Fig. 3.7 (cf. Sec. 3.4.1). Más aún, es conocido que el ion Cl^- se comporta como indiferente frente a la superficie de óxidos metálicos y en particular frente a los óxidos de hierro (Atkinson et al, 1967; Breeuwsma, 1973; Yates, 1975; Harrison y Berkheiser, 1982). El origen de los resultados publicados por Ardizzone et al (1982a, 1983) no es del todo claro.

La diferencia que existe entre los puntos de carga cero presentados en este trabajo, obtenidos a través de titulaciones potenciométricas y del método de agregados, es muy pequeña, y puede ser explicada en términos de problemas experimentales; por ejemplo, el ingreso de CO_2 durante el agregado del óxido. Es interesante hacer notar que para otros sistemas se han observado diferencias

llamativamente mayores; éstas varían entre 1 y 3 unidades de pH (Breeuwsma, 1973; Tewari y Campbell, 1976). Estas diferencias fueron interpretadas como el resultado de distintos estados de equilibración de la interfaz (Tewari y Campbell, 1976). Sin embargo, la excelente concordancia que generalmente se observa entre el punto isoeléctrico y el punto de carga cero determinado por titulaciones potenciométricas (ver por ejemplo, Tewari y Campbell, 1976), hace que los resultados obtenidos a través del método de agregados deban ser tomados con precaución.

Los valores de densidad de carga superficial publicados por Ahmed y Maksimov (1968) para concentraciones de KNO_3 10^{-3} y 10^{-1} M, son mayores que los presentados en la Fig. 3.8, especialmente en la región de carga positiva donde la diferencia llega a ser de hasta $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Por lo expresado en el párrafo anterior, la comparación directa con estos resultados no está exenta de riesgos. Desafortunadamente, los valores de densidad de carga superficial mostrados en la Fig. 3.8 tampoco pueden ser comparados con los datos de Tewari y McLean (1972). Estos resultados fueron expresados en Eq/g y no se publicó el valor del área específica de la muestra; nótese que el área específica de las muestras de Fe_3O_4 varía con el método de síntesis y la preparación (Sec. 2.3).

Astumian et al (1981) caracterizaron la adsorción de protones sobre una muestra comercial de Fe_3O_4 . Los valores de Γ_{H}^+ publicados por estos autores tampoco pueden ser expresados como σ_0 , ya que en la publicación no se incluyó el dato del área específica.

Los valores del potencial Zeta presentados por Astumian et al (1981), aunque son algo mayores, concuerdan aceptablemente con los valores listados en la Tabla 3.7. Debe hacerse notar que estos autores no indicaron qué expresión emplearon para relacionar al potencial Zeta con la movilidad electroforética de las partículas, y que presumiblemente hayan empleado la Ec. 3.69 que sobreestima el valor del potencial Zeta (Sec. 3.4.5).

Los valores de movilidad electroforética presentados en la Fig. 3.7 no pueden ser comparados con los obtenidos por Tewari et al (1973), que fueron medidos en KNO_3 10^{-2} M. Sin embargo, debe mencionarse que los valores medidos por Tewari et al (1973) son sensiblemente mayores que los aquí presentados (entre 1 y $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$). Si se tiene en cuenta que el valor de la movilidad electroforética disminuye con el aumento de la fuerza iónica, las diferencias observadas sugieren que las propiedades de las muestras caracterizadas son muy distintas, al menos en lo que se refiere al desarrollo de carga.

Los resultados (Fig. 3.7) son concordantes con los

publicados por Iwasaki et al (1962).

Los diferentes valores de densidad de carga superficial y de movilidades electroforéticas para las distintas muestras de Fe_3O_4 pueden estar relacionados con las distintas historias previas de las muestras. Breeuwsma (1973) observó diferentes valores de densidad de carga superficial para muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas bajo idénticas condiciones; el punto de carga cero de los sólidos fue siempre el mismo. El hecho de que muestras de un mismo óxido, pero de distintas procedencias, presentan puntos de carga cero muy poco diferentes es muy común; basta comparar los resultados publicados en los trabajos listados en la Tabla 3.1 o analizar los datos recopilados por Parks (1965).

Los valores de densidad de carga superficial y de movilidades electroforéticas que se presentan en este trabajo están dentro de lo observado para otros sistemas óxido/solución (ver citas en la Tabla 3.1).

Para temperaturas mayores que 30°C , sólo se publicaron datos de densidad de carga superficial para el sistema ZrO_2 /solución (Regazzoni et al, 1980a). La variación de la densidad de carga superficial de las partículas de ZrO_2 con la fuerza iónica y el pH del medio a 50 y 80°C presenta características similares a las observadas en las Figs. 3.9-3.11.

Tewari y McLean (1972) estudiaron el efecto de la temperatura sobre la interfaz Fe_3O_4 /solución, pero sólo publicaron valores del punto de carga cero. En la próxima sección, éstos serán comparados con los presentados en la Tabla 3.3.

3.4.4 DEPENDENCIA DEL PUNTO DE CARGA CERO CON LA TEMPERATURA

La Tabla 3.3 muestra que el punto de carga cero de la interfaz Fe_3O_4 /solución disminuye con el aumento de la temperatura. Bérubé y de Bruyn (1968a) dedujeron una relación termodinámica que muestra la dependencia del punto de carga cero con la temperatura, y mostraron que la diferencia de las energías libres de los procesos de transferencia de un mol de H^+ y de un mol de OH^- desde el seno de la solución hasta la interfaz óxido/solución, en sus estados tipo, está dada por la ecuación:

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{H}^+}^{\circ} - \Delta G_{\text{OH}^-}^{\circ} = RT \ln(a_{\text{H}^+}/a_{\text{OH}^-})_{\text{pH}_0} \quad (3.60)$$

con,

$$\Delta G_{\text{H}^+}^{\circ} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ}(\text{sup}) - \mu_{\text{H}^+}^{\circ}(\text{sol}) \quad (3.60')$$

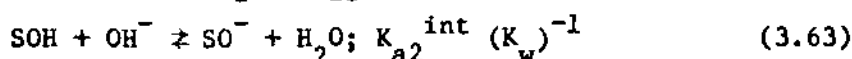
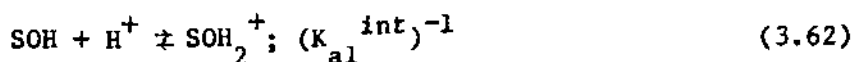
$$\Delta G_{\text{OH}^-}^{\circ} = \mu_{\text{OH}^-}^{\circ}(\text{sup}) - \mu_{\text{OH}^-}^{\circ}(\text{sol}) \quad (3.60'')$$

Los estados tipo definidos por Bérubé y de Bruyn (1969a) son: la solución hipotética de actividad unitaria ($\text{pH} = 0$; $\text{pOH} = 0$), y la superficie en el punto de carga cero (en las escalas de pH y pOH, $\text{pH} = \text{pH}_0$ y $\text{pOH} = \text{pOH}_0$). Tal

como está escrita, la Ec. 3.60 requiere de suposiciones extra termodinámicas, ya que implica actividades iónicas individuales. Esto sugiere la conveniencia de escribir en lugar de la Ec. 3.60, la expresión equivalente:

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= RT \ln [a_H + (K_w/a_H)^{-1}]_{pH_O} \\ &= 4.6RT (1/2 pK_w - pH_O)\end{aligned}\quad (3.61)$$

Esta ecuación fue deducida aceptando la validez del concepto de adsorción de iones determinantes del potencial y de la ecuación de Nernst. Si se acepta el concepto de disociación de sitios superficiales, los procesos de transferencia de H^+ y OH^- pueden ser escritos como:



En el punto de carga cero, ΔG^* está dado por,

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= \Delta G^0(3.62) - \Delta G^0(3.63) \\ &= 2.3RT (pK_w - pK_{a1}^{int} - pK_{a2}^{int})\end{aligned}\quad (3.64)$$

y dado que,

$$pH_O = 1/2 (pK_{a1}^{int} + pK_{a2}^{int}) \quad (3.31)$$

la Ec. 3.64 se reduce a la Ec. 3.61.

Finalmente, la dependencia del punto de carga cero con la temperatura está dada por la expresión:

$$4.6R (1/2 pK_w - pH_O) = \Delta H^* T^{-1} - \Delta S^* \quad (3.65)$$

Donde,

$$\Delta H^* = \Delta H_{H^+}^0 - \Delta H_{OH^-}^0 \quad (3.65')$$

$$\Delta S^* = \Delta S_{H^+}^0 - \Delta S_{OH^-}^0 \quad (3.65'')$$

que pueden o no depender de la temperatura, son las diferencias de los cambios entálpicos y entrópicos de los procesos de transferencia de H^+ y OH^- desde la solución hasta la interfaz, en sus estados tipo.

Bérubé y de Bruyn (1968a) concluyeron que para un óxido cuyo punto de carga cero (a una temperatura dada) es mayor que $1/2 pK_w$, ΔH^* debe ser negativo (y a la inversa, si $1/2 pK_w \leq pH_o$, $\Delta H^* \geq 0$), y que el punto de carga cero de cualquier óxido debe tender a $1/2 pK_w$ con el aumento de la temperatura. Pese a que esto concuerda con sus observaciones experimentales, los argumentos presentados por Bérubé y de Bruyn (1968a) son totalmente arbitrarios. Tewari y McLean (1972), por otra parte, concluyeron que la dependencia con la temperatura de los puntos de carga cero de Fe_3O_4 y $\alpha-Al_2O_3$ no puede ser analizada en base a lo establecido por Bérubé y de Bruyn (1968a). Tewari y McLean (1972) encontraron que la diferencia $(1/2 pK_w - pH_o)$ aumenta con la temperatura para Fe_3O_4 y se mantiene constante para $\alpha-Al_2O_3$.

Aparentemente, estos autores no se dieron cuenta de que ΔH^* y ΔS^* pueden tomar cualquier conjunto de valores que satisfaga la Ec. 3.65. La posición del punto de carga cero respecto a $1/2 pK_w$ no puede por sí sola predecir el sentido de la variación del punto de carga cero con la temperatura; la observación de que a $25^\circ C$ $1/2 pK_w \geq pH_o$

sólo implicaría $\Delta H^* \geq 298 \Delta S^*$.

La Fig. 3.13, donde los resultados listados en la Tabla 3.3 se presentan como $(1/2 \text{ pK}_w - \text{pH}_0)$ vs. T^{-1} , muestra que la diferencia $(1/2 \text{ pK}_w - \text{pH}_0)$ es una función lineal de la inversa de la temperatura absoluta, y que al aumentar la temperatura el punto de carga cero de Fe_3O_4 se aleja de $1/2 \text{ pK}_w$. Los parámetros termodinámicos que se obtienen de la Fig. 3.13 se presentan en la Tabla 3.6.

Si ΔH^* y ΔS^* son calculados a partir de los valores de los cambios de entalpía y de entropía que resultan de la variación de K_{a1}^{int} y K_{a2}^{int} con la temperatura (Tabla 3.10) y los valores de ΔH_w^0 y de ΔS_w^0 publicados en la literatura (Martell y Smith, 1976), se obtiene:

$$\Delta H^* = \Delta H_w^0 - (\Delta H_{a1}^0 - \Delta H_{a2}^0) = -5 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^* = \Delta S_w^0 - (\Delta S_{a1}^0 - \Delta S_{a2}^0) = -25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

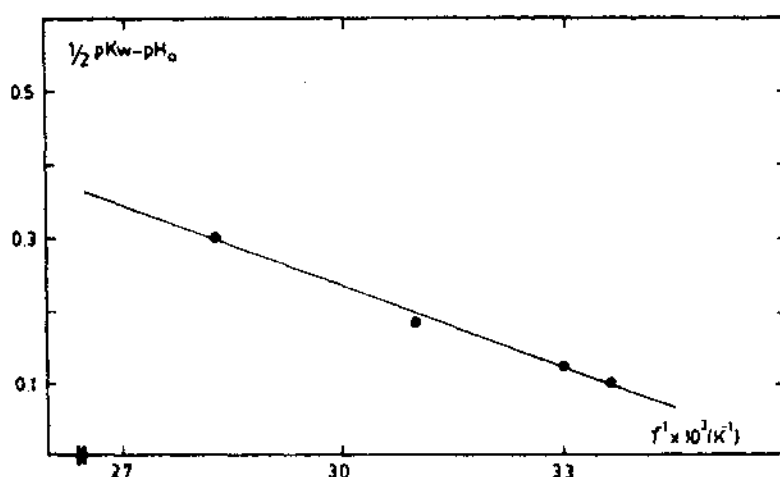


Fig. 3.13 Dependencia de $(1/2 \text{ pK}_w - \text{pH}_0)$ con la recíproca de la temperatura absoluta.

TABLA 3.6

PARAMETROS TERMODINAMICOS DE INTERFACES OXIDO/SOLUCION

OXIDO	ΔH^* (Kj/mol)	ΔS^* (j/mol K)	$\delta\Delta S^*$ (j/mol K)	REFERENCIA
Fe_3O_4	-14	-50	-46.2	Este trabajo
Fe_3O_4	-18 ^a	-78	-60.8	Tewari y McLean (1972)
$\alpha-Al_2O_3$	0 ^a	80	0	Tewari y McLean (1972)
ZrO_2	0	-20	0	Regazzoni et al (1980a)
TiO_2	14	8	46.3	Bérubé y de Bruyn (1968a)
NiO	0 (0) ^b	100 (165)	0 (0)	Tewari y Campbell (1976)

TABLA 3.6 (cont.)

PARAMETROS TERMODINAMICOS DE INTERFACES OXIDO/SOLUCION

OXIDO	ΔH^* (Kj/mol)	ΔS^* (j/mol K)	$\delta \Delta S^*$ (j/mol K)	REFERENCIA
$Ni(OH)_2$	-46 (0) ^b	100 (160)	57.1 (0)	Tewari y Campbell (1976)
$Co(OH)_2$	-42 (0) ^b	90 (168)	40.2 (0)	Tewari y Campbell (1976)
Co_3O_4	0 (0) ^b	130 (165)	0 (0)	Tewari y Campbell (1976)

^a valores calculados a partir de datos de punto de carga cero publicados por Tewari y McLean (1972)

^b Estos sistemas fueron estudiados a través titulaciones potenciométricas y del método de agregados; los valores entre paréntesis corresponden a los datos obtenidos por titulaciones potenciométricas.

Estos valores están en razonable acuerdo con los presentados en la Tabla 3.6. El origen de las discrepancias reside en la magnitud de los errores que afectan a los valores de pK_{a1}^{int} , pK_{a2}^{int} y pH_0 . Mientras que pK_{a1}^{int} y pK_{a2}^{int} fueron determinados con un error de ± 0.3 unidades, los valores experimentales del punto de carga cero fueron medidos con un error de ± 0.05 unidades de pH. Así, los valores de ΔH^* y de ΔS^* que resultan de la Fig. 3.13 son elegidos para representar las propiedades de la interfaz Fe_3O_4/KNO_3 .

La Tabla 3.6, que incluye datos para otros sistemas óxido/solución, muestra que los valores de ΔH^* y ΔS^* aquí presentados están en muy buen acuerdo con los que resultan del análisis de los datos publicados por Tewari y McLean (1972). La diferencia que se observa en los valores de ΔS^* se debe, como se verá más adelante, a que los valores de los puntos de carga cero publicados por Tewari y McLean (1972) son 0.3 unidades de pH inferiores a los informados en el presente estudio (cf. Tabla 3.5).

Si la afinidad de H^+ y de OH^- por la superficie es la misma, el punto de carga cero de un óxido suspendido en una solución de electrolito indiferente debe ser igual a $1/2 pK_w$. Así, la diferencia ($1/2 pK_w - pH_0$) es una medida de la afinidad relativa de H^+ y OH^- por la

superficie. De acuerdo con la Ec. 3.65, la posición del punto de carga cero en la escala de pH debe estar determinada por las contribuciones entálpicas y entrópicas al valor de ΔG^* . Los sistemas presentados en la Tabla 3.6 pueden ser separados según la afinidad relativa de H^+ y OH^- por la superficie varíe ($\Delta H^* \neq 0$) o no ($\Delta H^* = 0$) con la temperatura. En el caso de los sistemas caracterizados por $\Delta H^* = 0$, la posición del punto de carga cero en la escala de pH está (de acuerdo con la expresión derivada por Bérubé y de Bruyn (1968a); Ec. 3.65) exclusivamente determinada por el valor de ΔS^* . Sin embargo, los estados tipo de los iones determinantes del potencial en la superficie, definidos por Bérubé y de Bruyn (1968a) y aceptados por Tewari y Campbell (1976), son distintos en cada sistema óxido/solución; los valores del punto de carga cero son diferentes. Por lo tanto, los valores de ΔS^* deben, necesariamente, ser diferentes. Para los sistemas pertenecientes a este grupo ($\Delta H^* = 0$), la diferencia ($1/2 \text{ p}K_w - \text{pH}_0$) debe estar solamente determinada por la naturaleza química o estructura cristalina del óxido (cf. Parks, 1965), y ésta se refleja en el valor de ΔS^* a través de la Ec. 3.65.

Los sistemas presentados en la Tabla 3.6 deben ser comparados en términos de:

$$\delta \Delta G^* = \delta \Delta H^* - T \delta \Delta S^* \quad (3.66)$$

Donde sólo son tenidos en cuenta los parámetros termodinámicos de los procesos de transferencia de un mol de iones H^+ y de un mol de iones OH^- desde el seno de la solución cuyo pH es igual a pH_0 hasta la interfaz sin carga neta. El cambio de energía libre asociado a la transferencia de un mol de iones H^+ desde una solución de $pH = 0$ hasta la solución con un valor de pH diferente (pH_0 , por ejemplo) es un cambio eminentemente entrópico, que debe ser restado de ΔS^* . Este cambio,

$$-4.6R (1/2 pK_w - pH_0)_t$$

representa la contribución de la naturaleza química de la superficie a la posición del punto de carga cero respecto de $1/2 pK_w$, y debe ser independiente de la temperatura. En la Ec. 3.66,

$$\delta\Delta H^* = \Delta H^* \quad (3.67)$$

$$\begin{aligned} \delta\Delta S^* &= \Delta S^* + 4.6R (1/2 pK_w - pH_0)_t \\ &= \delta\Delta S^0_{H^+} - \delta\Delta S^0_{OH^-} \end{aligned} \quad (3.67')$$

$\delta\Delta S^0 = \bar{S}^0(\text{sup}) - \bar{S}^0(\text{sol})_{pH_0}$, es una magnitud termodinámica que da información acerca de las propiedades estructurales de las distintas interfaces óxido/solución. Nótese que cuando la estructura de la interfaz es igual a la estructura del solvente en el seno de la solución, $\delta\Delta S^*$ debe ser cero, pero que $\delta\Delta S^*$ sea igual a cero es sólo condición necesaria pero no suficiente para que esto ocurra. Los valores de $\delta\Delta S^*$ se presentan en la Tabla 3.6.

La magnitud del cambio de entalpía del proceso de transferencia de un mol de iones desde la solución hasta la interfaz, ΔH^0 , $= \bar{H}^0(\text{sup}) - \bar{H}^0(\text{sol})$, puede ser considerada una medida de la intensidad de la interacción entre los iones y la superficie; los iones estarán más fuertemente ligados a la superficie cuanto menor sea el valor de ΔH^0 . Conceptualmente, los iones deben perder movilidad al ser transferidos a la superficie, y el proceso de transferencia estará acompañado por la pérdida de entropía. Así, se puede inferir que cuanto menor sea ΔH^0 , menor será ΔS^0 . Para el sistema caracterizado en este estudio, ΔH^* es menor que cero ($\Delta H_{\text{H}^+}^0 < \Delta H_{\text{OH}^-}^0$), indicando que la diferencia entre la energía de ligadura del protón en la superficie y en el seno de la solución es más negativa que la magnitud análoga del ion hidróxido, y consiguientemente, $\Delta S_{\text{H}^+}^0 < \Delta S_{\text{OH}^-}^0$ ($\Delta S^* < 0$). Este razonamiento también se aplica al sistema $\text{TiO}_2/\text{solución}$ (Tabla 3.6). Las interfaces $\text{Ni(OH)}_2/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co(OH)}_2/\text{H}_2\text{O}$ parecen apartarse de las ideas aquí presentadas. Sin embargo, debe puntualizarse que estos sistemas deben ser incluidos en el segundo grupo ($\Delta H^* = 0$); nótese que los valores de ΔH^* y ΔS^* para estos hidróxidos fueron calculados a partir de resultados obtenidos a través del método de agregados (Tewari y Campbell, 1976), y que, por los argumentos presentados en la Sec. 3.4.3, los va-

lores de los parámetros termodinámicos que resultan de puntos de carga cero medidos por titulaciones potenciométricas, mostrados en la Tabla 3.6 entre paréntesis, deben ser elegidos para caracterizar estos sistemas.

Para los sistemas pertenecientes al segundo grupo, que se caracterizan por el hecho de que el punto de carga cero varía con la temperatura con la misma magnitud con que $1/2 \text{ pK}_w$ lo hace, se observa que $\delta\Delta S^*$ es igual a cero, en excelente concordancia con las ideas arriba mencionadas.

En la Fig. 3.14, los valores de $\delta\Delta S^*$ son graficados en función de los correspondientes valores de ΔH^* . Esta figura muestra que $\delta\Delta S^*$ es una función lineal de ΔH^* , y que la pendiente de la recta $\delta\Delta S^*$ vs. ΔH^* es $1/300 \text{ K}^{-1}$. La Fig. 3.14 indica que, para todos los sistemas estudiados hasta el presente, las contribuciones entálpicas y entrópicas a la posición del punto de carga cero en la escala de pH se cancelan mutuamente a 25°C , y demuestra que las estructuras de las interfaces $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{solución}$ y $\text{TiO}_2/\text{solución}$ difieren de la estructura del seno de la solución.

El origen de los diferentes comportamientos no está de ningún modo claro. Evidentemente, la caracterización de un mayor número de sistemas ayudará a encontrar una explicación a estas diferencias. En principio, la varia-

ción con la temperatura de la afinidad relativa de H^+ y OH^- por la superficie puede llegar a estar relacionada con los cambios standard de entalpía y entropía de las reacciones de hidrólisis de los iones metálicos consti-

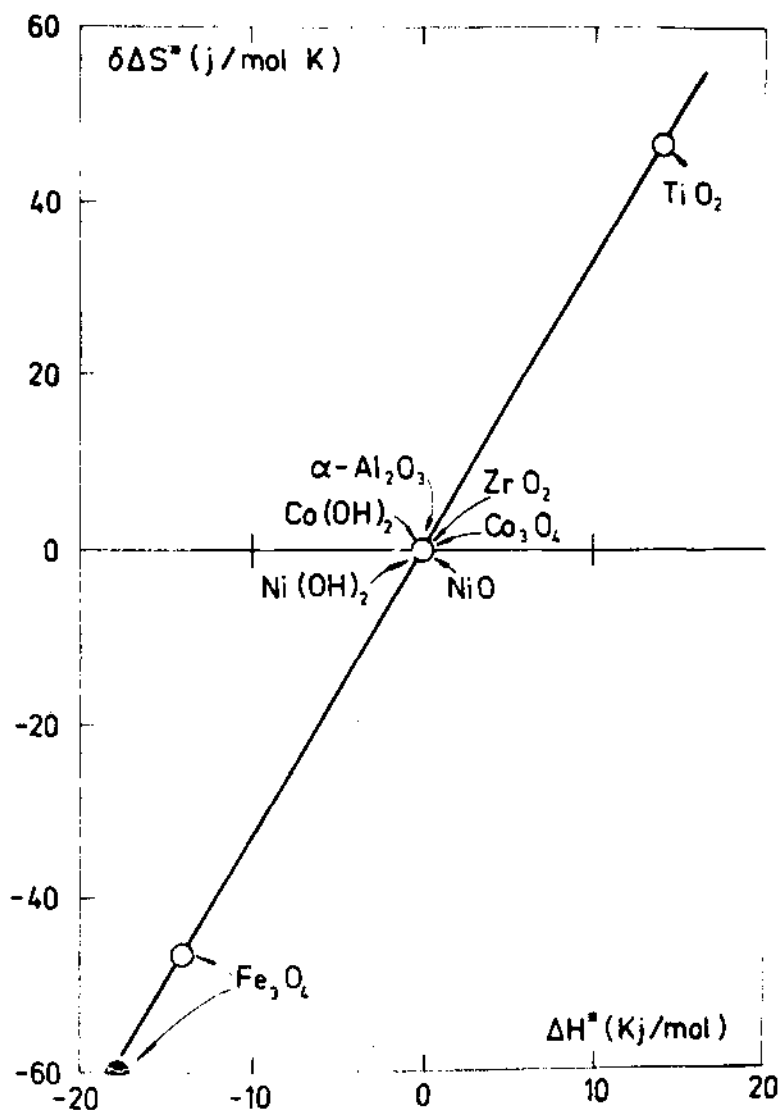


Fig. 3.14 Valores de $\delta\Delta S^*$ para distintos sistemas óxido/solución de electrolito indiferente en función de los respectivos valores de ΔH^* .

tutivos del sólido, pero la falta de datos termodinámicos para los sistemas de interés (Baes y Mesmer, 1976) impide buscar alguna correlación. También, es posible que los diferentes comportamientos sean indicativos de distintos mecanismos de carga de la interfaz. La interfaz TiO_2 /solución ha sido generalmente descripta a través de los modelos de disociación de sitios superficiales y de formación de pares iónicos superficiales (Yates et al, 1974; Yates, 1975; Davis et al, 1978) que son aplicables a óxidos cristalinos (interfaces planas). Estos modelos reproducen aceptablemente las propiedades de la interfaz Fe_3O_4 /solución (Sec. 3.4.6.4). Respecto de los sistemas pertenecientes al segundo grupo ($\Delta H^* \approx 0$), debe mencionarse que existen evidencias que indican que la interfaz ZrO_2 /solución (Regazzoni et al, 1983), y probablemente la interfaz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /solución (James y Parks, 1982), deben ser descriptas a través de un modelo de doble capa porosa. Un modelo similar debe también ser aplicable a los sistemas Ni(OH)_2 /solución y Co(OH)_2 /solución (Wright y Hunter, 1973a; Perram, 1973).

3.4.5 CALCULO DEL POTENCIAL ZETA DE LAS PARTICULAS DE MAGNETITA

Las relaciones más simples entre el potencial Zeta, ζ , y la movilidad electroforética de una partícula son las

ecuaciones de von Smoluchowski (1903) y de Hückel (1924); Ecs. 3.68 y 3.69, respectivamente.

$$\mu = \zeta \epsilon (4\pi\eta)^{-1} \quad (3.68)$$

$$\mu = \zeta \epsilon (6\pi\eta)^{-1} \quad (3.69)$$

Mientras que la primera ecuación es independiente de la geometría de la partícula, la segunda es aplicable sólo para partículas esféricas. La inconsistencia entre las Ecs. 3.68 y 3.69 resulta de las diferentes deformaciones del campo eléctrico externo en las proximidades de la partícula que se aceptan en estos tratamientos (Henry, 1931). Henry (1931, 1948) incluyó en el tratamiento de electroforesis los efectos que causan la presencia de la doble capa eléctrica partícula/solución, la conductividad de la partícula y la conductancia superficial,* sobre la deformación del campo eléctrico externo en las proximidades de la partícula. La Ec. 3.69 (o la Ec. 3.68) debe ser multiplicada por un parámetro que depende de la conductancia superficial y de la conductividad del medio y de la partícula, y por una función de κa ; κ está dado por la Ec. 3.11 y a es el radio de la partícula. Si

* La conductancia superficial es el exceso de conductividad de la porción de líquido adyacente a la superficie de la partícula causada por la acumulación de carga en la doble capa.

las partículas son no conductoras y se desprecia el efecto de la conductancia superficial, las Ecs. 3.68 y 3.69 son los casos extremos de la ecuación de Henry (1931, 1948) cuando $\kappa a \rightarrow \infty$ y $\kappa a \ll 1$, respectivamente.

El efecto de la conductancia superficial también fue estudiado por Booth (1948).

Los efectos causados por la relajación de la doble capa y la retardación electroforética (Overbeek, 1941, 1943, 1950) también deben ser tenidos en cuenta para determinar el potencial Zeta a partir de los datos de movilidades electroforéticas. La resolución analítica de las ecuaciones diferenciales que resultan de incluir estos efectos en el sistema de fuerzas que describe el movimiento de una partícula esférica aislada por acción de un campo eléctrico externo, lleva a expresar la movilidad electroforética como una serie del potencial Zeta, donde cada término está multiplicado por una función del producto κa (Overbeek, 1943, 1950; Booth, 1950). Estas ecuaciones diferenciales fueron resueltas numéricamente por Wiersema (Wiersema, 1964; Wiersema et al, 1966) y más recientemente por O'Brien y White (1978) y O'Brien y Hunter (1981).

El estado actual de la teoría de electroforesis es presentado en las monografías de Overbeek y Bijterbosch (1979), Dukhin y Derjaguin (1974) y Hunter (1981).

La resolución de las ecuaciones diferenciales que describen la migración electroforética de una partícula no esférica es un problema más complejo. Este problema fue estudiado para geometría cilíndrica por de Keizer et al (1975), Stigter (1978a, 1978b) y van der Drift et al (1979). En el presente caso, las partículas de Fe_3O_4 son partículas cúbicas (Fig. 2.12) y el cálculo del potencial Zeta a partir de movilidades electroforéticas se convierte, obviamente, en un problema aún más complejo.

Si una partícula cúbica migrara con una de sus caras perpendicular a la dirección del campo eléctrico externo, el problema podría ser resuelto en las coordenadas adecuadas. Sin embargo, los efectos de borde y la posibilidad de rotación sugieren que es una mejor aproximación considerar que las partículas están representadas por las esferas que las contienen. A la luz de los resultados publicados por Stigter (1978a, 1978b), esta aproximación parece ser correcta; si $l/a \leq 20$, la relación entre el potencial Zeta y la movilidad electroforética de una partícula cilíndrica de altura l y radio a orientada al azar, es la misma que existe entre el potencial Zeta y la movilidad de la esfera que la contiene.

El potencial Zeta de las partículas de Fe_3O_4 fue calculado a través del método propuesto por O'Brien y White (1978), empleando la subrutina MOBLTY de un programa

TABLA 3.7

PARAMETROS ELECTROKINETICOS DE LA INTERFAZ

 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3 \ 10^{-3} \text{ M}^*$

pH	μ ($10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$)	ζ (mV)	σ_d ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
4.00	3.14	50.7	-0.42
4.46	3.10	50.0	-0.42
4.81	2.80	44.5	-0.36
5.63	2.06	31.8	-0.24
6.06	1.40	21.1	-0.16
6.25	1.26	19.0	-0.14
6.79	0.30	4.5	-0.03
6.96	-0.20	-3.0	0.02
7.61	-1.07	-16.1	0.12
7.94	-1.28	-19.3	0.14
8.52	-1.75	-26.8	0.20
8.91	-1.95	-30.1	0.23
9.28	-2.12	-32.7	0.25

* Temperatura: 25°C.

desarrollado por los mismos autores (O'Brien y White, 1977). Los valores así calculados se presentan en la Tabla 3.7, que incluye los valores de σ_d calculados con la Ec. 3.10.

3.4.6 DESCRIPCION DE LA INTERFAZ MAGNETITA/SOLUCION

Según los modelos corrientes, la interfaz óxido/solución puede ser tratada como una doble capa eléctrica plana o como una doble capa eléctrica porosa o del tipo gel. En este caso, la naturaleza cristalina de las partículas de Fe_3O_4 indica que la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ debe ser descrita a través de los primeros. Entre éstos, es el modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales propuesto por Davis et al (1978) el más adecuado para describir las propiedades interfaciales de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en KNO_3 (ver Sec. 3.1.6.2).

3.4.6.1 EL MODELO DE DISOCIACION SUPERFICIAL Y DE FORMACION DE PARES IONICOS SUPERFICIALES

El modelo propuesto por Davis et al (1978) resume los conceptos establecidos por Levine y Smith (1971), Yates et al (1974) y Yates (1975), y los combina con las ideas de Stumm et al (1976), Schindler y Gamsjäger (1972) y Hohl y Stumm (1976). Su aplicación a distintos sistemas óxido/solución fue extensivamente discutida por Davis y Leckie (1979), James (1981) y James y Parks (1982), y sus aspectos salientes fueron presentados en la Sec. 3.1.6.2. En esta sección sólo se presentará el sistema de ecuaciones que permite describir la interfaz.

La interacción entre los grupos superficiales SOH y los iones presentes en la solución (Ecs. 3.1', 3.2', 3.45 y 3.46) da origen a la formación de especies superficiales cargadas que se distribuyen en N_s sitios.

$$N_s = (\text{SOH}) + (\text{SOH}_2^+) + (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) + \\ + (\text{SO}^-) + (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) \quad (3.42)$$

El número por unidad de área de cada especie superficial cargada está relacionado con el pH y la concentración de electrolito a través de:

$$(\text{SOH}_2^+) = (\text{SOH}) a_{\text{H}^+} (K_{\text{al}}^{\text{int}})^{-1} \exp(-Y_o) \quad (3.70)$$

$$(\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) = (\text{SOH}) a_{\text{A}^-} a_{\text{H}^+} (^*K_{\text{A}^-}^{\text{int}})^{-1} \\ \exp(Y_\beta - Y_o) \quad (3.71)$$

$$(\text{SO}^-) = (\text{SOH}) K_{\text{a2}}^{\text{int}} (a_{\text{H}^+})^{-1} \exp(Y_o) \quad (3.72)$$

$$(\text{SO}^- \dots \text{C}^+) = (\text{SOH}) a_{\text{C}^+} (^*K_{\text{C}^+}^{\text{int}})^{-1} (a_{\text{H}^+})^{-1} \\ \exp(Y_o - Y_\beta) \quad (3.73)$$

donde Y es el potencial reducido ($ze\psi/kT$).

Introduciendo estas ecuaciones en las Ecs. 3.49 y 3.50, la densidad de carga superficial y la densidad de carga en el plano de Stern quedan dadas por:

$$\sigma_o = eN_s B [a_{\text{H}^+} (K_{\text{al}}^{\text{int}})^{-1} \exp(-Y_o) + \\ + a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-} (^*K_{\text{A}^-}^{\text{int}})^{-1} \exp(Y_\beta - Y_o) - \\ - K_{\text{a2}}^{\text{int}} (a_{\text{H}^+})^{-1} \exp(Y_o) - \\ - (^*K_{\text{C}^+}^{\text{int}})^{-1} a_{\text{C}^+} (a_{\text{H}^+})^{-1} \exp(Y_o - Y_\beta)] \quad (3.74)$$

$$\sigma_\beta = eN_s B [(^*K_{\text{C}^+}^{\text{int}})^{-1} a_{\text{C}^+} (a_{\text{H}^+})^{-1} \exp(Y_o - Y_\beta) - \\ - a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-} (^*K_{\text{A}^-}^{\text{int}})^{-1} \exp(Y_\beta - Y_o)] \quad (3.75)$$

con,

$$B = \{1 + a_H + (K_{a1}^{int})^{-1} \exp(-Y_o) + \\ + a_H + a_A - (*K_A^{-int})^{-1} \exp(Y_\beta - Y_o) + \\ + K_{a2}^{int} (a_H)^{-1} \exp(Y_o) + \\ + *K_C^{+int} a_C + (a_H)^{-1} \exp(Y_o - Y_\beta)\}^{-1} \quad (3.76)$$

El balance de carga establece:

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (3.14)$$

Donde σ_d , la carga de la capa difusa, se calcula con la ecuación de Gouy-Chapman.

$$\sigma_d = \kappa k T \epsilon (2\pi e)^{-1} \cdot \sinh(-Y_d/2) \quad (3.10')$$

Por último, las relaciones carga-potencial están dadas por las Ecs. 3.8 y 3.9.

$$\psi_o - \psi_\beta = \sigma_o (C_1)^{-1} \quad (3.8)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d (C_2)^{-1} \quad (3.9)$$

3.4.6.2 DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE LOS

EQUILIBRIOS SUPERFICIALES

El sistema de ecuaciones formado por las Ecs. 3.8, 3.9, 3.10, 3.14, 3.74 y 3.75 permite describir la interfaz en los términos propuestos por Davis et al (1978). Para esto es necesario conocer los valores de los parámetros N_s , K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} , $*K_A^{-int}$, $*K_C^{+int}$, C_1 y C_2 . De ellos sólo C_2 es un parámetro ajustable. Los restantes, con excepción de N_s que se determina a través de medidas de intercambio de tritio o deuterio, o de isothermas de

adsorción de vapor de agua (ver Tabla 3.8), resultan del análisis de los datos de titulaciones potenciométricas.

La densidad de carga superficial que se obtiene experimentalmente es,

$$\sigma_o = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (3.57)$$

Quando el pH del medio es mucho mayor o mucho menor que pH_o , la Ec. 3.57 puede escribirse, respectivamente, como:

$$\sigma_o = -F \Gamma_{OH^-} \quad (3.77)$$

$$\sigma_o = F \Gamma_{H^+} \quad (3.78)$$

Del mismo modo, la expresión de la densidad de carga superficial dada por la Ec. 3.49 se reduce a:

$$\sigma_o = -e [(SO^-) + (SO^- \dots C^+)] \quad (3.79)$$

$$\sigma_o = e [(SOH_2^+) + (SOH_2^+ \dots A^-)] \quad (3.80)$$

Definiendo la fracción total de sitios cargados como,

$$\alpha_+ = \sigma_o / eN_s \quad \text{y} \quad \alpha_- = -\sigma_o / eN_s \quad (3.81)$$

y considerando que la carga superficial está exclusivamente originada por la disociación de sitios superficiales (Ecs. 3.1' y 3.2'), esto es,

$$(SOH_2^+) \gg (SOH_2^+ \dots A^-) \quad \text{y} \quad (SO^-) \gg (SO^- \dots C^+),$$

las Ecs. 3.27 y 3.28 pueden escribirse como:

$$K_{a1}^{int} = (N_s - \sigma_o / e) (\sigma_o / e)^{-1} a_{H^+} \exp(-Y_o) \quad (3.82)$$

$$K_{a2}^{int} = (-\sigma_o / e) (N_s + \sigma_o / e)^{-1} a_{H^+} \exp(-Y_o) \quad (3.83)$$

Reordenando, éstas se transforman en,

$$K_{a1}^{int} = (1 - \alpha_+) (\alpha_+)^{-1} a_{H^+} \exp(-Y_o) \quad (3.84)$$

$$K_{a2}^{int} = \alpha_- (1 - \alpha_-)^{-1} a_{H^+} \exp(-Y_o) \quad (3.85)$$

Tomando logaritmo decimal y cambiando de signo, resulta:

$$\begin{aligned} pK_{a1}^{int} &= pH + \log[\alpha_+(1 - \alpha_+)^{-1}] + Y_o/2.3 \\ &= pQ_{a1} + Y_o/2.3 \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$\begin{aligned} pK_{a2}^{int} &= pH - \log[\alpha_-(1 - \alpha_-)^{-1}] + Y_o/2.3 \\ &= pQ_{a2} + Y_o/2.3 \end{aligned} \quad (3.87)$$

Q_{a1} y Q_{a2} son las constantes aparentes de los equilibrios superficiales 3.1' y 3.2', y son funciones de la carga superficial. Cuando la densidad de carga tiende a cero, $\alpha \rightarrow 0$, $Y_o \rightarrow 0$ y $pQ_a(\alpha \rightarrow 0) \equiv pK_a^{int}$. De este modo, los valores de K_{a1}^{int} y K_{a2}^{int} pueden ser obtenidos gráficamente a partir de la extrapolación a carga cero de las funciones $pQ_a = pQ_a(\alpha)$ (Davis et al, 1978).

Por el otro lado, si se acepta que la carga superficial está únicamente originada por la adsorción de los iones del electrolito (Ecs. 3.45 y 3.46), esto es,

$$(SOH_2^+) \ll (SOH_2^+ \dots A^-) \text{ y } (SO^-) \ll (SO^- \dots C^+),$$

las Ecs. 3.47 y 3.48 pueden escribirse como,

$$\begin{aligned} {}^*K_A^{-int} &= (N_s - \sigma_o/e) (\sigma_o/e)^{-1} a_A^- a_H^+ \\ &\quad \exp(Y_\beta - Y_o) \end{aligned} \quad (3.88)$$

$$\begin{aligned} {}^*K_C^{+int} &= (-\sigma_o/e) (N_s + \sigma_o/e)^{-1} a_H^+ (a_C^+)^{-1} \\ &\quad \exp(Y_o - Y_\beta) \end{aligned} \quad (3.89)$$

de las que resultan:

$$\begin{aligned} p^*K_A^{-int} &= pH - \log a_A^- + \log[\alpha_+(1 - \alpha_+)^{-1}] + \\ &\quad + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \\ &= p^*Q_A^- + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \end{aligned} \quad (3.90)$$

$$\begin{aligned}
 p^*K_C^{+int} &= pH + \log a_C^+ - \log[\alpha_-(1 - \alpha_-)^{-1}] + \\
 &\quad + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \\
 &= p^*Q_C^+ + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \quad (3.91)
 \end{aligned}$$

$^*Q_A^-$ y $^*Q_C^+$ son las constantes aparentes de los equilibrios de formación de pares iónicos superficiales (Ecs. 3.45 y 3.46), y son funciones de la carga superficial. Los valores de $p^*K_A^{-int}$ y $p^*K_C^{+int}$ se obtienen de la extrapolación a carga cero ($\alpha \rightarrow 0$, $[Y_o - Y_\beta] \rightarrow 0$) de las funciones $p^*Q = p^*Q(\alpha)$.

Las Ecs. 3.86 y 3.90, y 3.87 y 3.91, muestran que pQ_a y p^*Q difieren en $\pm \log(\gamma_{AC}[AC])$; nótese que α es, en última instancia, un valor experimental que engloba a todos los sitios cargados sin distinguir su naturaleza. Bajo las condiciones del presente trabajo, la concentración de electrolito se mantuvo aproximadamente constante durante toda la titulación (cf. Smit y Holten, 1980). Por lo tanto, las curvas pQ_a vs. α y p^*Q vs. α serán paralelas y estarán separadas por el término $\pm \log(\gamma_{\pm}[KNO_3])$. Por este motivo, las curvas p^*Q vs. α no son aquí mostradas.

Para calcular la fracción de sitios disociados, α , es necesario conocer el número N_s . Este fue tomado igual a 6 sitios/nm². Si bien el valor de N_s no fue determinado experimentalmente, la Tabla 3.8, que presenta datos de densidad de sitios superficiales para distintos óxidos metálicos, indica que el valor 6 sitios/nm² puede ser

TABLA 3.8

DENSIDAD DE SITIOS SUPERFICIALES OH PARA DISTINTOS OXIDOS

OXIDO	N_s (sitios/nm ²)	METODO	REFERENCIA
ZnO	6.8-7.5	BET	Nagaq (1971)
SiO ₂	4.8	intercambio D ₂ O	Davydov et al (1964)
TiO ₂	6.2	BET	Jurinak (1964)
	8.5	intercambio D ₂ O	Hallabaugh y Chessick (1961)
	12.5	intercambio ³ H	Yates (1975)
α-Fe ₂ O ₃	4.6-7.9	BET	Morimoto et al (1964)
	5.5	BET	MacCafferty y Zettlemoyer (1971)
α-FeOOH	16.4	intercambio ³ H	Yates (1975)

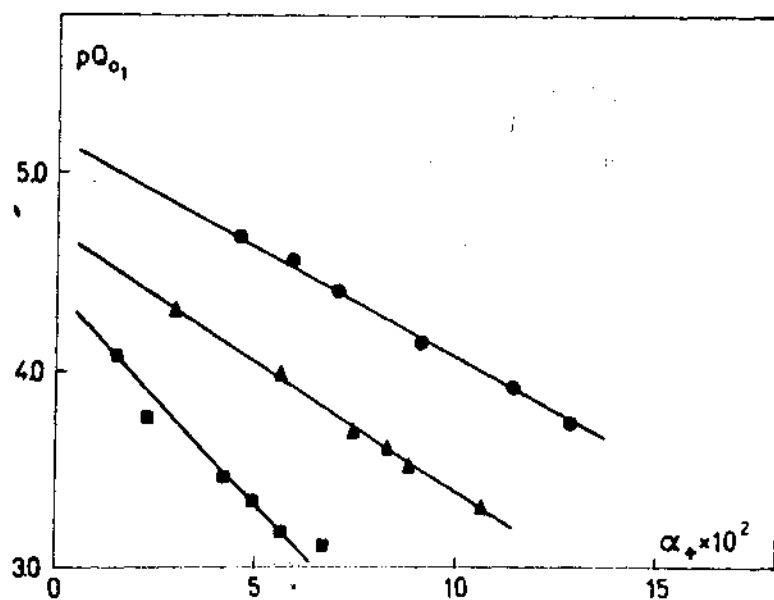


Fig. 3.15 pQ_{a1} en función de α_+ ; fuerza iónica:
(●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 30^\circ\text{C}$.

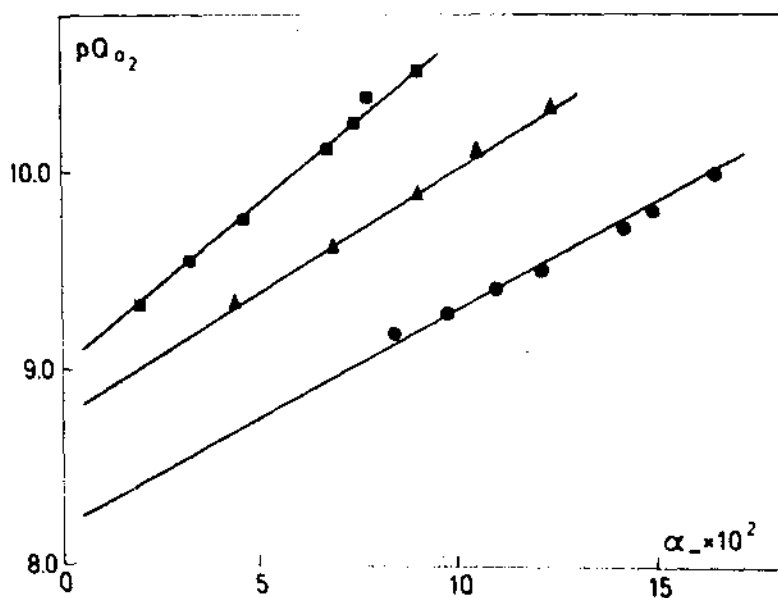


Fig. 3.16 pQ_{a2} en función de α_- ; fuerza iónica:
(●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 30^\circ\text{C}$.

considerado como muy buena aproximación; los valores 5 y 10 fueron empleados en varios estudios (Blok y de Bruyn, 1970c; Levine y Smith,⁹ 1971; Yates et al, 1974).

Las Figs. 3.15 y 3.16 muestran la dependencia de pQ_{a1} y de pQ_{a2} con α_+ y α_- , respectivamente, y con la fuerza iónica; los datos corresponden a 30°C. Las rectas obtenidas no extrapolan al mismo valor, y los valores extrapolados, que corresponderían a pK_{a1}^{int} y a pK_{a2}^{int} , aumentan y disminuyen, respectivamente, con el aumento de la concentración de electrolito. Los valores que corresponderían a pK_A^{*-int} y a pK_C^{*+int} (no mostrados) son menos sensibles a los cambios de la fuerza iónica, aunque las rectas tampoco extrapolan a un mismo valor. Estos efectos son una consecuencia de la falta de validez de las aproximaciones,

$$(SOH_2^+) \gg (SOH_2^+ \dots A^-) \text{ y } (SOH_2^+) \ll (SOH_2^+ \dots A^-)$$

y sus análogas para carga superficial negativa.

La dependencia con la fuerza iónica de los valores extrapolados es fácil de demostrar. Si,

$$(SO^-) = (SO^- \dots C^+)$$

la Ec. 3.79 debe escribirse como:

$$\sigma_o = -e (SO^-) [1 + a_C + K_C^{+int} \exp(-Y_\beta)] \quad (3.92)$$

o como:

$$\sigma_o = -e (SO^- \dots C^+) [1 + (a_C + K_C^{+int})^{-1} \exp(-Y_\beta)] \quad (3.93)$$

Reemplazando en las Ecs. 3.28 y 3.48, se obtiene,

$$pK_{a2}^{int} = pH - \log[\alpha_-(1 - \alpha_-)^{-1}] + Y_o/2.3 + \\ + \log[1 + a_c + K_C^{int} \exp(-Y_\beta)] \quad (3.94)$$

$$p^*K_C^{int} = pH - \log[\alpha_-(1 - \alpha_-)^{-1}] + \log a_c + \\ + (Y_o - Y_\beta)/2.3 + \\ + \log[1 + (a_c + K_C^{int})^{-1} \exp(-Y_\beta)] \quad (3.95)$$

Cuando la carga superficial tiende a cero, resulta,

$$pQ_{a2}(\alpha_- \rightarrow 0) \rightarrow pK_{a2}^{int} - \log[1 + a_c + K_C^{int}] \quad (3.96)$$

$$p^*Q_C(\alpha_- \rightarrow 0) \rightarrow p^*K_C^{int} - \\ - \log[1 + (a_c + K_C^{int})^{-1}] \quad (3.97)$$

Ecuaciones similares resultan del tratamiento análogo para una superficie positivamente cargada.

Estas ecuaciones predicen el sentido de los corrimientos de $pQ(\alpha \rightarrow 0)$ observados en las Figs. 3.15 y 3.16, e indican que cuanto mayor sea la afinidad de la superficie por los iones del electrolito (cuanto mayor sea K^{int}), mayor será la discrepancia entre pK_a^{int} y el valor extrapolado, mientras que la diferencia entre p^*K^{int} y $p^*Q(\alpha \rightarrow 0)$ será mínima.

Teniendo en cuenta la dependencia de pQ_a y de p^*Q con la carga superficial y la concentración de electrolito, James et al (1978) propusieron un método de doble extrapolación. Extrapolando las funciones $pQ_a = pQ_a(\alpha + I^{1/2})$ y $p^*Q = p^*Q(\alpha - \log[AC])$ a carga cero, y a dilución infinita y a concentración unitaria, se obtienen, respec-

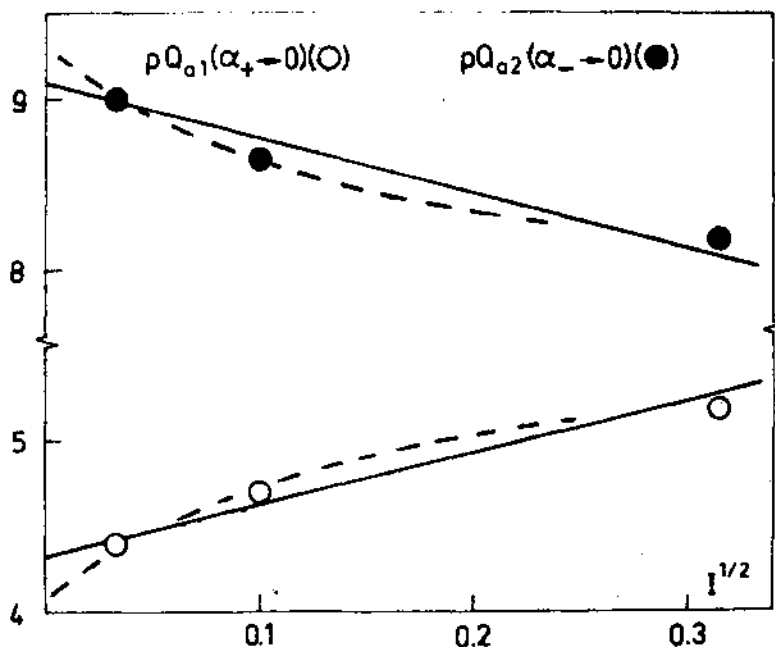


Fig. 3.17 Valores de pQ_a extrapolados a carga cero en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica; $t = 30^\circ\text{C}$.

tivamente, pK_a^{int} y p^*K^{int} . Alternativamente, los valores de las constantes resultan de la extrapolación a fuerza iónica cero y a concentración unitaria de las curvas $pQ_a(\alpha \rightarrow 0)$ vs. $I^{1/2}$ y $p^*Q(\alpha \rightarrow 0)$ vs. $-\log[AC]$.

Las Figs. 3.17 y 3.18, que muestran que $pQ_a(\alpha \rightarrow 0)$ y $p^*Q(\alpha \rightarrow 0)$ son funciones aproximadamente lineales de la raíz cuadrada de la fuerza iónica y del logaritmo de la concentración de electrolito, indican que los valores extrapolados a $I^{1/2} = 0$ y a $-\log[AC] = 0$ están afectados por errores bastante grandes.

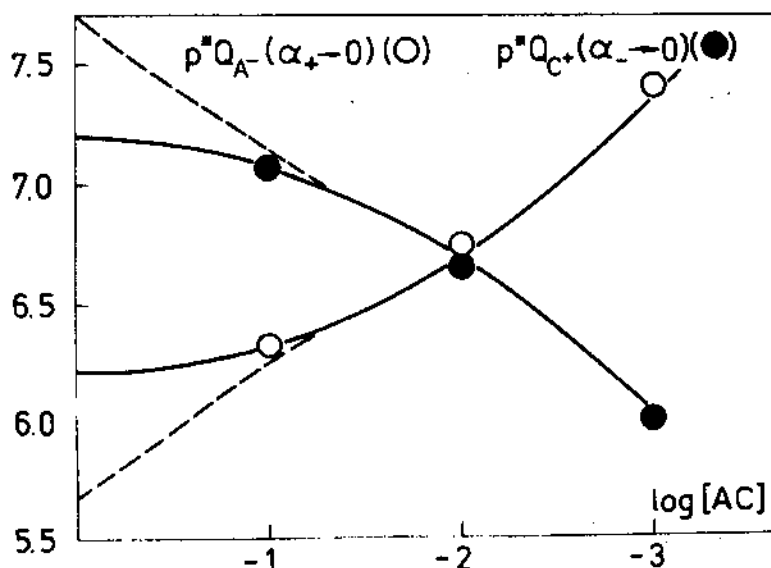


Fig. 3.18 Valores de p^*Q extrapolados a carga cero en función del logaritmo de la concentración de electrolito; $t = 30^\circ\text{C}$.

La doble extrapolación no mejora apreciablemente el criterio de determinación de constantes de equilibrios superficiales propuesto por Davis et al (1978); estos autores sugirieron que, cuando la concentración de electrolito indiferente es muy baja, la carga superficial debe estar determinada por el número de sitios SOH_2^+ y SO^- , y que, a concentraciones muy altas, la contribución de estos sitios al valor de σ_0 debe ser despreciable. Así, los valores de $pQ_a(\alpha \rightarrow 0)$ que corresponden a la menor fuerza iónica fueron identificados con pK_{a1}^{int} y pK_{a2}^{int} , mientras que los valores de $p^*Q(\alpha \rightarrow 0)$ que corresponden a la

mayor fuerza iónica lo fueron con $p^*K_A^{-int}$ y $p^*K_C^{+int}$.

Los valores de las constantes K^{int} resultan de:

$$\log K_A^{-int} = p^*K_A^{-int} - pK_{a1}^{int} \quad (3.98)$$

$$\log K_C^{+int} = pK_{a2}^{int} - p^*K_C^{+int} \quad (3.99)$$

Los valores de las constantes de los equilibrios superficiales que tienen lugar en la interfaz Fe_3O_4/KNO_3 se presentan en la Tabla 3.9.

TABLA 3.9
PARAMETROS QUE DESCRIBEN LA INTERFAZ

Fe_3O_4/KNO_3			
	30°C	50°C	80°C
pK_{a1}^{int}	4.40	4.15	3.70
pK_{a2}^{int}	9.00	8.70	8.20
$p^*K_A^{-int}$	6.33	5.84	5.20
$p^*K_C^{+int}$	7.07	7.02	6.70
ΔpK_a^{int}	4.60	4.55	4.50
$\log K_A^{-int}$	1.93	1.69	1.50
$\log K_C^{+int}$	1.93	1.68	1.50
$C_1 (\mu F/cm^2)$	156 ^a	190 ^a	320 ^a
	164 ^b	210 ^b	360 ^b
	160 ^c	200 ^c	340 ^c
$C_2 (\mu F/cm^2)$	20	20(?)	20(?)

^aCarga positiva; ^bCarga negativa; ^cMedia.

3.4.6.3 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE LA CAPA INTERNA DE HELMHOLTZ, C_1

Las rectas mostradas en las Figs. 3.15 y 3.16 son indicativas de la existencia de una zona de capacidad constante (Schindler y Gamsjäger, 1971; Hohl y Stumm, 1976; Smit y Holten, 1980). Las Ecs. 3.8, 3.90 y 3.91 muestran que los valores de p^*Q están relacionados con la capacidad C_1 a través de las ecuaciones:

$$p^*Q_A^- = p^*K_A^{-int} - e\sigma_o (2.3kTC_1)^{-1} \quad (3.100)$$

$$p^*Q_C^+ = p^*K_C^{+int} - e\sigma_o (2.3kTC_1)^{-1} \quad (3.101)$$

Diferenciando estas expresiones respecto de la densidad de carga en el plano de Stern,

$$\sigma_\beta = e [(SO^- \dots C^+) - (SOH_2^+ \dots A^-)] \quad (3.50)$$

y sabiendo que C_1 no depende de la carga (Smit y Holten, 1980), resulta:

$$(\partial p^*Q_A^- / \partial \sigma_\beta) = -e (2.3kTC_1)^{-1} (\partial \sigma_o / \partial \sigma_\beta) \quad (3.102)$$

$$(\partial p^*Q_C^+ / \partial \sigma_\beta) = -e (2.3kTC_1)^{-1} (\partial \sigma_o / \partial \sigma_\beta) \quad (3.103)$$

Si se acepta que la carga superficial está únicamente determinada por la adsorción de los iones del electrolito indiferente, la Ec. 3.50 puede igualarse a,

$$\sigma_\beta = eN_s (\alpha_- - \alpha_+) \quad (3.104)$$

con α dado por la Ec. 3.81. Esto implica (cf. Fig. 3.31):

$$\sigma_o = -\sigma_\beta, \text{ y } (\partial \sigma_o / \partial \sigma_\beta) = -1$$

Si también se acepta que, a valores de pH suficientemente alejados del punto de carga cero, las desigualdades

$$\alpha_+ \gg \alpha_- \quad \delta \alpha_+ \ll \alpha_-$$

son válidas, las Ecs. 3.102 y 3.103 se reducen a:

$$(\partial p^*_{QA-} / \partial \alpha_+) = e N_s (2.3kT)^{-1} (C_1)^{-1} \quad (3.105)$$

$$(\partial p^*_{QC+} / \partial \alpha_-) = -e N_s (2.3kT)^{-1} (C_1)^{-1} \quad (3.106)$$

y el valor de C_1 puede ser calculado de la pendiente de las rectas p^*Q vs. α que corresponden a la mayor fuerza iónica. Los valores así obtenidos se listan en la Tabla 3.9.

Nótese que los valores obtenidos para las ramas positiva y negativa son distintos, siendo estos últimos superiores. La capacidad de la capa interna de Helmholtz está relacionada con las dimensiones del capacitor y, por lo tanto, con la distancia de máxima aproximación de los iones específicamente adsorbidos, β .

$$C_1 = 0.884 \epsilon_\beta (\beta)^{-1} \quad (3.107)$$

con C_1 en $\mu F/cm^2$ y β en nm.

La distancia β es generalmente identificada con el radio de los iones adsorbidos (Blok y de Bruyn, 1970c; Davis et al, 1978). El hecho de que las curvas σ_o vs. pH no sean enteramente simétricas respecto de pH_o se refleja en los distintos valores de C_1 ; el radio del ion K^+ es menor que el radio del ion NO_3^- . De cualquier modo, la similitud de los valores de C_1 que corresponden a las zonas de carga positiva y negativa, indican que estos iones se adsorben en planos muy próximos entre sí (Fig. 3.2).

3.4.6.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS PARAMETROS QUE DESCRIBEN LA INTERFAZ MAGNETITA/SOLUCION

En las Figs. 3.19 y 3.20, y 3.21 y 3.22 se muestra la dependencia de pQ_{a1} y de pQ_{a2} con la fracción de sitios disociados, α , y con la fuerza iónica para 50 y 80°C. Estas figuras son similares a las Figs. 3.15 y 3.16. Los valores de los parámetros que describen la distribución de carga y potencial a través de la interfaz Fe_3O_4/KNO_3 a 50 y 80°C, que resultan de estas figuras, se incluyen en la Tabla 3.9.

Los valores de pK_{a1}^{int} y de pK_{a2}^{int} muestran que la acidez de los grupos superficiales SOH_2^+ y SOH aumenta con la temperatura. Por el otro lado, los valores de $\log K_A^{-int}$ y de $\log K_C^{+int}$ indican que la afinidad de los sitios cargados por los iones del electrolito indiferente disminuye con el aumento de la temperatura. La Fig. 3.23, en donde los valores de pK_a^{int} y $\log K^{int}$ son graficados en función de la inversa de la temperatura absoluta, muestra que estos parámetros son funciones lineales de T^{-1} . La Tabla 3.10 presenta los valores de ΔH° y ΔS° que se obtienen de la Fig. 3.23.

La reacción de disociación de un sitio SOH_2^+ para dar un grupo neutro y un protón en la solución (Ec. 3.1') está acompañada por un aumento de entropía (Tabla 3.10). La reacción superficial representada por el equilibrio 3.2',

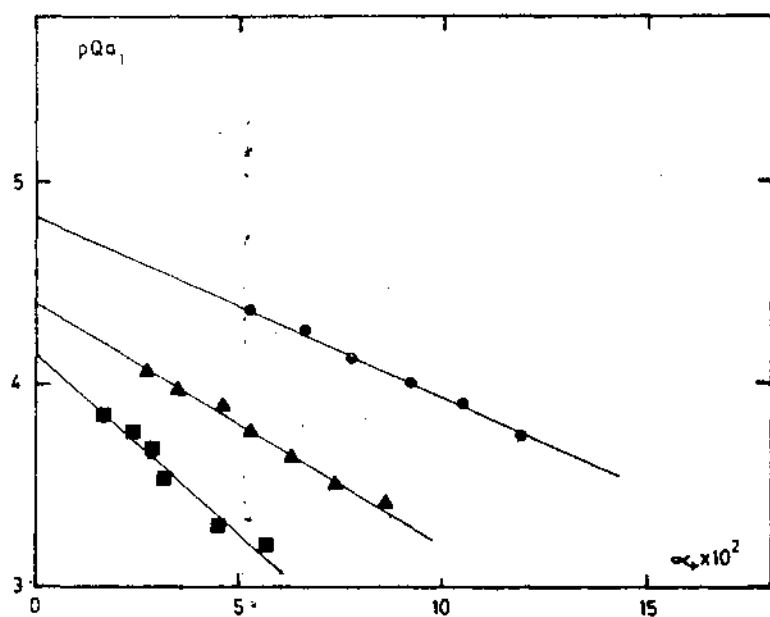


Fig. 3.19 pQ_{a1} en función de α_+ ; fuerza iónica:
 (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 50^\circ\text{C}$.

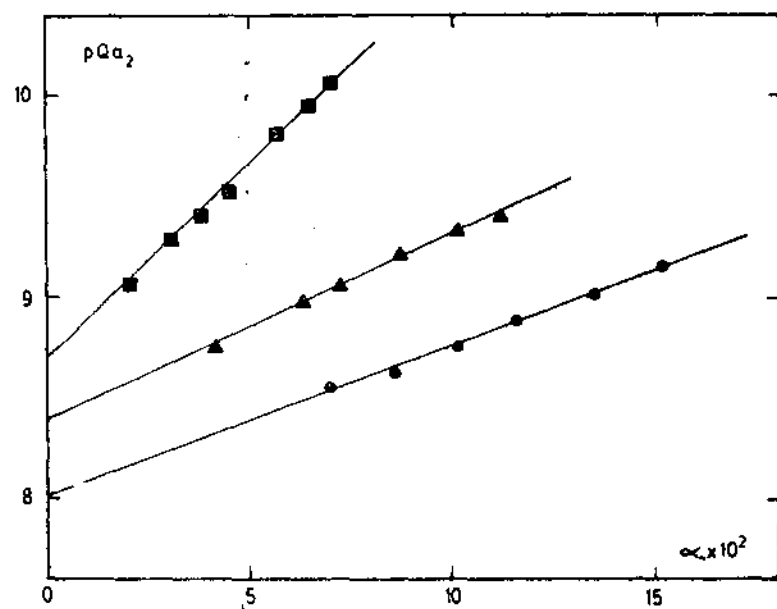


Fig. 3.20 pQ_{a2} en función de α_- ; fuerza iónica:
 (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 50^\circ\text{C}$.

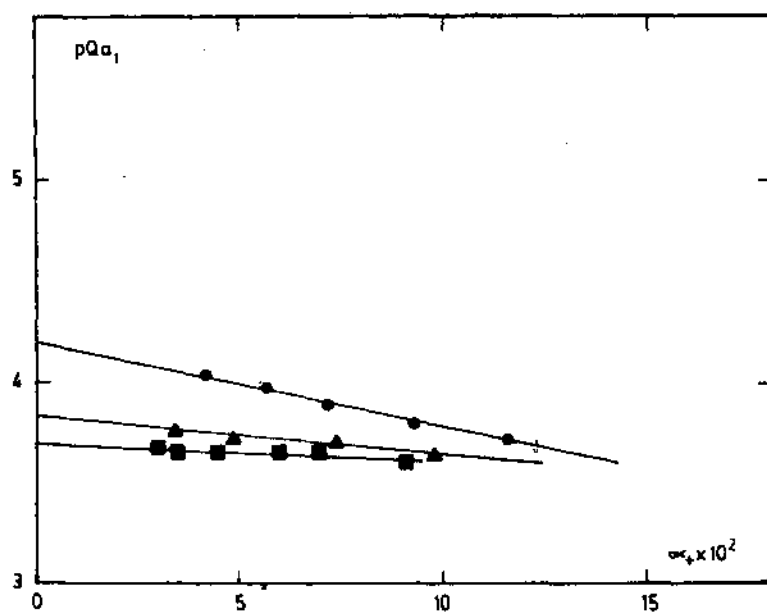


Fig. 3.21 pQ_{a1} en función de α_+ ; fuerza iónica:
 (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 80^\circ\text{C}$.

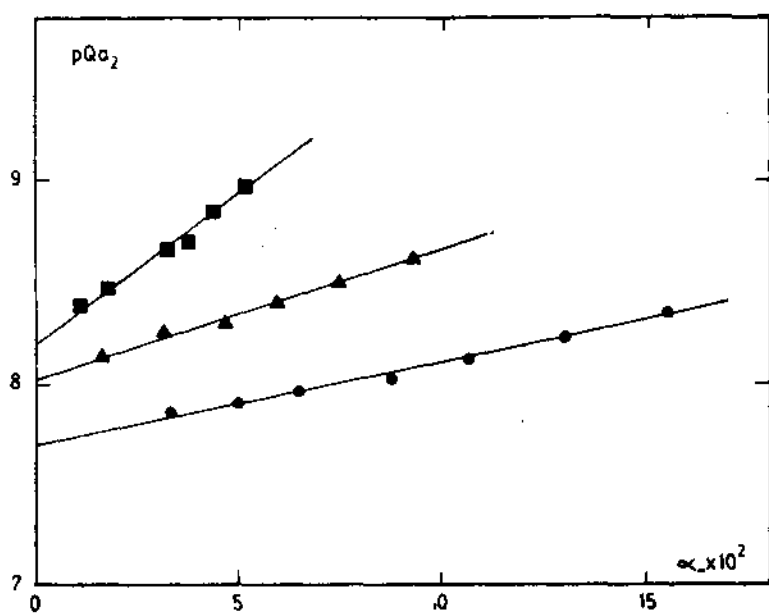


Fig. 3.22 pQ_{a2} en función de α_- ; fuerza iónica:
 (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 80^\circ\text{C}$.

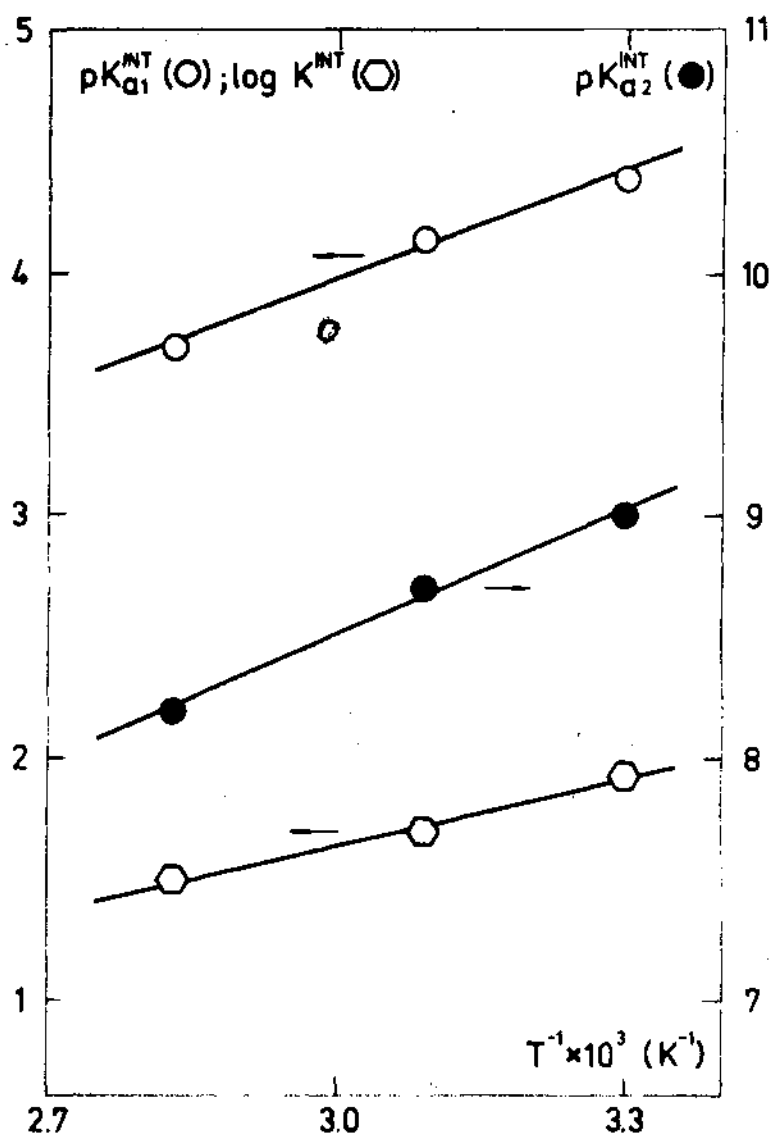


Fig. 3.23 Dependencia de las constantes de los equilibrios de disociación superficial (Ecs. 3.1' y 3.2') y de formación de pares iónicos superficiales (Ecs. 3.35 y 3.36) con la recíproca de la temperatura absoluta.

TABLA 3.10
ENTALPIAS Y ENTROPIAS TIPO DE LOS EQUILIBRIOS SUPERFICIALES

REACCION SUPERFICIAL	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol K)
$\text{SOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{SOH} + \text{H}^+$ (3.1')	28.7	10
$\text{SOH} \rightleftharpoons \text{SO}^- + \text{H}^+$ (3.2')	32.8	-65
$\text{SOH}_2^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-$ (3.35)	-17.4.	-21
$\text{SO}^- + \text{C}^+ \rightleftharpoons \text{SO}^- \dots \text{C}^+$ (3.36)		0

a pesar de que origina un protón en la solución, tiene lugar con una disminución de entropía. Estas observaciones indican el alto grado de estructuración de la interfaz Fe_3O_4 /solución. Más aún, el proceso,



tiene lugar con un cambio negativo de entropía,

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{a2} - \Delta S^\circ_{a1} = -74.6 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{a2} - \Delta H^\circ_{a1} = 4.06 \text{ Kj mol}^{-1}),$$

y muestra que, aún sin que la superficie adquiriera carga neta, el aumento de la fracción de sitios cargados da origen a una mayor estructuración de la interfaz. A esto debe sumársele la contribución debida a la formación de los pares iónicos superficiales, que es una contribución negativa al valor de ΔS (Tabla 3.10).

La capacidad de la capa interna de Helmholtz, C_1 , aumenta con la temperatura. Esta tendencia puede deberse a la disminución de la distancia β o al aumento de la permitividad ϵ_β (Ec. 3.107). Dado que es muy difícil pensar que la distancia β sea una función de la temperatura (y menos que ésta disminuya con el aumento de la temperatura), debe concluirse que ϵ_β aumenta al aumentar la temperatura.

Como una consecuencia de la pérdida de simetría de las curvas σ_0 vs. pH (Figs. 3.8-3.10), la diferencia entre los valores individuales de C_1 aumenta al hacerlo la

temperatura (Tabla 3.9).

Los valores de los parámetros que describen la interfaz Fe_3O_4 /solución a 30°C (Tabla 3.9) están en buena concordancia con los valores publicados para otros sistemas (ver, por ejemplo, James, 1981; James y Parks, 1982). Para otras temperaturas no hay datos publicados. Las tendencias que presentan los parámetros listados en la Tabla 3.9 concuerdan con lo observado para la interfaz ZrO_2 /solución (Figliolia et al, 1984); pero debe mencionarse que existen evidencias que indican que el modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales no puede ser aplicado para describir esta interfaz (Regazzoni et al, 1983).

3.4.6.5 APLICABILIDAD DEL MODELO DE DISOCIACION

SUPERFICIAL Y DE FORMACION DE PARES

IONICOS SUPERFICIALES

Es importante aclarar aquí que muchos óxidos metálicos, y en particular Fe_3O_4 , tienen propiedades semiconductoras, y que es muy probable que la existencia de una región de carga espacial dentro del sólido y adyacente a la superficie altere la distribución de carga y potencial a través de la interfaz óxido/solución. La interacción mutua entre la doble capa eléctrica y la región de carga espacial debe ser estudiada en detalle si se quiere des-

cribir completamente las propiedades interfaciales de óxidos semiconductores inmersos en soluciones acuosas, especialmente, si se desea cuantificar los procesos que involucran la transferencia de electrones entre especies adsorbidas y los iones metálicos de la superficie (Baumgartner et al, 1982, 1983; Blesa y Maroto, 1982; Blesa et al, 1984a; Buxton et al, 1982; Segal y Sellers, 1980, 1982). Obviamente, el modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales no tiene en cuenta esta interacción.

Trimbo y Stein (1980b) interpretaron que la relajación lenta de pH que sigue al agregado de base o ácido a una suspensión de ZnO se debe a los efectos causados por la reacomodación, debida a la presencia de la doble capa eléctrica, de la banda de conducción electrónica (o de la región de carga espacial) sobre las propiedades de la interfaz. Pese a que esta etapa de relajación no fue observada (Fig. 3.12), es muy riesgoso concluir que la región de carga espacial no altera las propiedades de la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$. Ya que no se conoce muy bien en qué forma la banda de conducción de un óxido semiconductor se acopla con la doble capa eléctrica óxido/solución (Diggle, 1973), los efectos que puedan resultar de tal acoplamiento no serán tenidos en cuenta en esta presentación.

Los parámetros listados en la Tabla 3.9, junto al

sistema de ecuaciones presentado en la Sec. 3.4.6.1, permiten describir la doble capa eléctrica formada en la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$.

El método empleado para resolver el sistema formado por las Ecs. 3.8, 3.9, 3.10, 3.14, 3.74, y 3.75, puede ejemplificarse de la siguiente manera: Para un valor de ψ_0 inicialmente dado por la ecuación de Nernst (Ec. 3.16), se calcula el valor de ψ_β tal que se cumpla la Ec. 3.8, con σ_0 dado por la Ec. 3.74. Con los valores de ψ_0 y ψ_β , se calcula σ_β (Ec. 3.75). Luego, con la Ec. 3.14, se calcula la densidad de carga en el plano de Gouy-Chapman, σ_d . Reemplazando σ_d y ψ_β en la Ec. 3.9 se obtiene el valor de ψ_d . Con éste y la Ec. 3.10 se recalcula el valor de la densidad de carga en el plano de Gouy-Chapman, $^*\sigma_d$. El ciclo se repite variando ψ_0 tal que $|\psi_N| < |\psi_0|$ hasta que se cumpla $\sigma_d = ^*\sigma_d$.

Antes de presentar los resultados de los cálculos, es interesante analizar la influencia del parámetro N_s ; el valor de N_s , 6 sitios/nm², fue considerado una aproximación razonable. Las ecuaciones presentadas en las secciones anteriores indican que la distribución de carga y potencial debe depender fuertemente del número total de sitios superficiales, N_s . Para determinar la verdadera extensión de la influencia de este parámetro, los datos experimentales presentados en la Fig. 3.8 fueron analizados

TABLA 3.11

INFLUENCIA DE N_s SOBRE LOS PARAMETROS QUE CARACTERIZAN
LA INTERFAZ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ A 30°C

	$N_s = 3$	$N_s = 6$	$N_s = 12^*$
pK_{al}^{int}	4.60	4.40	3.97
pK_{a2}^{int}	8.79	9.00	9.40
$p^*K_A^{-int}$	6.50	6.33	6.04
$p^*K_C^{+int}$	6.89	7.07	7.33
ΔpK_a^{int}	4.19	4.60	5.43
$\log K_A^{-int}$	1.90	1.93	2.07
$\log K_C^{+int}$	1.90	1.93	2.07
C_1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	165	160	140
C_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	20	20	20

* Las unidades de N_s son sitios/ nm^2 .

con distintos valores de N_s . Los parámetros que resultan del tratamiento de las curvas σ_o vs. pH con N_s igual a 3 y 12 sitios/ nm^2 se muestran en la Tabla 3.11, que incluye los valores que corresponden a $N_s = 6$ sitios/ nm^2 . Esta indica que, en efecto, los parámetros que determinan la distribución de carga y potencial son una función del valor de N_s . Sin embargo, la distribución de carga y potencial que resulta del cálculo no es apreciablemente afectada por el valor de N_s (Tabla 3.12). Obviamente, los

TABLA 3.12

DISTRIBUCION DE CARGA Y POTENCIAL EN LA INTERFAZ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$

COMO UNA FUNCION DE N_s

pH	I	N_s	ψ_o	ψ_β	ψ_d	σ_o	σ_β	σ_d
		(sitios/nm ²)	(mV)	(mV)	(mV)	($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
4.20	10^{-3}	3	126.15	101.73	68.78	4.029	-3.370	-0.659
		6	130.54	101.78	68.89	4.633	-3.975	-0.658
		12	127.37	95.86	65.37	4.412	-3.802	-0.610
	10^{-1}	3	125.95	30.72	6.64	15.713	-15.231	-0.482
		6	133.99	28.30	6.14	16.910	-16.467	-0.443
		12	133.89	23.00	4.98	15.524	-15.164	-0.360
5.70	10^{-3}	3	50.12	46.96	33.83	0.521	-0.258	-0.263
		6	51.99	48.16	34.69	0.612	-0.343	-0.269
		12	49.65	45.36	32.74	0.601	-0.348	-0.253
	10^{-1}	3	49.70	14.92	3.24	5.737	-5.503	-0.234
		6	52.98	13.39	2.91	6.334	-6.124	-0.210
		12	52.28	10.57	2.30	5.840	-5.675	-0.165

efectos causados por la variación del número total de sitios por unidad de área se cancelan mutuamente. De esta discusión se desprende que el valor de N_s debe ser cuidadosamente determinado de modo de describir adecuadamente las propiedades interfaciales de Fe_3O_4 , y de otros óxidos metálicos, en agua. Dentro de este contexto, debe puntualizarse que el valor de N_s define el valor de saturación de la adsorción en monocapa, y el análisis de los datos de adsorción de especies que presentan gran afinidad por la superficie puede llevar a conclusiones erróneas si el supuesto N_s , que eventualmente describe cierto conjunto de resultados experimentales, no es el real. El valor 6 sitios/nm^2 , elegido aquí para describir la interfaz Fe_3O_4 /solución, está de acuerdo con las conclusiones a las que arribaron Blesa et al (1984a) en un estudio de la interacción de Fe_3O_4 con EDTA.

El valor de C_2 , $20 \mu F/cm^2$, un valor típico de la capacidad de la parte compacta de la interfaz Hg/solución, es considerado como representativo de la capacidad de la capa externa de Helmholtz de las interfaces óxido/solución; éste fue usado para modelar las propiedades de distintos óxidos metálicos suspendidos en medios acuosos (Yates et al, 1974; Yates, 1975; Davis et al 1978; Davis y Leckie, 1978a, 1980; Balistrieri y Murray, 1981; James y Parks, 1982). Sin embargo, el valor de la capacidad de

la parte compacta de la doble capa eléctrica metal/solución varía generalmente entre 10 y 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (ver por ejemplo, Grahame, 1954, 1957) y, por lo tanto, se puede esperar que el valor de C_2 que caracteriza a la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ se encuentre dentro de esos límites. En la Fig. 3.24, los valores de la densidad de carga en el plano de Gouy-Chapman, σ_d (Tabla 3.7) son graficados en función del pH. En esta figura se incluyen los valores cal-

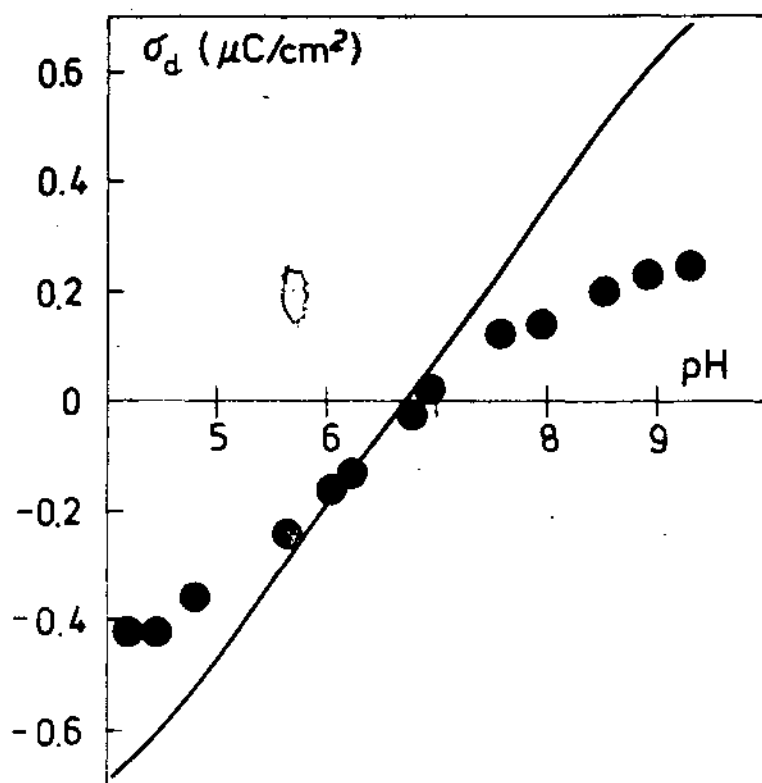


Fig. 3.24 Valores calculados de la densidad de carga en el plano de Gouy-Chapman en función de pH; puntos: valores "experimentales" (Tabla 3.7); $[\text{KNO}_3] = 0.001 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

culados para $I = 10^{-3}$ M y $t = 30^{\circ}\text{C}$. La Fig. 3.24 muestra que los valores calculados son sensiblemente mayores que los resultados experimentales, sobre todo, cuando el pH del medio se aleja del punto isoeléctrico. En la Tabla 3.13 se presentan los resultados de los cálculos (distribución de carga y potencial) para dos valores de pH, concentración de electrolito indiferente 10^{-3} M, temperatura 30°C , y distintos valores de la capacidad C_2 . La Tabla 3.13 muestra que solamente la carga y el potencial en el plano de Gouy-Chapman son apreciablemente sensibles a los cambios de C_2 , mientras que los restantes potenciales y densidades de carga permanecen aproximadamente constantes. Los valores de σ_d y ψ_d que decrecen con la disminución de C_2 , se acercan a los valores experimentales. En realidad, es difícil discernir cuál es el valor de C_2 que caracteriza a la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$. Pese a que valores de C_2 próximos a $10 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ reproducen aceptablemente los resultados experimentales (σ_d vs. pH) y que la Fig. 3.7 sugiere que la capacidad C_2 de la rama de carga positiva es mayor que la capacidad C_2 de la rama de carga negativa (cf. Sec. 3.4.1), para mantener uniformidad con la literatura, los datos que serán presentados fueron calculados aceptando $C_2 = 20 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Debe mencionarse que, como se verá más adelante, el modelo no tiene en cuenta distintos factores que hacen

TABLA 3.13

DISTRIBUCION DE CARGA Y POTENCIAL EN LA INTERFAZ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ 10^{-3} M

COMO UNA FUNCION DEL VALOR DE C_2

pH	C_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	ψ_o (mV)	ψ_β (mV)	ψ_d (mV)	σ_o ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	σ_β ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	σ_d ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
4.20	25	129.59	100.47	72.12	4.659	-3.950	-0.709
	20	130.54	101.78	68.89	4.633	-3.957	-0.658
	15	132.27	103.52	64.04	4.600	-4.007	-0.593
	10	134.60	106.16	56.55	4.551	-4.055	-0.496
5.70	25	51.60	47.68	36.31	0.636	-0.342	-0.284
	20	51.99	48.16	34.69	0.612	-0.343	-0.269
	15	52.53	48.82	32.24	0.594	-0.345	-0.249
	10	53.41	49.89	28.37	0.563	-0.348	-0.215

disminuir los valores calculados de ψ_d y σ_d . Es importante destacar aquí que Levine et al (1967) y Wiese et al (1976) han demostrado que la densidad de carga en el plano de Stern es subestimada si los iones son considerados cargas puntuales; la inclusión de los efectos causados por el tamaño finito de los iones, que puede mejorar el modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales (Davis et al, 1978), tiene un efecto similar al causado por la disminución de C_2 , aunque da lugar al aumento del número de parámetros, que son de difícil, sino imposible, acceso experimental.

Mientras que la dependencia con la temperatura de la capacidad de la parte compacta de la interfaz metal/solución es una función de la carga (Grahame, 1957; Hill, 1969; Harrison et al, 1973; Sosa et al, 1982), se desconoce de qué forma la temperatura altera el valor de C_2 . Ya que σ_o , ψ_o , σ_β y ψ_β no dependen apreciablemente del valor de C_2 (Tabla 3.13), los valores de la capacidad de la capa externa de Helmholtz de la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ a 50 y 80°C fueron tomados igual a 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

La Fig. 3.25 compara los valores de densidad de carga superficial que resultan del cálculo (líneas continuas) con los datos experimentales presentados en la Fig. 3.8 (puntos). A las mayores concentraciones de KNO_3 , la concordancia entre los valores experimentales y los calcula-

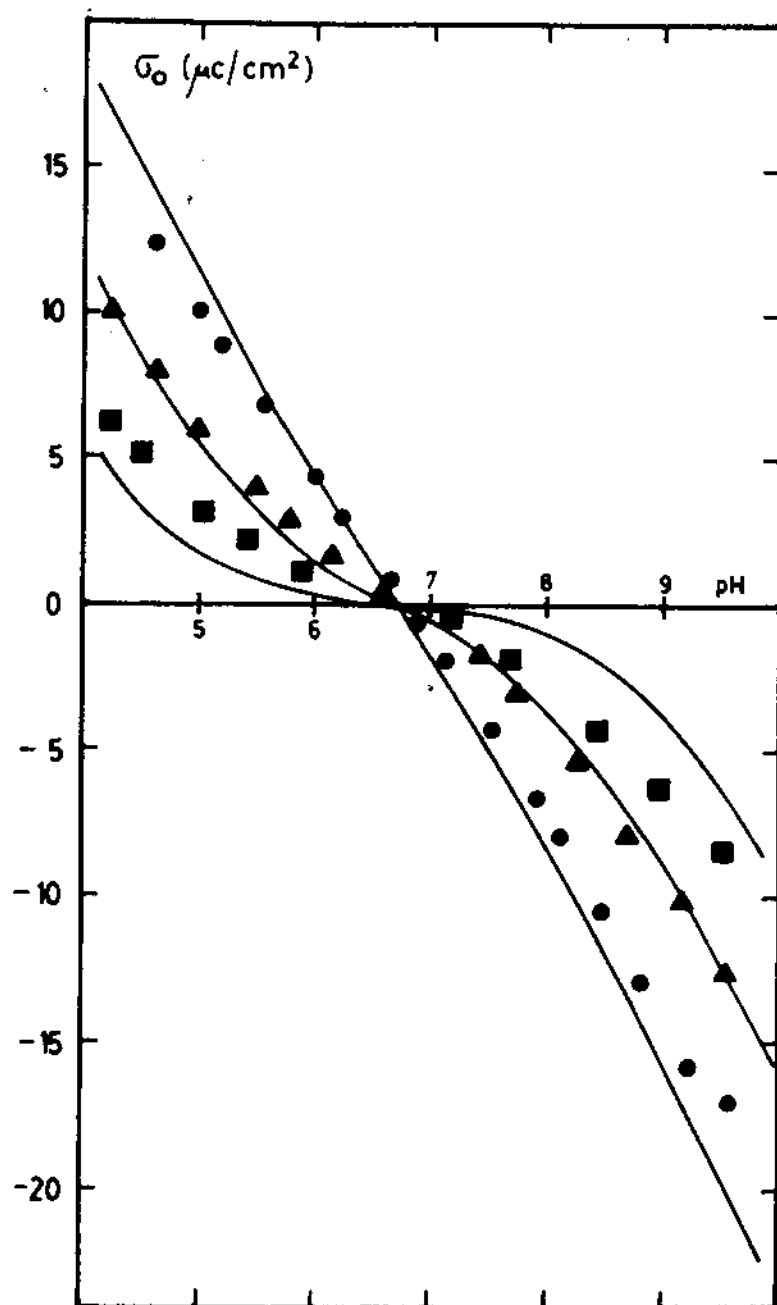


Fig. 3.25 Valores calculados de la carga superficial en función de pH y de la concentración de electrolito; valores experimentales: (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 30^\circ\text{C}$.

dos es muy buena, pero ésta es menos satisfactoria a la menor fuerza iónica; para $[\text{KNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$, el modelo predice valores de σ_0 inferiores a los experimentales. La influencia de la concentración de electrolito sobre el desarrollo de la carga superficial predicha por el modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales es mayor que la observada.

Benjamin y Leckie (1981a) sugirieron que sobre la superficie de óxidos de Fe(III) existen sitios de distinta reactividad; las propiedades de estos sitios se representan a través de constantes diferentes. La presencia de grupos superficiales de distinta reactividad puede alterar la dependencia de la densidad de carga superficial con la concentración del electrolito. Obviamente, este efecto será una función de la proporción relativa de los distintos grupos OH. Cuando los sitios menos reactivos son una pequeña fracción de N_s , σ_0 debe variar con la fuerza iónica de la manera predicha por el modelo. Si éstos son los sitios predominantes, la contribución de los sitios de mayor reactividad al desarrollo de la carga superficial (por formación de pares iónicos superficiales) debe ser muy importante a bajas concentraciones de electrolito; en este caso, cuando la concentración de electrolito es alta, la dependencia de σ_0 con la concentración debe estar dada por las propiedades de los sitios

que se encuentran en mayor proporción. Si éste es el caso, el valor de σ_o determinado experimentalmente para concentraciones del orden de 10^{-3} M será mayor que el calculado empleando los parámetros presentados en la Tabla 3.9, y el valor de σ_d también será mayor que el dato experimental. Los valores de las constantes (Tabla 3.9) representan valores promedio que engloban a todos los sitios superficiales.

Una explicación alternativa de las discrepancias observadas en las Figs. 3.24 y 3.25 puede encontrarse en la posible existencia de imperfecciones en la superficie de los cristales. La penetración de iones determinantes del potencial y de contraiones dentro de tales imperfecciones puede contribuir al desarrollo de altos valores de densidad de carga superficial y a mantener los valores de σ_d relativamente bajos. A medida que la concentración de electrolito aumenta, la carga debida a la penetración de iones debe permanecer aproximadamente constante, y las propiedades de la interfaz estarán principalmente determinadas por la disociación superficial y la formación de pares iónicos superficiales. Lyklema (1968, 1971) sugirió que la porosidad respecto a H^+ , OH^- y a los iones del electrolito indiferente está relacionada con la porosidad física de la superficie, e indicó que σ_m , la carga balanceada por la adsorción de contraiones, depende más

fuertemente de la distancia de penetración que de la concentración del electrolito, y que la diferencia $\sigma_o - \sigma_m$, la carga en el plano de Gouy-Chapman, es muy chica y prácticamente constante.

Evidentemente, la medida directa de la adsorción de cationes y contraiones permitirá comprender en detalle la dependencia de la densidad de carga superficial con la concentración del electrolito y permitirá, además, caracterizar completamente, a través del experimento, la estructura de la interfaz óxido/solución. Actualmente, se están desarrollando técnicas que permiten cuantificar la adsorción de iones indiferentes en el intervalo de concentración de interés, 10^{-3} - 10^{-1} M, (Smit et al, 1978; Smit y Holten, 1980; Healy 1981; Shiao y Meyer, 1981; Foissy et al, 1982); la dificultad de estos estudios reside en la muy pequeña disminución (debida a la adsorción) de la concentración de los iones.

James y Parks (1982) discutieron extensivamente la aplicabilidad de este modelo para describir distintas interfaces óxido/solución. Los resultados de los cálculos presentados por estos autores para γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaCl}$ (Huang, 1971; Huang y Stumm, 1973), $\text{TiO}_2(\text{rutilo})/\text{KNO}_3$ y $\text{TiO}_2(\text{rutilo})/\text{LiNO}_3$ (Yates, 1975; Wiese y Healy, 1975), muestran las características que presentan las Figs. 3.24 y 3.25. Para otros sistemas, $\text{TiO}_2(\text{anatasa})/\text{NaCl}$

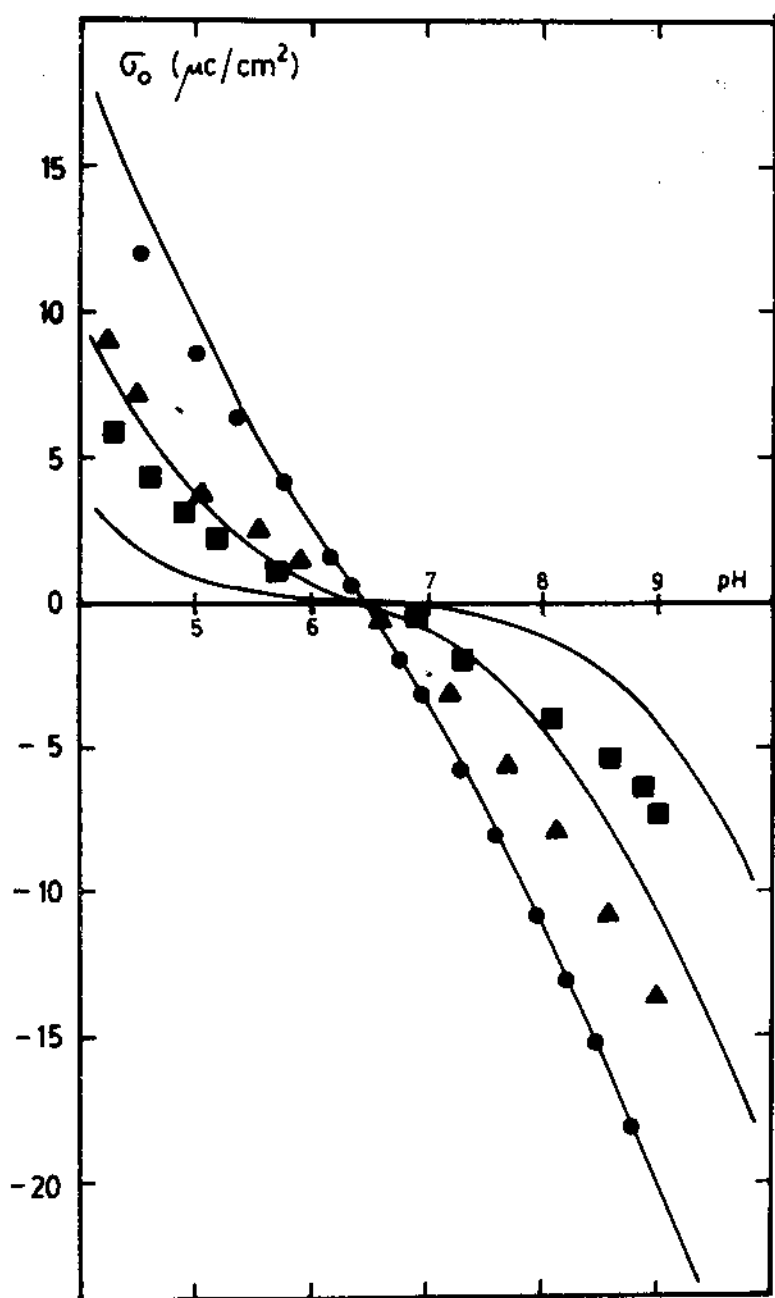


Fig. 3.26 Valores calculados de la carga superficial en función de pH y de la concentración de electrolito; valores experimentales: (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 50^\circ\text{C}$.

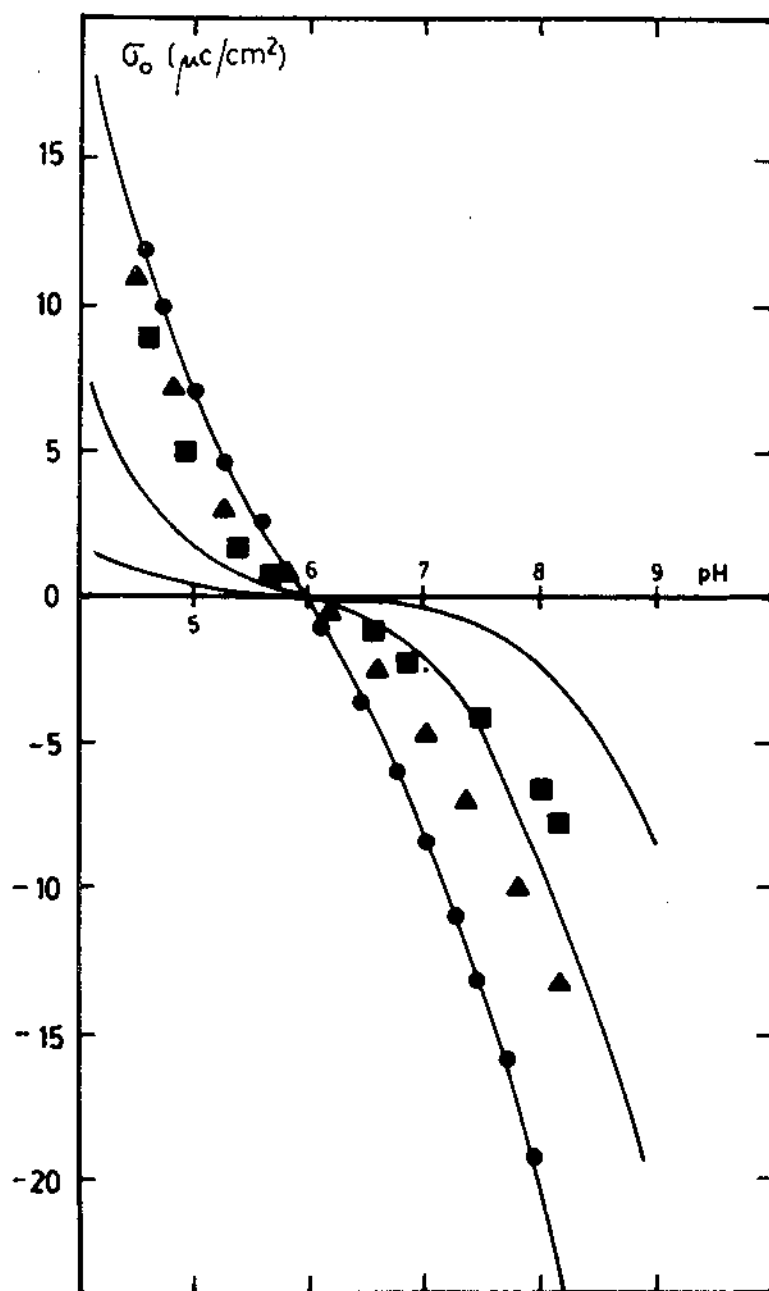


Fig. 3.27 Valores calculados de la carga superficial en función de pH y de la concentración de electrolito; valores experimentales: (●) 0.1 M; (▲) 0.01 M; (■) 0.001 M; $t = 80^\circ\text{C}$.

(Bérubé y de Bruyn, 1968a, 1968b) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (Breeuwsma, 1973), la aplicabilidad del modelo es mucho menos satisfactoria.

En las Figs. 3.26 y 3.27 se comparan los resultados experimentales para 50 y 80°C (Figs. 3.9 y 3.10) con valores calculados. Estas figuras muestran que las discrepancias observadas en la Fig. 3.25 se acentúan con el aumento de la temperatura; la concordancia entre las curvas experimentales y calculadas para fuerza iónica 10^{-1} M sigue siendo excelente. Esta observación puede ser considerada como una prueba de la existencia de una pequeña fracción de sitios superficiales de mayor reactividad, e indicaría que la relación $K:\bar{K}^*$ aumenta con la temperatura. La posibilidad de que las diferencias observadas en las Figs. 3.25-3.27 se deban a imperfecciones en los cristales de Fe_3O_4 puede ser descartada ya que la distancia de penetración no depende, aparentemente, de la temperatura (Lyklema, 1968, 1971).

Las Figs. 3.24 y 3.25 indican que el modelo de diso-

* Donde K es la constante de cualquier equilibrio superficial que involucra únicamente a los sitios más reactivos y $\bar{K}$ es la constante promedio del mismo equilibrio (la obtenida a través del método descrito en la Sec. 3.4.6.2).

ciación superficial y de formación de pares iónicos superficiales describe, al menos semicuantitativamente, las propiedades de la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ a temperaturas próximas a la ambiente. A mayores temperaturas, la interfaz es sólo cualitativamente descripta (Figs. 3.26 y 3.27).

La distribución del potencial en la doble capa eléctrica $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ en función del pH y de la concentración del electrolito indiferente, calculada para 30 y 80°C, se muestra en las Figs. 3.28 y 3.29. Estas figuras, que presentan las mismas características, muestran que el potencial superficial, ψ_o , depende muy poco de la concentración de los iones indiferentes. A 30°C, las curvas ψ_o vs. pH para 10^{-3} y 10^{-1} M son prácticamente coincidentes en todo el intervalo de pH, mientras que a 80°C el potencial superficial aumenta con el pH más rápidamente a la menor fuerza iónica. Esto confirma que la variación de ψ_o con pH está principalmente controlada por la adsorción de H^+ y OH^- , aunque indica el carácter de iones determinantes del potencial (iones determinantes del potencial secundarios) de los iones del electrolito indiferente.

El potencial superficial es una función aproximadamente lineal del pH del medio (Figs. 3.28 y 3.29), y el valor de la derivada ($d\psi_o/d\text{pH}$), que aumenta con la temperatura, es menor que el valor de la pendiente de Nernst. La Fig. 3.30, donde los valores de ψ_o calculados para

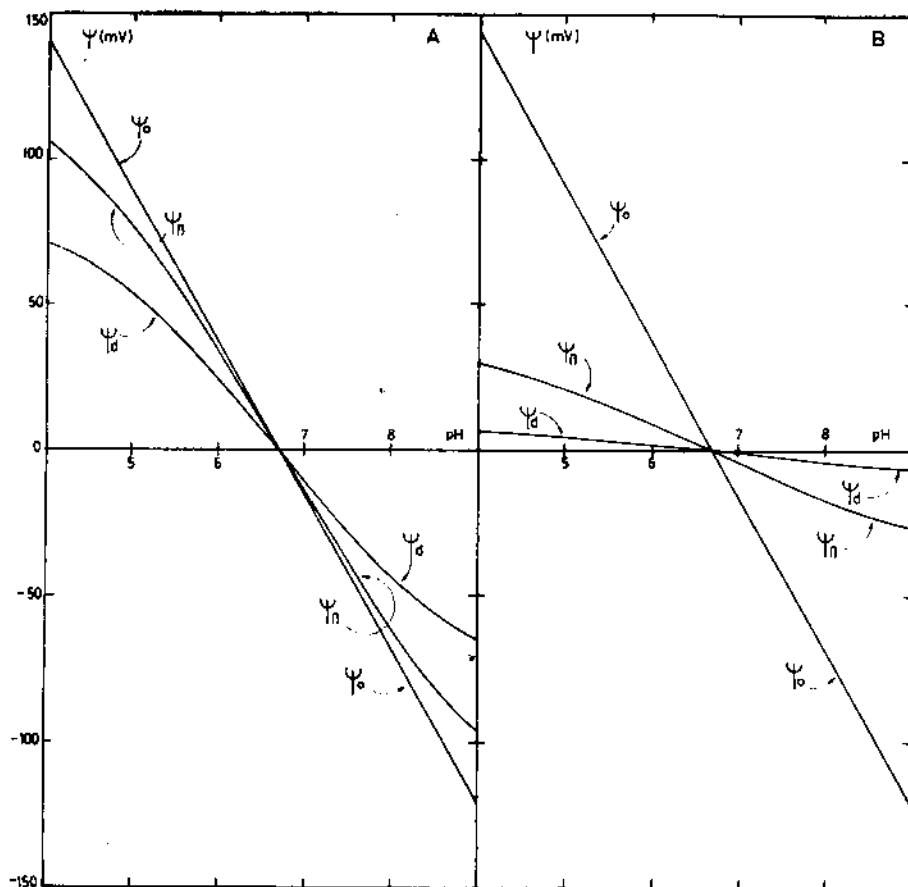


Fig. 3.28 Distribución de potencial a través de la interfaz Fe_3O_4 /solución en función de pH y de la concentración de electrolito: A) 0.001 M; B) 0.1 M; $t = 30^\circ\text{C}$.

10^{-1} M y las tres temperaturas estudiadas son comparados con los valores predichos por la Ec 3.15 en función de la diferencia ΔpH^* , muestra que el potencial superficial se hace menos nernstiano con el aumento de la temperatura. Los valores de la función $(\psi_N - \psi_O) = f(\Delta\text{pH})$ dependen de

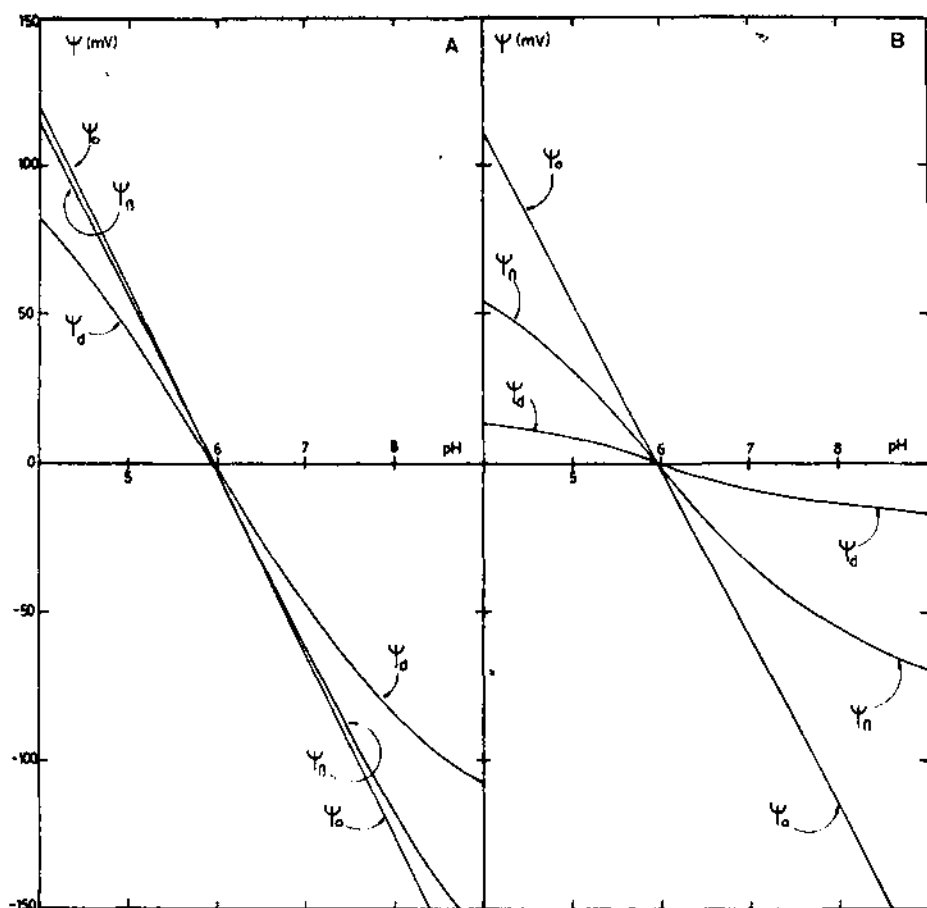


Fig. 3.29 Distribución de potencial a través de la interfaz Fe_3O_4 /solución en función de pH y de la concentración de electrolito: A) 0.001 M; B) 0.1 M; $t = 80^\circ\text{C}$.

* Nótese que los valores de C_1 y C_2 que corresponden a las ramas de carga negativa y positiva son idénticos, por lo que todos los valores calculados son simétricos respecto del punto de carga cero.

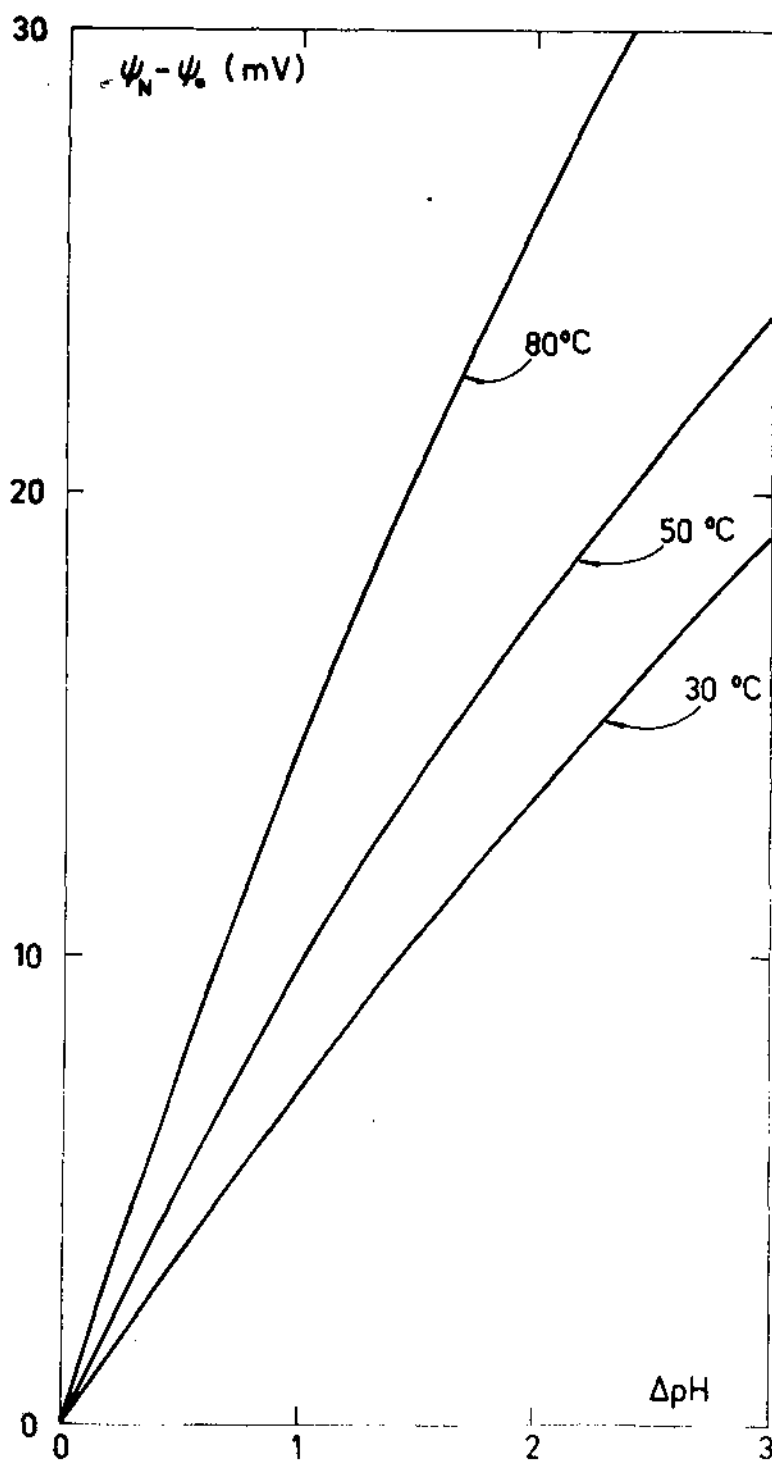


Fig. 3.30 Diferencia ($\psi_N - \psi_o$) en función de ΔpH y de la temperatura; $I = 0.1$ M.

la diferencia ΔpK_a^{int} y de la capacidad de la capa interna de Helmholtz, C_1 . Los valores de ΔpK_a^{int} , que disminuyen con el aumento de la temperatura (Tabla 3.9), indican que el potencial superficial debe aproximarse al valor de ψ_N cuando la temperatura aumenta (Sec. 3.1.6.1), pero es el marcado aumento de C_1 , que da lugar al efecto inverso (Yates, 1975), el responsable de la tendencia observada.

Las Figs. 3.28 y 3.29 muestran que los potenciales en los planos de Stern y de Gouy-Chapman son fuertemente dependientes de la concentración del electrolito indiferente; los potenciales en estos planos disminuyen con el aumento de la fuerza iónica. Obviamente, ψ_β y ψ_d están controlados por la adsorción de los iones del electrolito. Estas figuras también muestran que ψ_β y ψ_d aumentan con la temperatura, y que, como consecuencia del aumento de C_1 con la temperatura (Tabla 3.9), el potencial en el plano de Stern se acerca al potencial superficial. Pese a que los valores de C_2 , que controlan fuertemente los valores de ψ_d y σ_d (Tabla 3.13), son una cruda aproximación, la tendencia que resulta de la comparación de las Figs. 3.28 y 3.29 está de acuerdo con los resultados publicados por Somasundaran y Kulkarni (1973); estos autores encontraron que el potencial Zeta de las interfaces SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /solución aumenta con la temperatura.

En la Fig. 3.31, la densidad de carga en el plano de Stern se presenta en función de la densidad de carga superficial. Esta indica que, a altas concentraciones de electrolito, prácticamente toda la carga superficial está balanceada por la adsorción de contraiones en el plano de Stern, y que, a 10^{-3} M, σ_B es una función lineal de σ_0 cuando la carga superficial es mayor que $\sim 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esto,

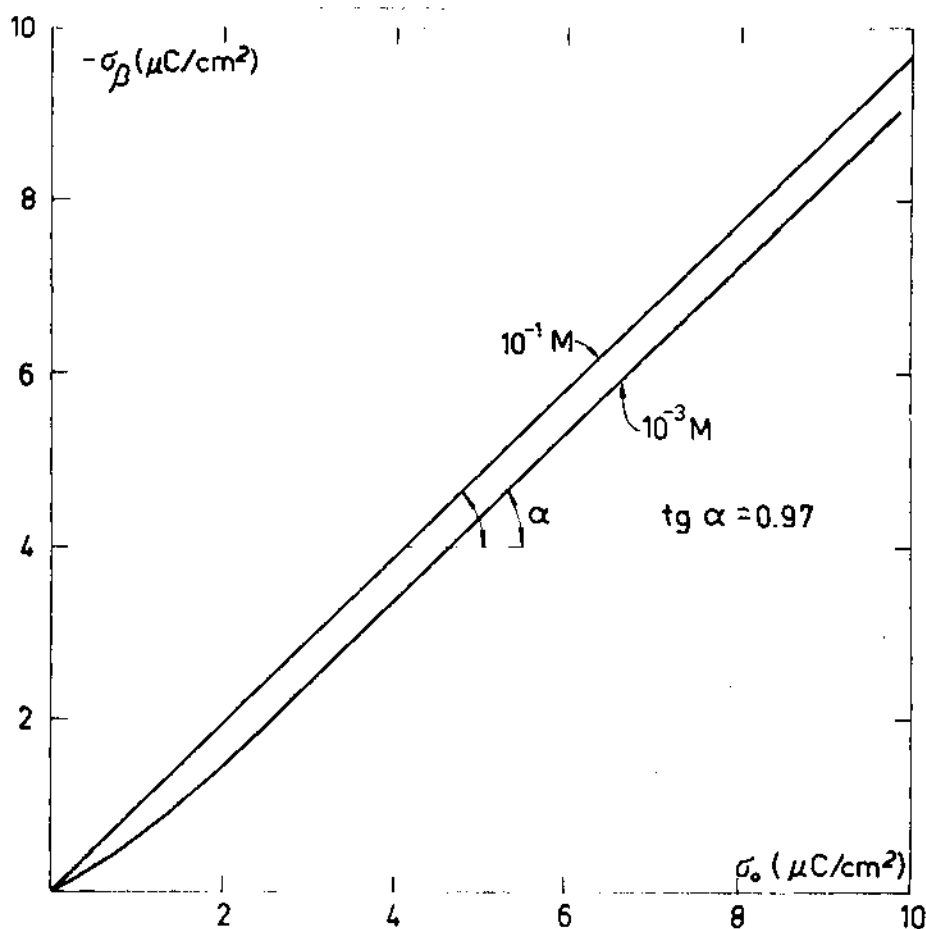


Fig. 3.31 Dependencia de la carga en el plano de Stern con la carga superficial y con la concentración de electrolito; $t = 30^\circ\text{C}$.

que se observa a las tres temperaturas estudiadas (los datos presentados en la Fig. 3.31 corresponden a 30°C), es también, ilustrado por la Fig. 3.32. En ésta se presenta la distribución de sitios superficiales cargados en función de pH y de la concentración de electrolito; la misma información, para 80°C, se muestra en la Fig. 3.33. La Fig. 3.32 muestra que la contribución de los sitios SOH_2^+ y SO^- a la carga superficial es sólo importante a la menor fuerza iónica (10^{-3} M) y en las proximidades del punto de carga cero, mientras que ésta es despreciable, para todo valor de pH, cuando la concentración del electrolito es 10^{-1} M (Fig. 3.32B). Como consecuencia de la disminución de la diferencia ΔpK_a^{int} y, principalmente, de la disminución de las constantes $K_A^{\text{-int}}$ y $K_C^{\text{+int}}$ con el aumento de la temperatura (Tabla 3.9), la región de pH donde el número de sitios SOH_2^+ y SO^- es mayor que el número de pares iónicos superficiales aumenta con la temperatura (Figs. 3.32A y 3.33A).

La Fig. 3.34 muestra que, cuando la carga superficial está predominantemente determinada por el balance de pares iónicos superficiales ($I = 10^{-1}$ M), la superficie de Fe_3O_4 puede acomodar, al mismo valor de ΔpH , más carga cuando la temperatura aumenta (cf. Fig. 3.11); a pesar de que en las proximidades del punto de carga cero el número de sitios $\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-$ y $\text{SO}^- \dots \text{C}^+$ disminuye con el

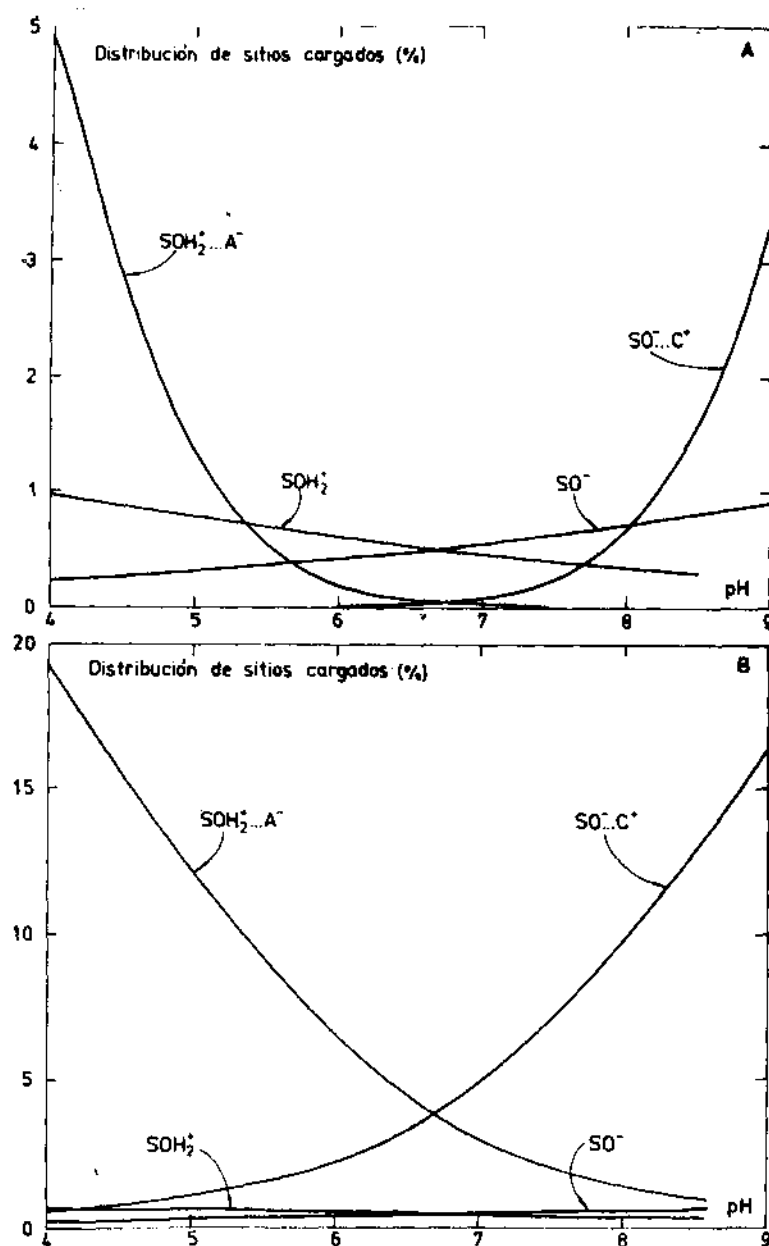


Fig. 3.32 Distribución de sitios superficiales cargados en función de pH y de la concentración de electrolito: A) 0.001 M; B) 0.1 M; $t = 30^\circ\text{C}$.

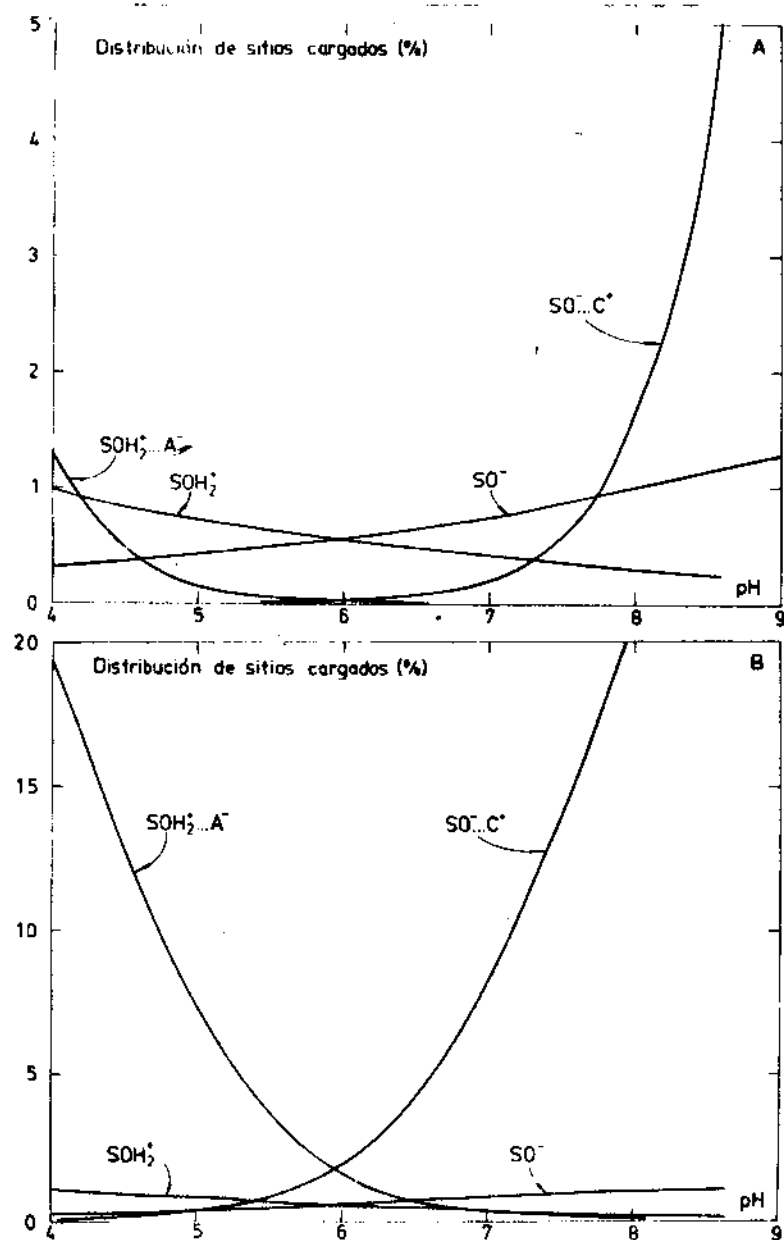


Fig. 3.33 Distribución de sitios superficiales cargados en función de pH y de la concentración de electrolito: A) 0.001 M; B) 0.1 M; $t = 80^\circ\text{C}$.

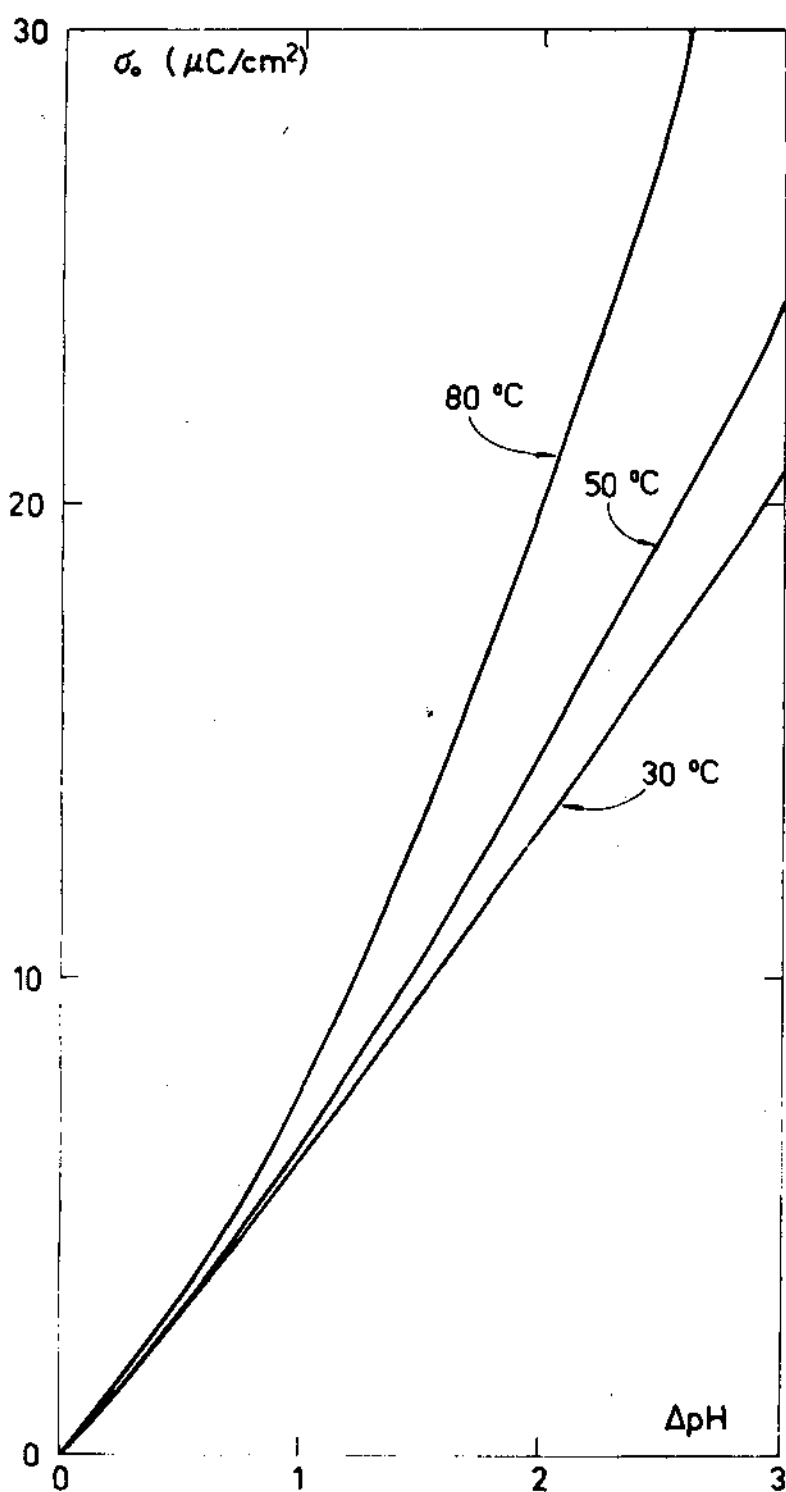


Fig. 3.34 Dependencia de los valores calculados de σ_0 con ΔpH y la temperatura; $I = 0.1 \text{ M}$.

aumento de la temperatura, su diferencia aumenta (cf. Figs. 3.32B y 3.33B). A menor fuerza iónica, la dependencia de las curvas σ_0 vs. ΔpH con la temperatura es más compleja.

Las Figs. 3.32 y 3.33 también indican que, excepto en soluciones muy concentradas y de valores de pH extremos, los sitios superficiales cargados representan una pequeña fracción de N_s .

3.5 CONCLUSIONES

La superficie de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en una solución acuosa de electrolito indiferente adquiere en un único y rápido paso una carga neta, cuyo signo depende del valor de pH y de la temperatura, y cuya magnitud depende del valor de pH, de la temperatura, y de la concentración y naturaleza del electrolito. Los iones K^+ y NO_3^- , al igual que los iones Cl^- y ClO_4^- , se comportan como indiferentes frente a la interfaz Fe_3O_4 /solución. El punto de carga cero de la interfaz Fe_3O_4 /solución de electrolito indiferente es, a $30^\circ C$, 6.80 unidades de pH, disminuye al aumentar la temperatura, y lo hace más rápidamente que $1/2 pK_w$.

Las curvas σ_0 vs. pH y μ vs. pH presentan cierto grado de simetría respecto de los puntos de carga cero e isoelectrónico, respectivamente; para suspensiones de

Fe_3O_4 en KNO_3 estos puntos coinciden. La simetría, que es más marcada en las curvas σ_0 vs. pH, se pierde gradualmente al aumentar la temperatura. La densidad de carga superficial de Fe_3O_4 aumenta con la temperatura, aunque esta tendencia depende del valor de pH y de la concentración de electrolito. La carga superficial de Fe_3O_4 está prácticamente balanceada en su totalidad por la adsorción de los contraiones en el plano de Stern.

La diferencia de entalpía de los procesos de transferencia de un mol de iones H^+ y OH^- (los iones determinantes del potencial) desde la solución, cuyo valor de pH es igual al valor del punto de carga cero, hasta la superficie sin carga neta, ΔH^* , es para Fe_3O_4 una magnitud negativa. La diferencia de entropía, $\delta\Delta S^*$, es también negativa. Estas magnitudes son independientes de la temperatura y se cumple $\Delta H^* = 298 \delta\Delta S^*$; esto es común para todos los sistemas estudiados hasta el presente.

La disociación de los sitios SOH_2^+ y SOH de la superficie de Fe_3O_4 son procesos endotérmicos, acompañados por cambios de entropía positivo y negativo, respectivamente. Los cambios de entalpía y de entropía de los procesos de formación de pares iónicos superficiales son magnitudes negativas.

La capacidad de la capa interna de Helmholtz, C_1 , de la interfaz Fe_3O_4 /solución aumenta con la temperatura.

El modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales propuesto por Davis et al (1978) reproduce aceptablemente la información experimental. La concordancia entre los valores experimentales y calculados es poco satisfactoria a temperaturas mayores que 30°C. Esto sugiere la existencia de grupos superficiales SOH de distinta reactividad.

El potencial superficial es una función aproximadamente lineal del valor de pH, sobre todo, en las proximidades del punto de carga cero. La derivada ($d\psi_0/dpH$) es menor que la pendiente de Nernst. La diferencia se acentúa con el aumento de la temperatura. El potencial superficial depende débilmente de la concentración del electrolito indiferente, no así los potenciales en los planos de Stern y de Gouy-Chapman. El potencial en el plano de Gouy-Chapman aumenta con la temperatura.

El número de sitios superficiales SOH_2^+ y SO^- es prácticamente independiente de la concentración de electrolito, y depende muy poco de la temperatura. El número de pares iónicos superficiales, que depende fuertemente de la concentración de electrolito, disminuye al aumentar la temperatura. Los grupos superficiales predominantes son sitios SOH.

4. ADSORCION QUIMICA EN LA INTERFAZ MAGNETITA/SOLUCION

4.1 INTRODUCCION

Después de una breve introducción al fenómeno de adsorción de cationes hidrolizables y de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución, se analizan los modelos actuales de coordinación superficial, y se presenta un estudio de la adsorción de H_3BO_3 , $H_nPO_4^{n-3}$ y $Co(II)$ sobre la superficie de partículas de Fe_3O_4 suspendidas en medios acuosos. Los resultados experimentales son interpretados en base a un nuevo modelo de adsorción química que combina los conceptos introducidos por los modelos previos, y permite describir, al mismo tiempo, la distribución de carga y potencial a través de la interfaz.

4.1.1 ADSORCION EN LA INTERFAZ SOLIDO/SOLUCION

Cuando un sólido es puesto en contacto con una solución, la superficie adsorbe moléculas de solvente y de soluto. La magnitud de la adsorción de las moléculas del soluto (a partir de una solución diluida) en la interfaz sólido/solución es una función de la concentración y de la energía de Gibbs de adsorción, ΔG_{ads} . El exceso superficial del soluto, Γ (la densidad de adsorción), está generalmente expresada a través de la isoterma de adsorción

de Langmuir, que para la adsorción a partir de una solución acuosa se escribe:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{0.018 C \exp(-\Delta G_{\text{ads}}/kT)}{[1 + 0.018 C \exp(-\Delta G_{\text{ads}}/kT)]^{-1}} \quad (4.1)$$

Donde C es la concentración de soluto, en moles por litro, en la solución en equilibrio con el sólido, y $\Gamma_{\max}$ es el exceso superficial, en moles por unidad de área, que corresponde a la adsorción en monocapa ($\theta = 1$).

Cuando la solución contiene varias especies adsorbibles, el exceso superficial de la especie i , está dado por la Ec. 4.1'.

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max} \frac{0.018 C_i \exp(-\Delta G_{\text{ads}i}/kT)}{[1 + 0.018 C_i \exp(-\Delta G_{\text{ads}i}/kT)]^{-1}} \quad (4.1')$$

La densidad de adsorción total es la suma de los excesos superficiales de todas las especies adsorbibles,

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i \quad (4.2)$$

y es, en general, mejor representada por una isoterma de adsorción del tipo Freundlich.

$$\Gamma = K C^{1/n} \quad (4.3)$$

Donde K y n son constantes, y C es la concentración total en la solución en equilibrio con el sólido.

Las isothermas del tipo Langmuir son características para sistemas que presentan valores de ΔG_{ads} independientes del grado de cubrimiento de la superficie, θ . No así las isothermas del tipo Freundlich, que dependiendo de la

naturaleza del sistema, son indicativas de la existencia de sitios de adsorción de distinta reactividad, de interacciones entre las moléculas de soluto adsorbidas o de la adsorción de especies con diferentes valores de ΔG_{adsi} . Para la derivación teórica de las isothermas de adsorción véase, por ejemplo, el libro de Adamson (1976).

Las contribuciones energéticas al valor de ΔG_{ads} dependen de la superficie y de las especies presentes en la solución, en otras palabras, dependen de la naturaleza de la adsorción. Para la adsorción de iones sobre superficies cargadas, la energía de Gibbs de adsorción puede descomponerse en:

$$\Delta G_{\text{adsi}} = z_i e \psi + \phi_i \quad (4.4)$$

donde z_i es la carga de la especie i incluyendo su signo, ψ es el potencial electrostático en el plano de adsorción, y ϕ_i es el potencial de adsorción específica que engloba a todas las contribuciones energéticas no electrostáticas.

La dependencia con la carga superficial (o el potencial) de la adsorción de iones sobre superficies cargadas, que suele representarse por la isoterma de adsorción de Langmuir (cf. Ecs. 3.12 y 4.1'), se debe principalmente a la variación de la contribución electrostática al valor de ΔG_{ads} ; los cambios de ϕ_i son, en la mayoría de estos casos, despreciables.

4.1.2 ADSORCION DE IONES PROVENIENTES DE ACIDOS Y BASES

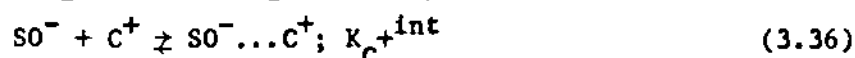
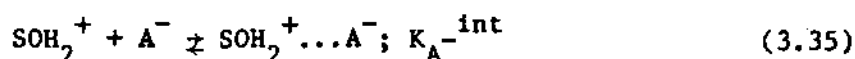
FUERTES EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

La adsorción, sobre la superficie de óxidos metálicos en suspensión, de iones inorgánicos univalentes provenientes de ácidos y bases fuertes fue discutida en el Cap. 3 en relación con la estructura de la interfaz óxido/solución. Aquí, sólo se destacarán las características salientes de este proceso, de modo de marcar la diferencia que existe entre la adsorción de estos iones y la adsorción de cationes hidrolizables y de aniones complejantes de ácidos débiles.

En las Sec. 3.1.6 se discutieron los distintos modelos de la doble capa eléctrica desarrollada en la interfaz óxido/solución. En esa sección se concluyó que, para óxidos cristalinos, la distribución de carga y potencial a través de la interfaz debe ser representada mediante la estructura propuesta por el modelo clásico GCSG (Figs. 3.1 y 3.2). Además, se demostró la necesidad de emplear los conceptos de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales para describir completamente el desarrollo de la carga superficial, σ_o . Así, el modelo propuesto por Davis et al (1978) fue elegido como el más adecuado para describir las propiedades interfaciales de partículas de óxidos cristalinos suspendidas en soluciones que contienen iones provenientes de ácidos y

bases fuertes (electrolitos indiferentes). Debido a la escasez de datos experimentales directos, las predicciones del modelo serán aceptadas como válidas; de cualquier manera, éstas concuerdan con las pocas medidas directas de la adsorción publicadas en la literatura (Murray et al, 1968; Smit et al, 1978; Smit y Stein, 1978; Smit y Holten, 1980; Shiao y Meyer, 1981; Foissy et al, 1982).

La adsorción de cationes y de aniones provenientes de bases y ácidos fuertes sobre un óxido en suspensión se representa a través de las reacciones de formación de pares iónicos superficiales,



y la densidad de adsorción de los iones A^- y C^+ , expresada en moles por unidad de área, está dada por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{A}}^- &= N_{\text{A}}^{-1} (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) \\ &= N_{\text{A}}^{-1} K_{\text{A}}^{-\text{int}} a_{\text{A}}^- (\text{SOH}_2^+) \exp(e\psi_{\beta}/kT) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{C}}^+ &= N_{\text{A}}^{-1} (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) \\ &= N_{\text{A}}^{-1} K_{\text{C}}^{+\text{int}} a_{\text{C}}^+ (\text{SO}^-) \exp(-e\psi_{\beta}/kT) \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde el número por unidad de área de sitios SOH_2^+ y SO^- libres es,

$$(\text{SOH}_2^+) = (\text{SOH}_2^+)_{\text{T}} - (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) \quad (4.7)$$

$$(\text{SO}^-) = (\text{SO}^-)_{\text{T}} - (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) \quad (4.8)$$

A pesar de que $(\text{SOH}_2^+)_{\text{T}}$ y $(\text{SO}^-)_{\text{T}}$ son variables que depen-

den del pH, de la concentración de electrolito, y de la distribución del potencial a través de la interfaz (cf. Figs. 3.28 y 3.32), que pueden tomar el valor máximo N_s , las Ecs. 4.5 y 4.6 son, evidentemente, isotermas de adsorción del tipo Langmuir con,

$$\phi_1/kT = -2.3 \log(K_1^{int}/0.018) \quad (4.9)$$

Una característica que debe ser destacada, es la insensibilidad de la contribución no electrostática (al valor de ΔG_{ads}) respecto de la naturaleza del sistema; el potencial de adsorción específica, ϕ_1 , de aniones y de cationes univalentes provenientes de ácidos y bases fuertes es, salvo muy pocas excepciones (cf. Sec. 3.4.1), aproximadamente igual a $-8kT$ (cf. Tabla 3.9; Davis et al, 1978; Balistrieri y Murray, 1981; James y Parks, 1982). Esta característica justifica el mote de indiferente dado a los electrolitos compuestos por estos iones.

Las Ecs. 4.5 y 4.6 indican que la dependencia con el pH de la adsorción de iones de ácidos y bases fuertes, para concentración de electrolito en equilibrio constante, está controlada por la variación con el pH de la densidad de sitios cargados y del potencial en el plano de Stern. Así, las funciones $\Gamma_A^- = f(pH)$ y $\Gamma_C^+ = f(pH)$ dependen de las propiedades ácido-base de los grupos superficiales SOH,



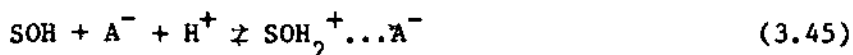
$$\text{SOH} \rightleftharpoons \text{SO}^- + \text{H}^+; K_{a2}^{\text{int}} \quad (3.2')$$

y de la distribución de potencial a través de la doble capa eléctrica óxido/solución, como lo muestran las Ecs. 4.5' y 4.6'.

$$\Gamma_{A^-} = \text{Na}^{-1} (*K_A^{\text{int}})^{-1} (\text{SOH}) a_A - a_{H^+} \exp[(e\psi_\beta - e\psi_o)/kT] \quad (4.5')$$

$$\Gamma_{C^+} = \text{Na}^{-1} *K_C^{\text{int}} (\text{SOH}) a_C + (a_{H^+})^{-1} \exp[(e\psi_o - e\psi_\beta)/kT] \quad (4.6')$$

Donde $(*K_A^{\text{int}})^{-1}$ y $*K_C^{\text{int}}$ son las constantes de los equilibrios superficiales 3.45 y 3.46, respectivamente.



La dependencia con el pH de la adsorción de aniones y de cationes de ácidos y de bases fuertes es una característica para cada sistema óxido/solución.

4.1.3 ADSORCION DE CATIONES HIDROLIZABLES Y DE ANIONES

DE ACIDOS DEBILES EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

4.1.3.1 ESTUDIOS DE LA ADSORCION

Los fenómenos de adsorción de cationes hidrolizables y de adsorción de aniones de ácidos débiles sobre la superficie de óxidos metálicos en suspensión acuosa han sido estudiados por muchos investigadores; en las Tablas 4.1 y 4.2 se presentan referencias de interés. Estos fenómenos fueron recientemente tratados en las monografías

TABLA 4.1

ESTUDIOS DE ADSORCION DE CATIONES HIDROLIZABLES EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	CATIONES
Adrizzone y Formaro (1983)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Co(II)
Balistrieri y Murray (1981, 1982b, 1983)	$\alpha\text{-FeOOH}$	Mg(II), Ca(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II),
Benjamin y Leckie (1980, 1981a)	Fe(OH) ₃ , $\gamma\text{-FeOOH}$,	Co(II), Cu(II), Zn(II),
	SiO ₂ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cd(II), Pb(II)
Blesa et al (1984a)	Fe ₃ O ₄	Fe(II)
Breeuwsma y Lyklema (1971)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)
Davis y Leckie (1978a)	Fe(OH) ₃	Cu(II), Ag(I)
Forbes et al (1976)	$\alpha\text{-FeOOH}$	Co(II), Cu(II), Zn(II),

TABLA 4.1 (cont.)

ESTUDIOS DE ADSORCION DE CATIONES HIDROLIZABLES EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	CATIONES
Forbes et al (1976)	α -FeOOH	Cd(II), Pb(II)
Gadde y Laitinen (1974)	Fe(OH) ₃ , Mn(OH) ₂	Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Grimme (1968)	α -FeOOH	Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II)
Harvey et al (1983)	Fe(OH) ₃	Zn(II)
Hohl y Stumm (1976)	γ -Al ₂ O ₃	Pb(II)
Huang y Stumm (1973)	γ -Al ₂ O ₃	Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)
James y Healy (1972a, 1972b)	TiO ₂ , SiO ₂	Co(II), La(III), Th(IV)
James et al (1975)	TiO ₂ , α -FeOOH	Cd(II)

TABLA 4.1 (cont.)

ESTUDIOS DE ADSORCION DE CATIONES HIDROLIZABLES EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	CATIONES
Kinniburgh et al (1975, 1976, 1977)	Al(OH) ₃ , Fe(OH) ₃	Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Kinniburgh y Jackson (1978)	Fe(OH) ₃	Hg(II)
Loganathan y Bureau (1973)	δ-MnO ₂	Ca(II), Co(II), Zn(II)
Loganathan et al (1977)	δ-MnO ₂	Ca(II), Co(II), Zn(II)
McBride (1978)	Al(OH) ₃	Mg(II), Ca(II), Mn(II) Cu(II)
Murray (1975a, 1975b)	δ-MnO ₂	Mg(II), Ca(II), Sr(II),

TABLA 4.1 (cont.)

ESTUDIOS DE ADSORCION DE CATIONES HIDROLIZABLES EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	CATIONES
Murray (1975a, 1975b)	$\delta\text{-MnO}_2$	Ba(II), Mn(II), Co(II) Ni(II), Zn(II)
Palmer et al (1981)	SiO_2 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sr(II)
Schindler et al (1976b)	SiO_2	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III)
Shiao et al (1981)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sr(II), Co(II), Cd(II), Eu(III)
Stumm et al (1976)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pb(II)
Swallow et al (1980)	Fe(OH)_3	Cu(II), Pb(II)
Tamura et al (1983)	Fe_3O_4	Co(II)

TABLA 4.1 (cont.)

ESTUDIOS DE ADSORCION DE CATIONES HIDROLIZABLES EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	CATIONES
Tewari et al (1972, 1973)	α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ ZrO ₂ , MnO ₂	Co(II)
Tewari y Lee (1975)	α -Al ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄ ZrO ₂ , MnO ₂	Co(II)
Wu et al (1983)	α -Fe ₂ O ₃	Co(II)
Zasoski y Bureau (1978)	δ -MnO ₂	Ca(II), Cd(II)

TABLA 4.2

ESTUDIOS DE ADSORCION DE ANIONES DE ACIDOS DEBILES
EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	ANIONES DE:
Alwitt (1972)	$Al(OH)_3$	H_3BO_3
Anderson y Malotky (1979)	$Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$	H_3PO_4 , H_3AsO_4
	TiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$	
Atkinson et al (1972)	$\alpha-FeOOH$	H_3PO_4
Blesa et al (1984a)	Fe_3O_4	EDTA
Breeuwsma y Lyklema (1971, 1973)	$\alpha-Fe_2O_3$	H_2SO_4 , H_3PO_4
Chang y Matijevic (1982)	Fe_3O_4	EDTA
Chang et al (1983)	$\alpha-Fe_2O_3$	EDTA y derivados
Choi y Chen (1979)	$\alpha-Al_2O_3$ (?)	H_3BO_3

TABLA 4.2 (cont.)
ESTUDIOS DE ADSORCION DE ANIONES DE ACIDOS DEBILES
EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	ANIONES DE:
Davis y Leckie (1980)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	H_2CrO_4 , H_2SeO_4
Hingston et al (1967, 1968, 1972, 1974)	$\alpha\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$	HF , H_2SeO_4 , H_2MoO_4 , H_3PO_4 , H_4SiO_4
Huang (1975)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	H_3PO_4
Kummert y Stumm (1980)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Benzoico, Salicílico, Ftálico
Kyle et al (1975)	$\alpha\text{-AlOOH}$	H_3PO_4
McPhail et al (1972)	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	H_3BO_3 , H_4SiO_4
Mujalidi et al (1966a, 1966b, 1966c)	$\alpha\text{-AlOOH}$	H_3PO_4

TABLA 4.2 (cont.)
ESTUDIOS DE ADSORCION DE ANIONES DE ACIDOS DEBILES
EN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

AUTORES	OXIDO	ANIONES DE:
Parfitt et al (1977a, 1977b)	α -AlOOH, α -FeOOH	$H_2C_2O_4$, H_3PO_4 , Benzolco
Rhoades et al (1970)	$Mg(OH)_2$	H_3BO_3
Rubio y Matijevec (1979)	β -FeOOH	EDTA
Ryden et al (1977)	$Fe(OH)_3$	H_3PO_4
Sigg y Stumm (1981)	α -FeOOH	HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_4SiO_4
Sims y Bingham (1968)	$Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$	H_3BO_3
Yates y Healy (1975b)	α -FeOOH, α -Cr ₂ O ₃	H_2SO_4 , H_3PO_4

de Kinniburgh y Jackson (1981) y de Hingston (1981).

Pese a que la mayoría de los autores prefiere tratar la adsorción de cationes hidrolizables y la adsorción de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución por separado, la adsorción de estos iones (y de sus especies de hidrólisis y de protólisis) será aquí tratada en conjunto. Los procesos de adsorción de cationes hidrolizables y de adsorción de aniones de ácidos débiles sobre óxidos en suspensión son, esencialmente, el mismo fenómeno que se manifiesta de maneras diferentes. Debe mencionarse que en este trabajo se tratará la adsorción a partir de soluciones que contienen un catión hidrolizable y iones de un electrolito indiferente, por un lado, y un anión de ácido débil y iones de un electrolito indiferente, por el otro. La adsorción simultánea de cationes hidrolizables y de aniones de ácidos débiles, que está fuera del alcance de este trabajo, fue estudiada por Bolland et al (1977), Balistrieri y Murray (1981, 1982a) y Helyar et al (1976a, 1976b).

La adsorción de cationes hidrolizables y de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución ha sido generalmente estudiada a través de la medida directa de la adsorción. Esta técnica fue empleada en la mayoría de los trabajos listados en las Tablas 4.1 y 4.2. Otras técnicas empleadas para caracterizar la adsorción de catio-

nes hidrolizables y de aniones de ácidos débiles son titulaciones potenciométricas ácido-base (Hingston et al, 1968; Breeuwsma y Lyklema, 1971, 1973; Huang y Stumm, 1973; Murray, 1975a; Hohl y Stumm, 1976; Pyman et al, 1979; Kummert y Stumm, 1980; Ardizzone et al, 1982b) y mediciones de movilidades electroforéticas (James y Healy, 1972b; Tewari et al, 1972, 1973; Huang y Stumm, 1973; Murray, 1975b; Loganathan et al, 1977; Anderson y Malotky, 1979; Rubio y Matijevic, 1979; Baumgartner et al, 1983; Chang et al, 1983).

4.1.3.2 DEPENDENCIA DE LA ADSORCION CON EL pH

La adsorción de cationes hidrolizables y de aniones de ácidos débiles, que es mucho más marcada que la adsorción de iones provenientes de ácidos y bases fuertes, es fuertemente dependiente del pH de la solución en equilibrio con el óxido (ver trabajos citados en las Tablas 4.1 y 4.2).

La adsorción de cationes hidrolizables en la interfaz óxido/solución es prácticamente indetectable cuando el valor de pH de la solución es mucho menor que el valor de pK_1 (K_1 es la constante del primer paso de hidrólisis del catión). La magnitud de la adsorción, que se mantiene invariable hasta que el pH es aproximadamente dos unidades menor que pK_1 , aumenta bruscamente hasta que prácticamen-

te todos los cationes son secuestrados por el óxido (el porcentaje de adsorción es $\sim 100\%$) antes que la hidrólisis el catión comience a ser un proceso importante; obviamente, el valor de la adsorción porcentual depende de la relación de concentración de adsorbato a concentración de adsorbente.

Las isotermas de adsorción de aniones de ácidos débiles monopróticos presentan máximos a valores de pH próximos a pK_a (K_a es la constante de disociación del ácido). Cuando se trata de la adsorción de aniones de ácidos polipróticos, la adsorción disminuye al aumentar el pH; las isotermas muestran, por lo general, cambios marcados de pendiente en las proximidades de cada pK_a . Debe mencionarse que en este último caso la mayoría de los estudios han quedado restringidos a valores de pH mayores que pK_{a1} .

La dependencia de la adsorción con el pH indica que las distintas especies presentes en la solución son adsorbibles en distinto grado. La diferente afinidad de estas especies por la superficie del óxido no puede ser sólo explicada a través de los cambios de la contribución electrostática al valor de la energía de Gibbs de adsorción, como en el caso de los iones de un electrolito indiferente. El origen de esta diferencia debe provenir de la distinta naturaleza de la adsorción (Hingston et al,

1967, 1972; Forbes et al, 1974, 1976; McBride, 1978).

4.1.3.3 DEPENDENCIA DEL PUNTO ISOELECTRICO CON LA ADSORCION

La adsorción de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución desplaza las curvas de movilidad electroforética vs. pH hacia menores valores de pH, y el punto isoeléctrico disminuye al aumentar la concentración del anión adsorbible (Baumgartner et al, 1983; Chang et al, 1983; Rubio y Matijevic, 1979) hasta alcanzar un valor constante cuando la superficie se satura (Anderson y Malotky, 1979).

Por el contrario, la adsorción de cationes hidrolizables en la interfaz óxido/solución desplaza el punto isoeléctrico hacia mayores valores de pH (James y Healy, 1972b; Tewari et al, 1972, 1973; Huang y Stumm, 1973; Murray, 1975b; Loganathan et al, 1977). Pero debe destacarse que la forma de las curvas μ vs. pH es mucho más compleja que en el caso anterior (ver por ejemplo, Fig. 4.6), y dependiendo del sistema estudiado se han observado hasta tres puntos isoeléctricos ($\mu = 0$) (Loganathan et al, 1977; Murray, 1975b; James y Healy, 1972b).

El carácter no indiferente de los electrolitos compuestos por cationes hidrolizables (aniones de ácidos débiles) y aniones (cationes) univalentes provenientes de

ácidos (bases) fuertes, es una indicación más de la marcada afinidad de los cationes hidrolizables y de los aniones de ácidos débiles por los sitios superficiales, y muestra el carácter supraequivalente de la adsorción.

4.1.3.4 DEPENDENCIA DEL PUNTO DE CARGA CERO

CON LA ADSORCION

La adsorción de cationes hidrolizables sobre la superficie de un óxido en suspensión produce una disminución del pH del medio (Breeuwsma y Lyklema, 1971, 1973; Huang y Stumm, 1973; Hohl y Stumm, 1976; Ardizzone et al, 1982b; Pyman et al, 1979). Por el otro lado, la adsorción de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución produce el efecto contrario (Hingston et al, 1968; Breeuwsma y Lyklema, 1971, 1973; Kummert y Stumm, 1980; Sigg y Stumm, 1981). Estos cambios del pH de la solución en equilibrio con el óxido se manifiestan, obviamente, en las curvas de titulaciones potenciométricas ácido-base como una coadsorción de OH^- , en el primer caso, y de H^+ , en el segundo.

Cuando el óxido es suspendido en una solución de electrolito indiferente, la información experimental obtenida a través de la técnica de titulación potenciométrica es interpretada como una medida directa de la carga desarrollada sobre la superficie (σ_0); en realidad, la infor-

mación experimental es la diferencia ($\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}$). En este caso, está absolutamente aceptado que los únicos iones adsorbibles en el plano superficial son H^+ y OH^- , y la diferencia $\Delta\Gamma$ es convertida en σ_o (Sec. 3.2.3.3). Cuando existe adsorción específica supraequivalente (o química) de cationes hidrolizables o de aniones complejantes de ácidos débiles, la interpretación de las curvas de titulación dependerá del modelo que se acepte como válido; en otras palabras, dependerá de cuál es el plano de adsorción ocupado por estas especies.

Un punto que debe aquí destacarse es que el punto de carga cero de un óxido suspendido en una solución que contiene cationes hidrolizables o aniones de ácidos débiles deja de ser un parámetro de acceso experimental para convertirse en una consecuencia del modelo. La definición del punto de carga cero presentada en la Sec. 3.1.5 sigue siendo válida: el punto de carga cero es el valor de pH de la solución en equilibrio con el óxido en donde la carga superficial es nula ($\sigma_o = 0$).

Así es que algunos autores interpretan que la adsorción de cationes hidrolizables en la interfaz óxido/solución produce una disminución de la carga superficial con un desplazamiento del punto de carga cero hacia menores valores de pH (Breeuwsma y Lyklema, 1971; Breeuwsma, 1973; Pyman et al, 1979; Ardizzone et al, 1982b) y, al

mismo tiempo, otros autores interpretan que el mismo fenómeno produce el efecto inverso (Hohl y Stumm, 1976; Hohl et al, 1980). Lo mismo ocurre cuando se trata de la adsorción de aniones de ácidos débiles. Mientras que Breeuwsma y Lyklema (1971), Yates y Healy (1975b), Balistrieri y Murray (1979), y Davis y Leckie (1980) interpretaron que la adsorción de aniones genera carga superficial positiva, Hingston et al (1968), Ryden et al (1977), y Kummert y Stumm (1980) interpretaron que, en presencia de aniones de ácidos débiles que se adsorben en la interfaz óxido/solución, el punto de carga cero se desplaza hacia menores valores de pH.

Debe aquí introducirse la definición del punto de carga cero prístino ofrecida por Pyman et al (1979). Este parámetro es el punto de carga cero en ausencia de adsorción supraequivalente (o química); por ejemplo, el punto de carga cero prístino de la interfaz Fe_3O_4 /solución, a 30°C, es 6.80 unidades de pH. Del mismo modo puede definirse el punto isoeléctrico prístino.

4.1.3.5 MODELOS DE ADSORCION

Los modelos propuestos para explicar la adsorción de cationes hidrolizables y de aniones protolizables sobre óxidos metálicos en suspensión acuosa son varios. Estos modelos aceptan que la dependencia de la adsorción con el

pH es el resultado de la variación de la energía de Gibbs de adsorción con el pH. La principal diferencia que los distingue es el diferente origen que se le atribuye a la naturaleza de los cambios de ΔG_{ads} .

Las distintas contribuciones a la energía de Gibbs de adsorción pueden ser separadas en tres: la contribución electrostática, la contribución química y la contribución de solvatación (James y Healy, 1972c),

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{quím} + \Delta G_{solv} \quad (4.10)$$

donde $\Delta G_{quím}$ y ΔG_{solv} son contribuciones al potencial de adsorción específica, ϕ (cf. Ecs. 4.4 y 4.10). El término $\Delta G_{quím}$ representa, aquí, a cualquier contribución no electrostática distinta de la contribución de solvatación, y debe caracterizar la naturaleza química de la adsorción.

El término ΔG_{solv} es una contribución energética que resulta de la pérdida parcial de la segunda esfera de hidratación del ion durante el proceso de adsorción; nótese que James y Healy (1972c) ubican a los iones adsorbidos en el plano situado a una distancia β , $=r_1 + 2r_w$, del plano superficial (el plano de Stern). Esta contribución es una función de las propiedades dieléctricas del líquido adyacente a la superficie, que dependen del cuadrado del gradiente de potencial en la interfaz y de las constantes dieléctricas de la solución y del óxido. ΔG_{solv} es, además, función del tamaño del ion y del cuadrado de la car-

ga iónica.

Según James y Healy (1972c), la forma de los perfiles de adsorción de cationes hidrolizables (curvas Ads% vs. pH) queda explicada a través de las variaciones de las contribuciones (al valor de ΔG_{ads}) electrostática y de solvatación; dependiendo del sistema, la variación de ΔG_{ads} con el pH estará controlada por cualquiera de estos dos términos. Sin embargo, debe destacarse que la posición (en la escala de pH) de los perfiles de adsorción queda siempre determinada por el ajuste del valor que se asigna a la contribución química a la energía de Gibbs de adsorción.

En el caso de la adsorción de aniones protolizables, el modelo de James y Healy (1972c) predice que la forma de las isothermas de adsorción estará controlada por la variación del término electrostático con el pH (Huang, 1975; Chang et al, 1983). Nuevamente, el valor que se asigna a $\Delta G_{quím}$ es fundamental para reproducir los datos experimentales.

Otro modelo que acepta que los cationes hidrolizables y los aniones de ácidos débiles se adsorben en el plano de Stern, es el modelo generalizado propuesto por Bowden et al (1973, 1977). En este modelo, la forma de las isothermas de adsorción está controlada por los cambios con el pH del término ΔG_{elec} y por la distribución de es-

pecies del soluto; estos autores sostuvieron, sin justificación válida, que las únicas especies adsorbibles son los iones $M(OH)_n^+$ (con $z-n = 1$) y $H_{n-1}L^{1-}$ (con $i \neq 0$).

Hingston et al (1967, 1972) y Breeuwsma y Lyklema (1973) sugirieron que el proceso de adsorción de aniones de ácidos débiles se produce a través del intercambio de un grupo superficial OH ó OH_2^+ por el anión que se coordina a un centro metálico de la superficie; la nueva especie superficial formada, el anión adsorbido, debe ubicarse en el plano superficial (Stumm y Hohl, 1976). La forma de la isoterma de adsorción está determinada por la energía necesaria para reemplazar a una molécula de agua de la superficie por un anión, que es mínima en la proximidades de cada pK_a (Hingston et al, 1967, 1972).

Forbes et al (1976), Hohl y Stumm (1976) y Schindler et al (1976b) sugirieron que los grupos superficiales SOH pueden intercambiar sus protones por el catión que se adsorbe formando especies del tipo SOM^{z-1} . La naturaleza covalente de la unión $SO-M$ fue demostrada por McBride (1978).

En otros modelos, la variación de la energía de Gibbs de adsorción se debe exclusiva o casi exclusivamente a los cambios de la contribución química. Rubio y Matijevic (1979), y Schindler et al (1976b) mostraron que, tanto para el caso de la adsorción de aniones como para el caso

de la adsorción de cationes, la contribución electrostática al valor de ΔG_{ads} es mínima frente a $\Delta G_{quím}$; debe aclararse, sin embargo, que el valor y la dependencia con el pH de la contribución electrostática dependen del modelo de la doble capa eléctrica aceptado como válido.

En otros modelos se postula que la energía de Gibbs de adsorción es directamente proporcional al potencial químico total de las especies adsorbibles en la solución (Cabrera et al, 1977) o que ésta debe ser una función, no sólo de la contribución química, sino también del grado de cubrimiento de la superficie (Tamura et al, 1983).

Los modelos que mejor describen el fenómeno de adsorción de cationes hidrolizables y de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución, son los modelos de coordinación superficial propuestos por Stumm y colaboradores (Huang y Stumm, 1973; Hohl y Stumm, 1976; Stumm et al, 1976, 1980; Kummert y Stumm, 1980; Hohl et al, 1980; Sigg y Stumm, 1981), por un lado, y por Davis y Leckie (1978a, 1979, 1980), por el otro.

Pese a que estos modelos son igualmente efectivos para reproducir las isotermas de adsorción (Morel et al, 1981), éstos difieren notablemente en sus formulaciones. La principal diferencia resulta de la distinta naturaleza que se le atribuye a las especies superficiales formadas por la adsorción; ésta proviene de ubicar a los iones ad-

sorbidos en planos diferentes. Otra diferencia que debe ser destacada, reside en la distintas estructuras de la interfaz óxido/solución adoptadas por los modelos. En el modelo de Stumm, la doble capa eléctrica está descrita por el modelo de la capa difusa (Stumm et al, 1970; Huang y Stumm, 1973; Hohl et al, 1980; Huang, 1981), mientras que el modelo de Davis y Leckie la describe a través del esquema clásico GCSG (Figs. 3.1 y 3.2) y emplea el formalismo propuesto por Davis et al (1978). Estos modelos son usualmente conocidos con el nombre de "modelo de la capa difusa" y "modelo de la triple capa" (cf. Westall y Hohl, 1980; Morel et al, 1981), respectivamente. Sin embargo, aquí se les llamará "modelo de intercambio de ligandos" y "modelo de formación de pares iónicos superficiales", ya que estos nombres indican más claramente cuál es la principal característica que los distingue.

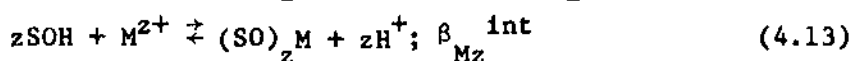
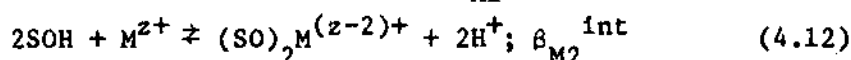
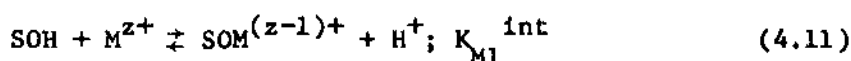
Por su importancia, estos modelos serán presentados en detalle.

A.- EL MODELO DE INTERCAMBIO DE LIGANDOS

Este modelo resume las ideas expresadas por Hingston et al (1967, 1968, 1972), Breeuwsma y Lyklema (1973), Forbes et al (1974, 1976), Anderson y Malotky (1979), y Rubio y Matijevic (1979), y propone que la interacción entre un catión hidrolizable, M^{2+} , y la superficie de un óxido metálico en suspensión acuosa tiene lugar a través

del intercambio de un protón de uno o más sitios SOH por el catión que se adsorbe formando uniones covalentes SO-M. Del mismo modo, el modelo propone que la adsorción de un anión complejante de un ácido débil procede a través del reemplazo de uno o más grupos superficiales OH por el anión que se coordina a uno o más centros metálicos de la superficie. Debe destacarse el carácter eminentemente químico que se atribuye a la adsorción. Así, la adsorción de estos iones da lugar a la formación de complejos superficiales de "esfera interna" (Sposito, 1983), que deben ser considerados como nuevas entidades del plano superficial, donde el potencial electrostático es ψ_o .

De acuerdo con este modelo, la adsorción de cationes hidrolizables en la interfaz óxido/solución da origen a una serie de equilibrios superficiales que deben escribirse como:



Las respectivas constantes son:

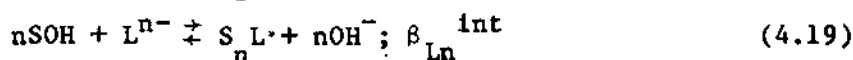
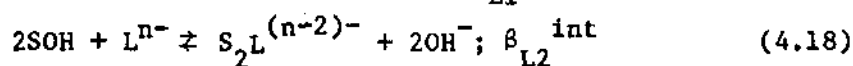
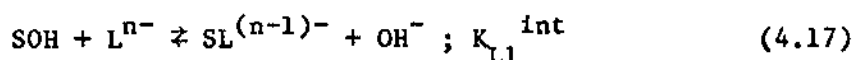
$$K_{M1}^{\text{int}} = (\text{SOM}^{(z-1)+}) a_{\text{H}^+} (\text{SOH})^{-1} (a_{\text{M}^{z+}})^{-1} \exp[(z-1)e\psi_o/kT] \quad (4.14)$$

$$\beta_{M2}^{\text{int}} = ((\text{SO})_2\text{M}^{(z-2)+}) (a_{\text{H}^+})^2 (\text{SOH})^{-2} (a_{\text{M}^{z+}})^{-1} \exp[(z-2)e\psi_o/kT] \quad (4.15)$$

$$\beta_{Mz}^{\text{int}} = ((\text{SO})_z\text{M}) (a_{\text{H}^+})^z (\text{SOH})^{-z} (a_{\text{M}^{z+}})^{-1} \quad (4.16)$$

Nótese que en las Ecs. 4.11-4.13 se han omitido las moléculas de agua provenientes de la primera esfera de hidratación del catión que han sido desplazadas por los grupos SO.

La interacción entre un anión de un ácido débil, L^{n-} , y la superficie de un óxido en suspensión se representa a través de los equilibrios superficiales:



con:

$$K_{L1}^{int} = (SL^{(n-1)-}) a_{OH^{-}} (SOH)^{-1} (a_{Ln-})^{-1} \exp[-(n-1)e\psi_0/kT] \quad (4.20)$$

$$\beta_{L2}^{int} = (S_2L^{(n-2)-}) (a_{OH^{-}})^2 (SOH)^{-2} (a_{Ln-})^{-1} \exp[-(n-2)e\psi_0/kT] \quad (4.21)$$

$$\beta_{Ln}^{int} = (S_nL) (a_{OH^{-}})^n (SOH)^{-n} (a_{Ln-})^{-1} \quad (4.22)$$

La densidad de adsorción está dada por la suma de las concentraciones superficiales de las especies,

$$\Gamma_M = Na^{-1} \Sigma ((SO)_i M^{(z-1)+}) \quad (4.23)$$

$$\Gamma_L = Na^{-1} \Sigma (S_j L^{(n-j)-}) \quad (4.23')$$

y está limitada por el número total de sitios, N_s .

$$N_s = (SOH) + (SO^{-}) + (SOH_2^{+}) + \Sigma i ((SO)_i M^{(z-1)+}) \quad (4.24)$$

$$N_s = (SOH) + (SO^{-}) + (SOH_2^{+}) + \Sigma j (S_j L^{(n-j)-}) \quad (4.24')$$

Nótese que en este modelo se considera que los iones provenientes de ácidos y de bases fuertes (los iones indiferentes) no se adsorben específicamente y, por lo tanto, éstos son ubicados en la parte difusa de la doble capa. Estos iones sólo contribuyen para mantener la electroneutralidad del sistema balanceando la carga superficial, σ_o .

$$-\sigma_d = \sigma_o = e[(\text{SOH}_2^+) - (\text{SO}^-) + (z-1)\Sigma((\text{SO})_i M^{(z-1)+})] \quad (4.25)$$

$$-\sigma_d = \sigma_o = e[(\text{SOH}_2^+) - (\text{SO}^-) - (n-j)\Sigma(S_j L^{(n-j)-})] \quad (4.25')$$

El modelo acepta, además, que los equilibrios superficiales,



son sólo afectados por los cambios de (SOH) , y que,

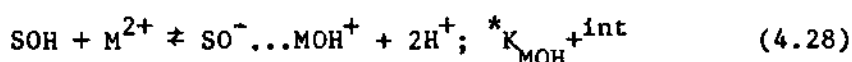
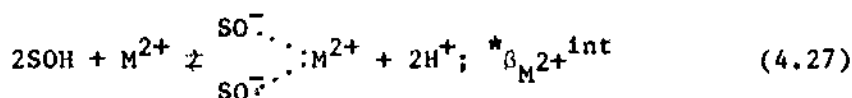
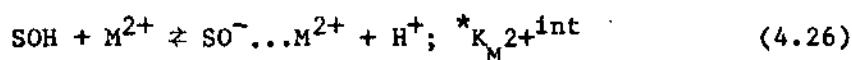
$$\psi_o = \psi_d$$

Así, para un dado pH y una dada concentración de equilibrio, el modelo permite calcular la densidad de adsorción (Ec. 4.23) satisfaciendo el balance de sitios superficiales (Ec. 4.24) y la condición de electroneutralidad (Ec. 4.25).

B.- EL MODELO DE FORMACION DE PARES IONICOS SUPERFICIALES

Este modelo es una extensión del modelo propuesto por Davis et al (1978) que fuera presentado y discutido en el

capítulo anterior. El modelo ubica a todos los iones adsorbidos específicamente, incluyendo los iones del electrolito indiferente, en el plano de Stern. La interacción entre un catión hidrolizable, M^{2+} , considerado divalente por simplicidad, y los sitios SOH para formar complejos superficiales de "esfera interna" (Sposito, 1983) es representada a través de los equilibrios:



Las respectivas constantes son:

$${}^*K_{M^{2+}}^{int} = (SO^- \dots M^{2+}) a_H (SOH)^{-1} (a_{M^{2+}})^{-1} \exp[(2e\psi_\beta - e\psi_o)/kT] \quad (4.29)$$

$${}^*K_{M^{2+}}^{int} = ((SO^-)_2 \dots M^{2+}) (a_H)^2 (SOH)^{-1} (a_{M^{2+}})^{-1} \exp[(2e\psi_\beta - 2e\psi_o)/kT] \quad (4.30)$$

$${}^*K_{MOH^+}^{int} = (SO^- \dots MOH^+) (a_H)^2 (SOH)^{-1} (a_{M^{2+}})^{-1} \exp[(e\psi_\beta - e\psi_o)/kT] \quad (4.31)$$

La Ec. 4.28 representa la adsorción preferencial del ion MOH^+ (James y Healy, 1972c; Bowden et al, 1973), que es equivalente al proceso de hidrólisis superficial propuesto por Tewari et al (1972) y Tewari y Lee (1975).

La densidad de adsorción, que está dada por la suma,

$$\Gamma_M = Na^{-1} [(SO^- \dots M^{2+}) + (SO^- \dots MOH^+) + ((SO^-)_2 \dots M^{2+})] \quad (4.32)$$

se calcula satisfaciendo la condición de electroneutralidad,

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (3.14)$$

con,

$$\begin{aligned} \sigma_o = e[& (\text{SOH}_2^+) + (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) - (\text{SO}^-) - \\ & - (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) - (\text{SO}^- \dots \text{M}^{2+}) - \\ & - (\text{SO}^- \dots \text{MOH}^+) - 2((\text{SO}^-)_2 \dots \text{M}^{2+})] \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \sigma_\beta = e[& (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) + 2(\text{SO}^- \dots \text{M}^{2+}) + \\ & + (\text{SO}^- \dots \text{MOH}^+) + 2((\text{SO}^-)_2 \dots \text{M}^{2+}) - \\ & - (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-)] \end{aligned} \quad (4.34)$$

las relaciones de carga-potencial,

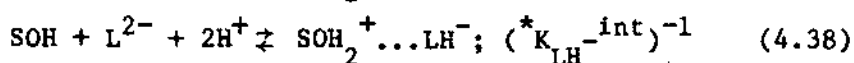
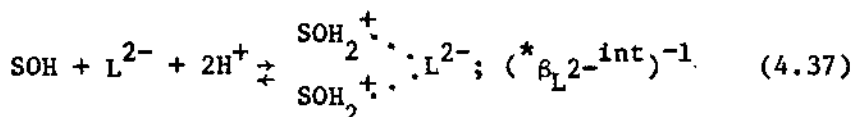
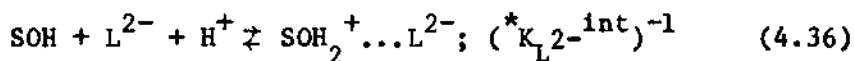
$$\psi_o - \psi_\beta = \sigma_o (C_1)^{-1} \quad (3.8)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d (C_2)^{-1} \quad (3.9)$$

y el balance de sitios superficiales,

$$\begin{aligned} N_s = & (\text{SOH}) + (\text{SOH}_2^+) + (\text{SO}^-) + (\text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-) + \\ & + (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) + (\text{SO}^- \dots \text{M}^{2+}) + \\ & + (\text{SO}^- \dots \text{MOH}^+) + 2((\text{SO}^-)_2 \dots \text{M}^{2+}) \end{aligned} \quad (4.35)$$

La adsorción de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución es planteada en los mismos términos, y se representa a través de los equilibrios superficiales,



Las constantes son:

$$^*K_{L2-}^{int} = (SOH_2^+ \dots L^{2-})^{-1} a_H + (SOH) a_L^{-2} \exp((2e\psi_\beta - e\psi_o)/kT) \quad (4.39)$$

$$^*K_{L2-}^{int} = ((SOH_2^+) \dots L^{2-})^{-1} (a_H^+)^2 (SOH) a_L^{-2} \exp[(2e\psi_\beta - 2e\psi_o)/kT] \quad (4.40)$$

$$^*K_{LH-}^{int} = (SOH_2^+ \dots LH^-)^{-1} (a_H^+)^2 (SOH) a_L^{-2} \exp[(e\psi_\beta - e\psi_o)/kT] \quad (4.41)$$

Davis y Leckie (1978a, 1980) concluyeron, por razones modelísticas, que las únicas especies superficiales que deben ser consideradas son los complejos "monodentados"; los perfiles de adsorción de cationes hidrolizables y de aniones protolizables sólo pudieron ser reproducidos cuando las especies "bidentadas" no fueron incluidas en los balances de masa y de carga.

Debe citarse que Schindler et al (1976a, 1976b) propusieron un modelo muy similar al propuesto por Stumm y colaboradores. Como la contribución electrostática fue despreciada, no se ofreció una descripción de la doble capa eléctrica óxido/solución. Posteriormente, Schindler (1981) modificó ese modelo introduciendo como corrección, aunque mínima, la contribución electrostática al valor de ΔG_{ads} . En esta versión del modelo, se llega a una situación intermedia entre los modelos de Stumm y de Davis y Leckie, en la que se acepta que los iones indiferentes se adsorben específicamente ocupando el plano de Stern, y

que los cationes hidrolizables o aniones de ácidos débiles adsorbidos se ubican en el plano superficial.

4.1.4 ADSORCION DE IONES COMPLEJOS EN LA INTERFAZ

OXIDO/SOLUCION

Cuando un óxido es suspendido en una solución que contiene aniones complejantes y cationes metálicos, se produce una competencia entre los procesos de adsorción (complejación superficial) y de complejación en la solución. Por lo general, esta competencia da lugar a la disminución de la adsorción del catión metálico y del ligando, aunque, en algunos casos, se ha observado el efecto opuesto. La adsorción complejos, que queda fuera del ámbito cubierto por el presente trabajo, fue estudiada por Mac Naughton y James (1974), Forbes et al (1974), Stumm et al (1976), Bourg y Schindler (1978), Kinniburgh y Jackson (1978), Vuceta y Morgan (1978), Davis y Leckie (1978b), Elliott y Huang (1979, 1980), Theis y Ritcher (1980), Benjamin y Leckie (1981b), y Blesa et al (1984a).

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 MATERIALES

Para estudiar la adsorción de H_3BO_3 , $H_nPO_4^{n-3}$ y $Co(II)$ sobre la superficie de partículas de Fe_3O_4 suspen-

didas en solución acuosa, se empleó la muestra M-29 cuya preparación fue descrita en la Sec. 2.2.2 (método B). Las características de la muestra fueron presentadas en la Tabla 2.4; la muestra M-29 también fue empleada para caracterizar las propiedades de la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$ (Cap. 3).

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua tridestilada de conductividad menor que $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$. En todos los experimentos las suspensiones fueron mantenidas bajo "atmósfera" de nitrógeno, del cual se eliminaron las trazas de CO_2 que pudiera contener. Se emplearon recipientes de vidrio borosilicato tratados como se indicó anteriormente (ver Sec. 3.2.1).

Para las medidas de pH, los electrodos fueron calibrados a la temperatura de trabajo (30°C) contra las soluciones reguladoras indicadas en la Sec. 3.2.1.

4.2.2 MEDIDAS DE LA ADSORCION

4.2.2.1 PROCEDIMIENTO

La cantidad adecuada de Fe_3O_4 , suspendida en 50 cm^3 de una solución de concentración conocida de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, KH_2PO_4 - K_2HPO_4 o H_3BO_3 , fue dejada equilibrar, a $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$, durante períodos que variaron según el sistema estudiado; el pH de las suspensiones fue ajustado mediante el agregado de KOH o de HNO_3 . Luego, las suspensiones fueron

filtradas a través de membranas de acetato de celulosa de 0.1 μm de tamaño de poro, y el pH de los líquidos sobrenadantes fue medido con un error de ± 0.02 unidades, con un pHmetro Orion Ionalyzer 901 usando un electrodo combinado Orion 91-02. Se reservaron muestras de estas soluciones para determinar la concentración de Co, P, y B en equilibrio con Fe_3O_4 . Cuando se estudió la adsorción en el sistema $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, también se determinó la concentración de Fe disuelto.

La fuerza iónica del medio fue mantenida constante (0.1 M) mediante el agregado de KNO_3 . Las suspensiones fueron vigorosamente agitadas con un agitador magnético.

En la Tabla 4.3 se presentan las condiciones experimentales para estos estudios. Ensayos preliminares mostraron que los sistemas alcanzaron el equilibrio durante los períodos indicados en esta tabla, y que la masa de Fe_3O_4 suspendida fue suficiente para medir la adsorción en todos los casos (excepto en el caso de H_3BO_3).

Dado que el pH del medio varía durante la adsorción, se realizó una serie de experimentos manteniendo pH constante. En estos casos se empleó un titulador automático Mettler DK 10/DK 11/DV 11, que mediante el agregado de ácido o de base, permite mantener el pH constante dentro de ± 0.02 unidades. Se usaron electrodos Orion 91-01 (de vidrio) y Orion 90-02 (de referencia con doble unión lí-

TABLA 4.3

MEDIDAS DE LA ADSORCION: CONDICIONES EXPERIMENTALES

ADSORBATO	CONCENTRACION (M)	MASA DE OXIDO (g)	TIEMPO (horas)
Co(II)	10^{-4}	0.2	1
	$10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$	0.7	1
$H_nPO_4^{n-3}$	$10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$	2.4	4
H_3BO_3	10^{-3}	4.0	12

quida), y se empleó una celda, de 70 cm^3 de capacidad, similar a la esquematizada en la Fig. 2.6. Durante la adsorción de Co^{2+} se agregó $KOH \text{ } 10^{-1} \text{ M}$, y durante la adsorción de $H_nPO_4^{n-3}$ se agregó $HNO_3 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$. El cambio de volumen causado por el agregado del ácido o de la base fue siempre menor que 4%; la concentración inicial de adsorbato fue corregida por este cambio.

En todos los casos se realizaron experimentos blanco (sin óxido), y se observó que la disminución de la concentración de los adsorbatos, por adsorción sobre las paredes de los recipientes, fue siempre menor que el error porcentual con que ésta fue determinada ($\sim 1.2\%$).

A partir de la disminución de la concentración de adsorbato en la solución, se calculó la adsorción porcentual,

$$\text{Ads\%} = 100 (C_i - C_{eq})/C_i \quad (4.42)$$

y la densidad de adsorción.

$$\Gamma = (C_i - C_{eq}) V/A \quad (4.43)$$

C_i y C_{eq} son las concentraciones inicial y en equilibrio, respectivamente, V es el volumen de la solución equilibrada con el óxido y A es el área total del sólido suspendido.

4.2.2.2 ANALISIS QUIMICOS

La concentración de Co(II) fue determinada a través de la técnica fotolorimétrica de la sal Nitroso-R (Vogel, 1969): Para ello se evaporó a sequedad el volumen de solución necesario para que, llevado a 50 cm³, la concentración de Co se encuentre comprendida entre 0.05 y 1.20 ppm. Se retomó con 10 cm³ de una solución que contenía 0.5 cm³ de HCl (1:1) y 0.5 cm³ de HNO₃ (1:10) por cada 10 cm³, y se llevó a ebullición. Se agregaron 2 cm³ de una solución al 2% de la sal sódica Nitroso-R y 2 g de acetato de sodio. Se llevó a ebullición y se agregó HCl al 37% (1.5 cm³). Luego de mantener la solución a temperatura de ebullición durante aproximadamente un minuto, se dejó enfriar al abrigo de la luz, se llevó a volumen, y la absorbancia del complejo Co-Nitroso-R fue medida a 510 nm. La concentración de Co en la solución resultante fue medida con un error de ± 0.01 ppm.

La concentración de $H_nPO_4^{n-3}$ fue medida con la técnica del ácido fosfomolibdico (Boltz, 1958): Se agregaron 5 cm^3 de HNO_3 2.5 M y 5 cm^3 de $(NH_4)_2MoO_4$ 0.5 M sobre la cantidad de muestra necesaria para que, en un volumen final de 25 cm^3 , la concentración de P quede comprendida entre 0.40 y 6.20 ppm. Se llevó a volumen y se midió la absorbancia del ácido fosfomolibdico a 380 nm. La concentración de P fue medida con un error de ± 0.04 ppm. La presencia de Fe no interfiere en la determinación de fósforo (Boltz, 1958).

La concentración de H_3BO_3 fue determinada con la técnica del ácido cromotrópico (James y King, 1966): Se agregaron 10 cm^3 de una solución reguladora de ácido acético y acetato de sodio (pH = 7) y 25 cm^3 de una solución de ácido cromotrópico (100 mg/cm^3) sobre el volumen de solución necesario para que, llevado a 50 cm^3 , la concentración de B quede comprendida entre 0.1 y 2.0 ppm. Se llevó a volumen y la disminución de la absorbancia del ácido cromotrópico fue medida a 360 nm; el complejo ácido cromotrópico-B no absorbe en esta longitud de onda. En el intervalo de concentración 0-1.6 ppm, la curva -Abs vs. concentración es lineal. La presencia de aniones NO_3^- ($\leq 10^{-1}$ M) no interfiere en la determinación de B (James y King, 1966). La concentración de B fue medida con un error de ± 0.04 ppm.

El Fe disuelto fue determinado a través del método del ácido tioglicólico (Leussing y Kolthoff, 1953): Sobre el volumen de solución necesario para que, llevado a 25 cm³, la concentración de Fe se encuentre entre 0.4 y 4.0 ppm, se agregó 1 cm³ de ácido tioglicólico concentrado y 2 cm³ de NH₃ al 27%. Se llevó a volumen y la absorbancia del complejo rojo Fe-tioglicolato (Leussing y Kolthoff, 1953; Leussing y Newman, 1956) fue medida a 530 nm. La concentración de Fe fue determinada con un error de ± 0.04 ppm. La presencia de H_nPO₄ⁿ⁻³ no interfiere en la determinación de Fe, como lo demostraron los análisis realizados en presencia de P (4×10^{-3} M).

Las medidas de absorbancia fueron realizadas en un espectrofotómetro Shimadzu QV-50 usando celdas de vidrio de 1 cm de paso de luz. En todos los casos se comparó contra reactivos más agua.

4.2.3 MOVILIDADES ELECTROFORETICAS

Las mediciones de la movilidad electroforética de las partículas de Fe₃O₄ suspendidas en soluciones de Co(II), H_nPO₄ⁿ⁻³ y H₃BO₃ fueron realizadas a $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. El método seguido fue descrito en la Sec. 3.2.2. En todos los casos la concentración de KNO₃ agregado fue 10^{-3} M, y el pH ajustado con KOH o HNO₃. La concentración de Co(II) y de H_nPO₄ⁿ⁻³ varió entre 10^{-5} y 10^{-3} M, y la de H₃BO₃, entre

10^{-2} y 10^{-1} M.

4.2.4 TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

Las titulaciones potenciométricas ácido-base de suspensiones de Fe_3O_4 en presencia de cantidades variables de Co(II) (10^{-5} - 10^{-3} M), $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ (10^{-4} - 10^{-3} M) y H_3BO_3 (4.3×10^{-3} - 4.3×10^{-2} M) fueron realizadas siguiendo el procedimiento descrito en la Sec. 3.2.3. En todos los casos la fuerza iónica se mantuvo constante (0.1 M). Se emplearon como titulantes soluciones de HNO_3 y KOH ; la temperatura fue $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

Como los tres sistemas presentan características diferentes, el procedimiento de titulación fue adecuado para cada caso particular. En los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ se observó que, dependiendo de la concentración de adsorbato y del pH del medio, el pH varió lenta y continuamente después de cada agregado de titulante. Por esto, el pH fue leído cuando éste alcanzó la constancia de ± 0.02 unidades dentro de los 5 minutos; después de cada agregado de titulante, los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ fueron dejados equilibrar durante períodos que variaron entre 5 y 45 minutos, y entre 10 y 90 minutos, respectivamente.

Para evitar las complicaciones que la hidrólisis del ion Co^{2+} podría introducir en la interpretación de las

curvas de titulación (cf. Vermeulen et al, 1975; Dousma y de Bruyn, 1976), el valor máximo de pH alcanzado en las titulaciones de Fe_3O_4 en presencia de Co^{2+} fue ~ 1 unidad menor que el pH de precipitación de $\text{Co}(\text{OH})_2$; cuando la curva de titulación blanco sobrepasó ese límite, se observó una lenta y constante disminución del valor de pH.

Para evitar la disolución parcial de las partículas en el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$, que ocurre a $\text{pH} \leq 4.0$ y es importante (en términos de protones consumidos) a bajas concentraciones de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ (cf. Fig. 4.5), las suspensiones de Fe_3O_4 en presencia de iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ fueron inicialmente equilibradas a $\text{pH} \sim 4.6$, donde el Fe disuelto fue indetectable.

Las suspensiones de Fe_3O_4 en presencia de H_3BO_3 fueron tituladas tal cual se describió en la Sec. 3.2.3.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 ISOTERMAS DE ADSORCION

La adsorción de iones $\text{Co}(\text{II})$ sobre la superficie de Fe_3O_4 en suspensión acuosa depende fuertemente del valor de pH de la solución en equilibrio con el óxido (Fig. 4.1). El porcentaje de adsorción, despreciable a valores de pH menores que 6, aumenta abruptamente hasta alcanzar el 100%. Más allá de pH 8.5 no se puede distinguir entre adsorción y precipitación; la flecha en la Fig. 4.1 indi-

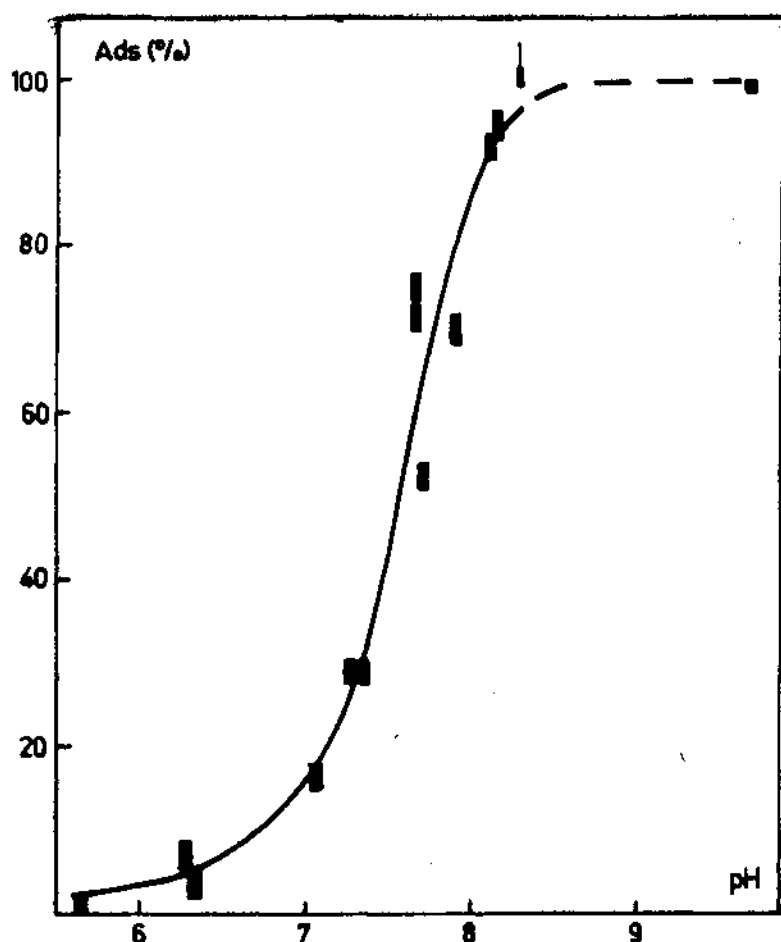


Fig. 4.1 Porcentaje de adsorción de Co(II) sobre Fe_3O_4 en función de pH; $[\text{Co(II)}] = 10^{-4} \text{ M}$; área disponible: $20 \text{ m}^2/\text{dm}^3$; $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

ca el valor de pH de precipitación de Co(OH)_2 .

La Fig. 4.2 ilustra la dependencia de la adsorción, a $\text{pH} = 7.0$, con la concentración de Co(II) en equilibrio con Fe_3O_4 . Cuando el grado de cubrimiento de la superficie es muy bajo, la densidad de adsorción de Co(II) aumenta linealmente con la concentración de equilibrio. A

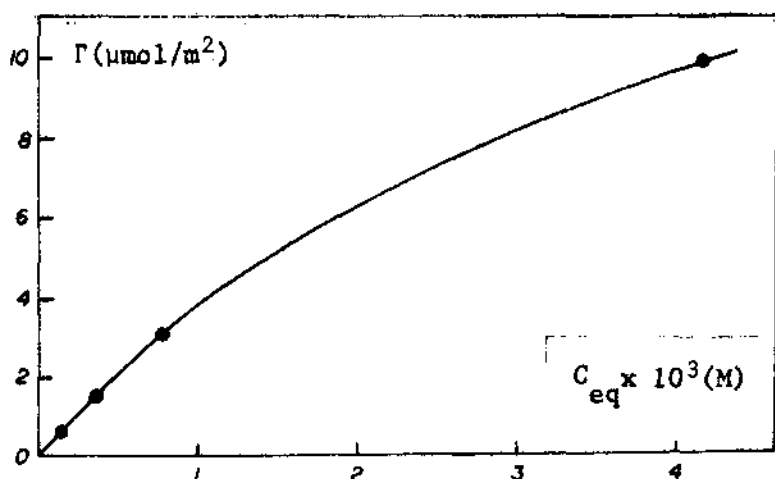


Fig. 4.2 Densidad de adsorción de Co(II) en función de la concentración de Co(II) en equilibrio con Fe_3O_4 ; pH = 7.0; I = 0.1 M; t = 30°C.

cubrimientos mayores, la pendiente de la curva Γ_{Co} vs. C_{eq} disminuye con el aumento de la concentración.

La adsorción de iones $H_nPO_4^{n-3}$ sobre la superficie de las partículas de Fe_3O_4 en suspensión es también fuertemente dependiente del pH. La Fig. 4.3 muestra que el porcentaje de adsorción de iones $H_nPO_4^{n-3}$ disminuye con el aumento del valor de pH, y que la curva Ads% vs. pH presenta cambios marcados de la pendiente en las proximidades de pH 7. A pesar de que el área disponible fue suficiente para adsorber todo el P presente en la solución, la Fig. 4.3 muestra que, bajo las presentes condiciones experimentales, no se alcanzó el 100% de adsorción.

La Fig. 4.4 muestra las isotermas de adsorción de

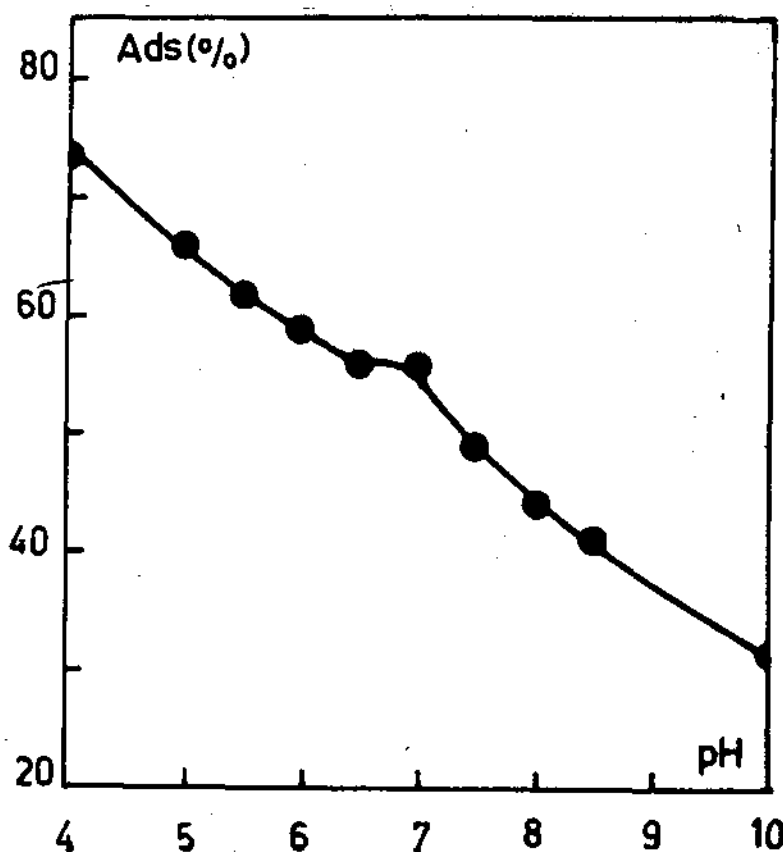


Fig. 4.3 Porcentaje de adsorción de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 en función de pH; $[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}] = 10^{-3} \text{ M}$; área disponible: $240 \text{ m}^2/\text{dm}^3$; $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

$\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 para tres valores de pH. A bajas concentraciones de fósforo en equilibrio con Fe_3O_4 , la cantidad de P adsorbido por unidad de área aumenta muy rápidamente con el aumento de la concentración. Luego, cuando C_{eq} es mayor que 10^{-3} M , Γ_p tiende a un valor de saturación. Este comportamiento es bien marcado a pH 8.0.

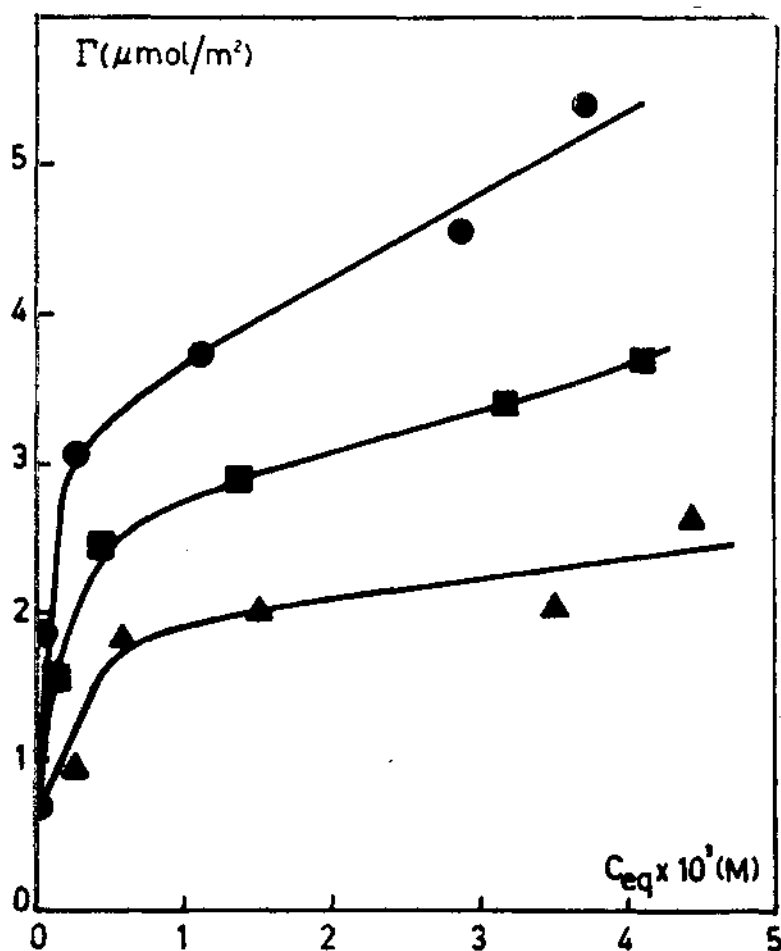


Fig. 4.4 Densidad de adsorción de fósforo en función de la concentración de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ en equilibrio con Fe_3O_4 ; (●) pH = 4.0; (■) pH = 6.0; (▲) pH = 8.0; $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

Quando el valor de pH disminuye, la tendencia a la saturación es menos aparente; a pH = 4.0, Γ_p continúa aumentando en el intervalo de concentración estudiado.

A pH = 4.0, otro fenómeno acompaña a la adsorción de iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 : la disolución de las partícu-

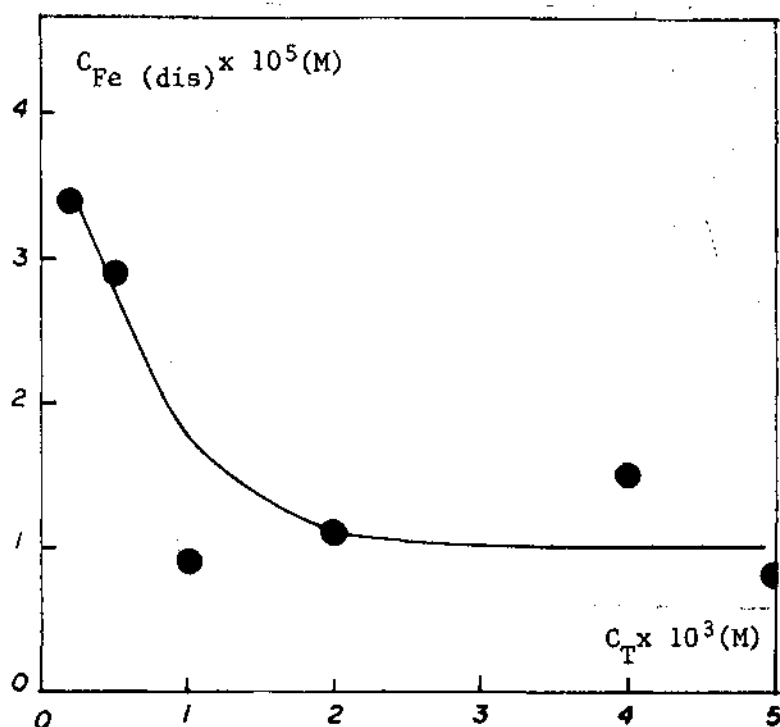


Fig. 4.5 Concentración de Fe en la solución de KH_2PO_4 equilibrada con Fe_3O_4 en función de la concentración total de fósforo; pH = 4.0; área disponible: $240 \text{ m}^2/\text{dm}^3$; $V = 50 \text{ cm}^3$; $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

las. La Fig. 4.5 muestra la variación de la concentración de Fe disuelto en función de la concentración inicial de KH_2PO_4 . La disolución es máxima cuando la concentración de fosfato es muy pequeña y disminuye con el aumento de la concentración hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. La concentración de Fe disuelto para los sistemas equilibrados a pH 4.5 fue siempre menor que el

límite de detección del método de determinación de Fe ($\sim 10^{-6}$ M).

La adsorción de H_3BO_3 sobre la superficie de las partículas de Fe_3O_4 en suspensión no fue detectada a través de la medida de la concentración de ácido bórico en equilibrio con el óxido. Los resultados indican que la cantidad de B adsorbido por unidad de área debe ser menor que $0.12 \mu\text{mol/m}^2$ en todo el intervalo de pH (4-12) estudiado.

4.3.2 MOVILIDADES ELECTROFORETICAS

La Fig. 4.6 muestra la variación de la movilidad electroforética de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones de $Co(NO_3)_2 + KNO_3 \cdot 10^{-3}$ M en función del pH y de la concentración de Co(II); la curva μ vs. pH en ausencia de Co(II) es mostrada en la Fig. 4.6 como una referencia. Aunque las tendencias observadas en la Fig. 4.6 son similares, la dependencia de la movilidad de las partículas con el pH es una función de la concentración de Co(II). A valores de pH próximos a 4, la movilidad es prácticamente la misma que en ausencia de Co(II). La movilidad disminuye con el aumento del pH, pero lo hace más lentamente cuando los iones Co^{2+} están presentes. La movilidad pasa por un mínimo y aumenta hasta alcanzar un valor máximo a valores de pH cercanos al pH de precipitación de $Co(OH)_2$; las flechas en la Fig. 4.6 indican los

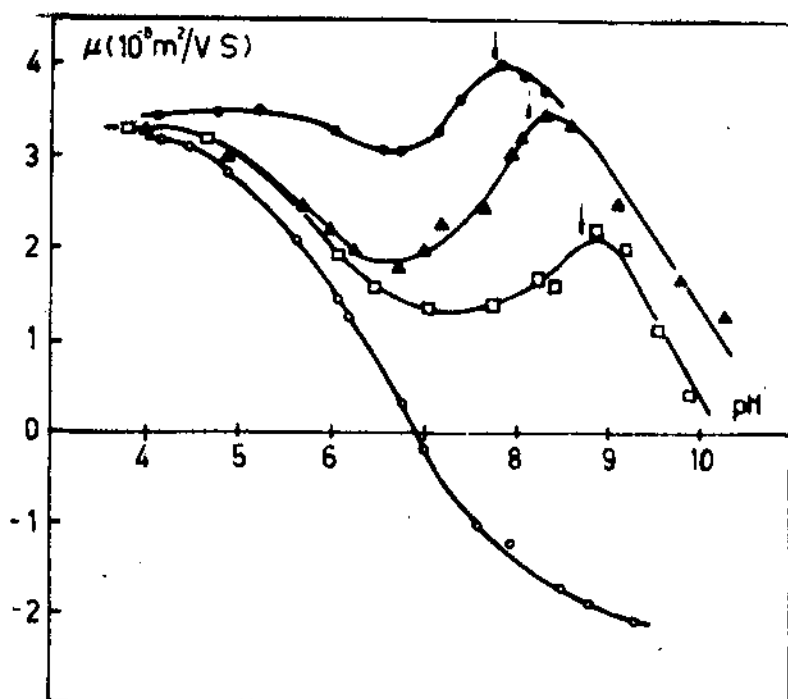


Fig. 4.6 Movilidad electroforética de partículas de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración de Co(II) en equilibrio: (■) 10^{-5} M; (▲) 10^{-4} M; (●) 10^{-3} M; (○) en ausencia de Co(II) ; KNO_3 agregado: 10^{-3} M; $t = 25^\circ\text{C}$.

valores de pH de precipitación de Co(OH)_2 para las tres concentraciones de Co(II) . Luego, la movilidad disminuye nuevamente. La movilidad electroforética de las partículas de Fe_3O_4 en presencia de Co(II) , que aumenta con la concentración de Co(II) , es positiva en todo el intervalo de pH estudiado, aunque se puede inferir una inversión de signo a $\text{pH} \sim 10.2-11.0$.

La movilidad electroforética de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3} + \text{KNO}_3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ también es función del pH y de la concentración de adsorbato en equilibrio. La Fig. 4.7 ilustra la dependencia de la movilidad electroforética con el pH y la concentración de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$; la curva en ausencia de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ también es

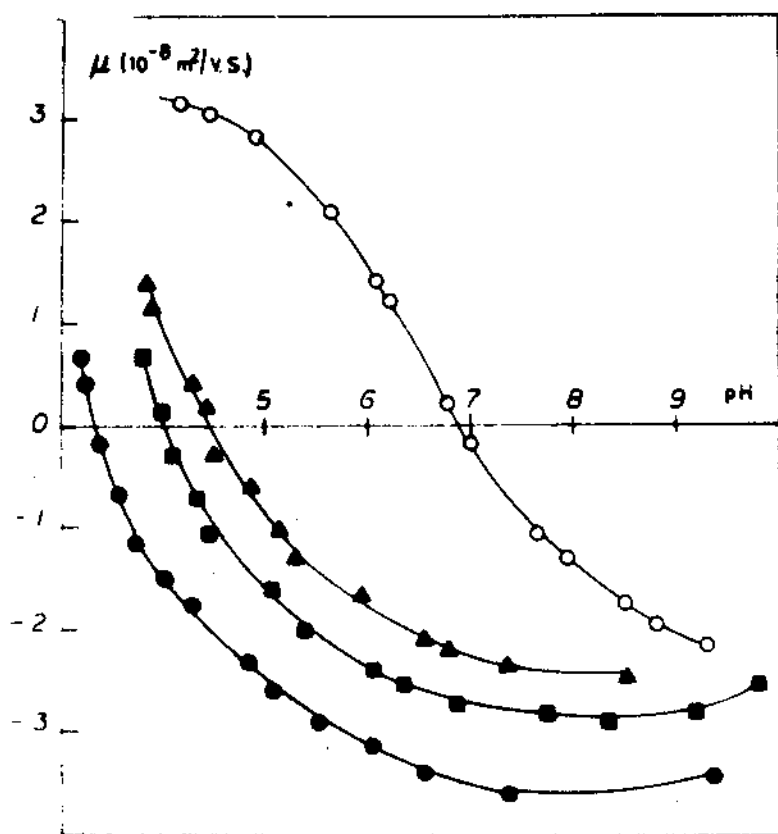


Fig. 4.7 Movilidad electroforética de partículas de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ en equilibrio: (▲) 10^{-5} M ; (■) 10^{-4} M ; (●) 10^{-3} M ; (O) en ausencia de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$; KNO_3 agregado: 10^{-3} M ; $t = 25^\circ\text{C}$.

mostrada como referencia. El punto isoeléctrico de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones que contienen iones fosfato es menor que el punto isoeléctrico prístino. El punto isoeléctrico disminuye al aumentar la concentración de fosfato y la movilidad se hace más negativa.

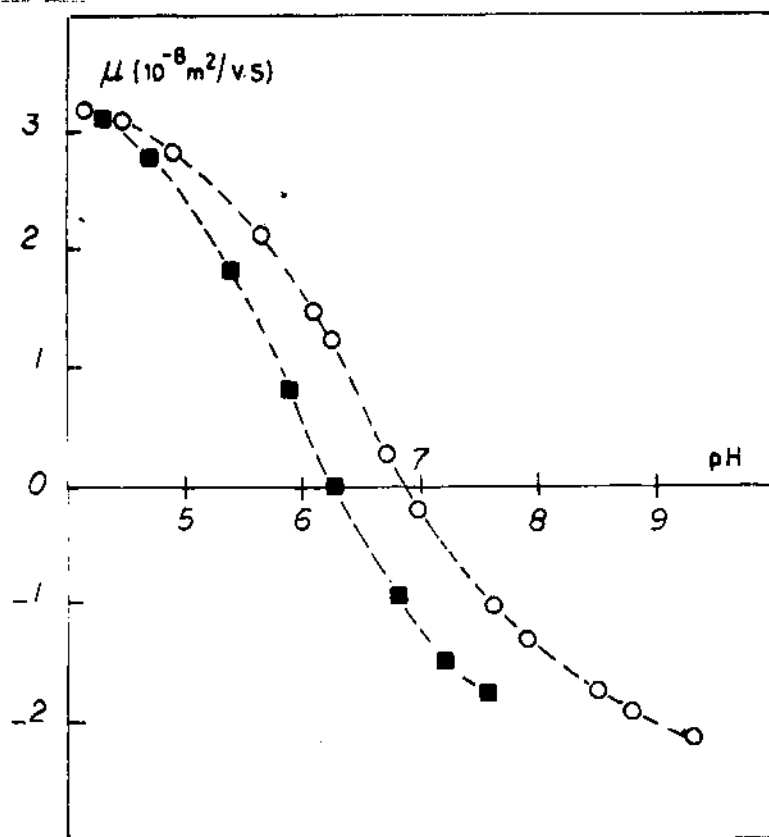


Fig. 4.8 Movilidad electroforética de partículas de Fe_3O_4 suspendidas en presencia de H_3BO_3 (■) y en ausencia de H_3BO_3 (O) en función de pH; $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0.1 \text{ M}$; KNO_3 agregado: 10^{-3} M ; $t = 25^\circ\text{C}$.

La Fig. 4.8 presenta la curva μ vs. pH para partículas de Fe_3O_4 suspendidas en H_3BO_3 10^{-1} M + KNO_3 10^{-3} M. Esta figura muestra que el punto isoeléctrico de las partículas se desplaza hacia menores valores de pH. En presencia de menores cantidades de H_3BO_3 (10^{-2} M), la magnitud del desplazamiento es mucho menor; por claridad, la curva correspondiente no es mostrada en la Fig. 4.8.

4.3.3 DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL

Las curvas de titulaciones potenciométricas ácido-base de suspensiones de Fe_3O_4 en presencia de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$, Co(II) y H_3BO_3 fueron analizadas como se describió en la Sec. 3.2.3.3. En este caso se tomó el punto de intersección de las curvas blanco y suspensión como el valor de pH en el cual se cumple $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$, y los valores de la diferencia ($\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}$) fueron transformados en densidad de carga aparente, σ_o^{ap} , a través de la Ec. 3.57. El valor de pH donde $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$ ($\sigma_o^{\text{ap}} = 0$) es el punto de carga cero aparente, pH_o^{ap} . El supraíndice ap es, aquí, empleado para distinguir la carga superficial y el punto de carga cero que resultan directamente de las curvas de titulación (Ec. 3.57) de la carga superficial ("real") y el punto de carga cero ("real"), que dependerán del modelo que se acepte como válido (Secs. 4.1.3.4 y 4.1.3.5).

Debe destacarse que el punto de carga cero aparente y

la densidad de carga aparente no coincidirán necesariamente con pH_0 y σ_0 . Si se acepta la validez del modelo de formación de pares iónicos superficiales, la condición,

$$\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-} = \sigma_0 / F$$

no se cumple cuando el estado de protonación de los iones adsorbidos en el plano de Stern es distinto al de la misma especie en la solución (Ecs. 4.30 y 4.37).

Presentar los resultados como σ_0^{ap} vs. pH tiene, en realidad, poco sentido. Téngase en cuenta que la concentración de adsorbato en equilibrio debe permanecer constante en todo el intervalo de pH cubierto en el experimento; ciertamente, éste no es el caso para los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ (Figs. 4.1 y 4.3) y otros estudiados en la literatura (Breeuwsma y Lyklema, 1971; Yates y Healy, 1975b; Pyman et al, 1979; Balistrieri y Murray, 1979; Ardizzone et al, 1982b). Sin embargo, el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$ presenta, como se verá, características muy particulares. Estas características hacen que se vuelva importante presentar los resultados de titulaciones potenciométricas expresados como σ_0^{ap} vs. pH; para mantener la uniformidad, todos los resultados de titulaciones potenciométricas serán presentados de esta manera.

La Fig. 4.9 muestra la variación de la densidad de carga aparente de las partículas de Fe_3O_4 en función de la concentración inicial de $\text{Co}(\text{II})$ y de pH. A $\text{pH} \sim 4$, las

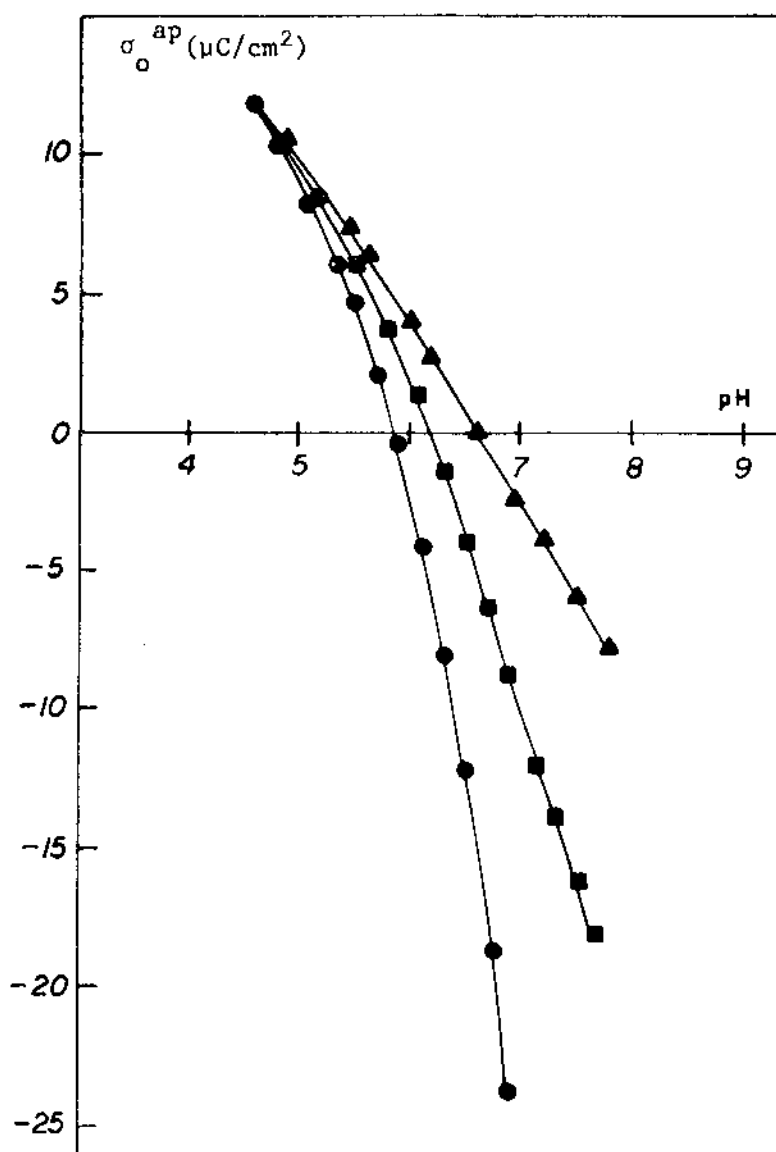


Fig. 4.9 Densidad de carga superficial aparente de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración total de Co(II) : ($\blacktriangle$) 10^{-5} M ; ($\blacksquare$) 10^{-4} M ; ($\bullet$) 10^{-3} M ; $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

tres curvas mostradas en la figura están superpuestas. Estas se separan a medida que el pH aumenta; cuanto mayor es el valor de pH, mayor es la separación. Las curvas σ_o^{ap} vs. pH son cóncavas respecto al eje de pH. La concavidad disminuye con la disminución de la concentración inicial de Co(II). El punto de carga cero aparente, que es una función de la concentración inicial de Co(II), se desplaza hacia menores valores de pH.

La Fig. 4.10 muestra que la densidad de carga superficial aparente de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones que contienen iones $H_nPO_4^{n-3}$ aumenta con la concentración inicial de fosfato, y que el punto de carga cero aparente se desplaza hacia mayores valores de pH. La separación entre las curvas σ_o^{ap} vs. pH depende de los valores de concentración inicial y pH; ésta es máxima a $pH \sim 7.2$. La forma de las curvas también depende de la concentración inicial de $H_nPO_4^{n-3}$. Para $C_i = 10^{-4}$ M, la densidad de carga superficial aparente disminuye al aumentar el pH, pero su pendiente cambia apreciablemente entre los valores de pH 6-7. Para $C_i = 5 \times 10^{-4}$ M y $C_i = 10^{-3}$ M, se observa que la densidad de carga superficial aparente disminuye, pasa por un mínimo a $pH \sim 6$, luego aumenta y después de pasar por un máximo, ubicado a $pH \sim 7.2$, disminuye nuevamente alcanzando valores negativos cuando el pH es mayor que 9.

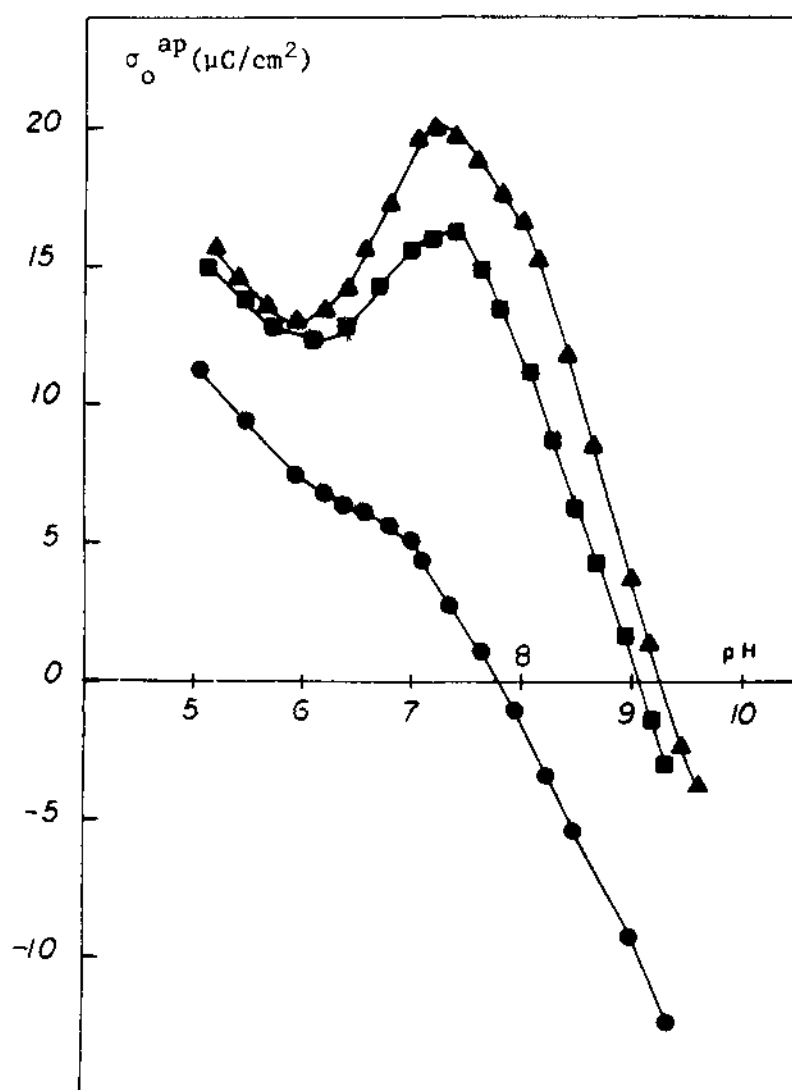


Fig. 4.10 Densidad de carga superficial aparente de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración total de $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$: (●) 10^{-5} M ; (■) 10^{-4} M ; (▲) 10^{-3} M ; $I = 0.1\text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

Las curvas de densidad de carga superficial aparente en función del pH para partículas de Fe_3O_4 suspendidas en H_3BO_3 también se desplazan respecto de las curvas σ_0 vs. pH que corresponden a la superficie prístina (sin H_3BO_3).

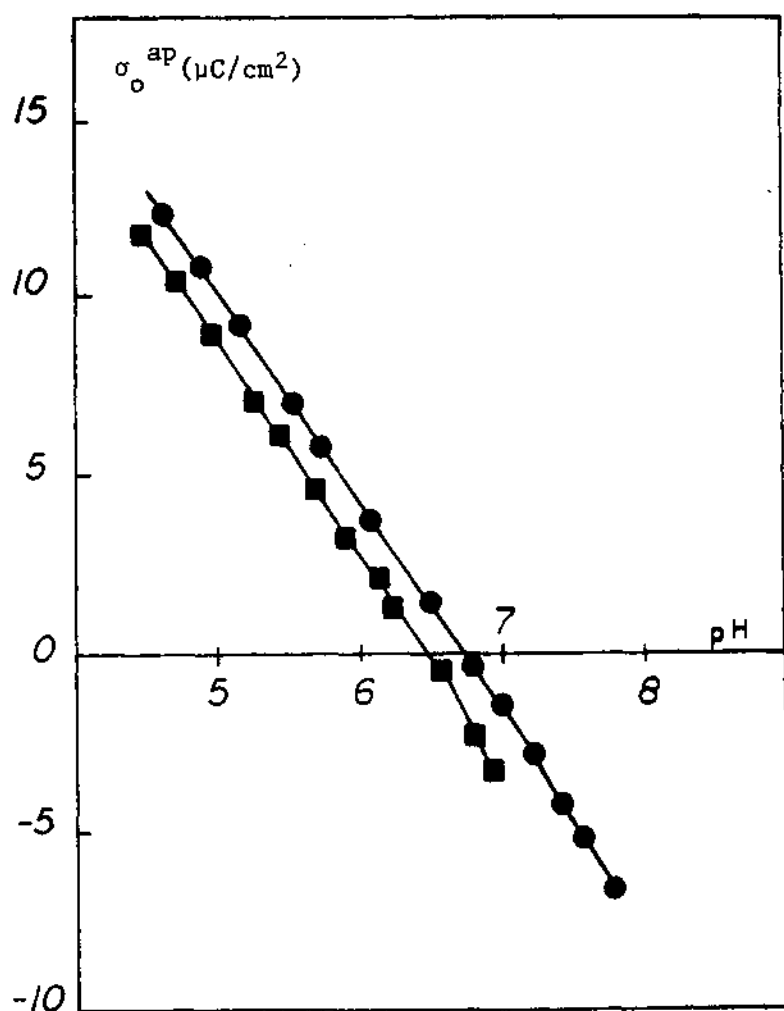


Fig. 4.11 Densidad de carga superficial aparente de Fe_3O_4 en función de pH y de la concentración total de H_3BO_3 : (●) 10^{-2} M; (■) 4.3×10^{-2} M; $I = 0.1$ M; $t = 30^\circ\text{C}$.

TABLA 4.4

PUNTOS DE CARGA CERO APARENTE (pH_o^{ap}) Y

PUNTOS ISOELECTRICO (pH_{ie})

DE LA INTERFAZ Fe_3O_4 /ADSORBATO, KNO_3

ADSORBATO	CONCENTRACION INICIAL ^a (M)	$\text{pH}_o^{\text{ap}*}$	$\text{pH}_{\text{ie}}^{\#}$
-		6.80	6.90
Co(II)	10^{-5}	6.60	~10.1
	10^{-4}	6.20	~11.0
	10^{-3}	5.85	~11.0
$\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$	10^{-5}		4.45
	10^{-4}	7.80	4.00
	5×10^{-4}	9.10	
	10^{-3}	9.30	3.35
H_3BO_3	4.3×10^{-3}	6.75	
	10^{-2}	6.72	6.75
	4.3×10^{-2}	6.52	
	10^{-1}		6.35

^a Cuando se mide movilidades electroforéticas (pH_{ie}), la concentración inicial debe leerse como concentración de equilibrio.

* Para $[\text{KNO}_3] = 10^{-1} \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

[#] Para KNO_3 agregado 10^{-3} M ; $t = 25^\circ\text{C}$.

La Fig. 4.11 muestra que la carga superficial aparente y el punto de carga cero aparente disminuyen con el aumento de la concentración inicial de H_3BO_3 ; nótese que, en este caso particular, la concentración inicial es igual a la concentración de equilibrio (cf. Sec. 4.3.1). Las curvas σ_o^{ap} vs. pH, prácticamente lineales, presentan un apenas visible cambio de pendiente en el punto de carga cero aparente. Aunque no está explícitamente mostrado, la Fig. 4.11 indica que, en el intervalo de pH estudiado, las curvas σ_o^{ap} vs. pH son paralelas a las curvas σ_o vs. pH en ausencia de H_3BO_3 .

Los parámetros, punto de carga cero aparente y punto isoeléctrico, para los sistemas estudiados en este trabajo se presentan en la Tabla 4.4; nótese que, en el caso del sistema Fe_3O_4/H_3BO_3 , el punto isoeléctrico y el punto de carga cero aparente se desplazan en el mismo sentido (y con la misma magnitud), mientras que, en los otros casos, lo hacen en sentidos opuestos.

4.4 DISCUSION

4.4.1 LA ADSORCION DE ACIDO BORICO

La adsorción de H_3BO_3 sobre la superficie de partículas de Fe_3O_4 en suspensión acuosa es indetectable a través de mediciones directas, y bajo las condiciones expe-

rimentales cubiertas en este trabajo (Tabla 4.3) el exceso superficial de H_3BO_3 , Γ_B , es menor que $0.12 \mu\text{mol/m}^2$. Esto indica la nula o muy baja afinidad de H_3BO_3 por la superficie de Fe_3O_4 . El ácido bórico también presenta muy poca afinidad por la superficie de ZrO_2 (Regazzoni et al, 1980b). La afinidad de H_3BO_3 por la superficie de partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Sims y Bingham, 1968; McPhail et al, 1972), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Choi y Chen, 1979), caolín (Sims y Bingham, 1967) y montmorillonita (Keren et al, 1981) en suspensión es mucho mayor que por Fe_3O_4 y ZrO_2 ; en esos casos la densidad de adsorción de H_3BO_3 fue fácilmente determinada.

Los resultados de adsorción de H_3BO_3 presentados en la Sec. 4.3.1 están en excelente concordancia con los resultados publicados por Fletcher (1964), quien concluyó que el H_3BO_3 no se adsorbe en la interfaz Fe_3O_4 /solución. Sin embargo, si bien la adsorción de H_3BO_3 sobre Fe_3O_4 es indetectable a través de mediciones directas, los cambios de las propiedades electrocinéticas de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones de H_3BO_3 (Fig. 4.8) evidencian la adsorción de H_3BO_3 en la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$.

La adsorción de ácido bórico sobre Fe_3O_4 también es puesta de manifiesto por los resultados de titulaciones potenciométricas ácido-base, que indican que la adsorción de H^+ y OH^- se ve afectada por la presencia de H_3BO_3 en

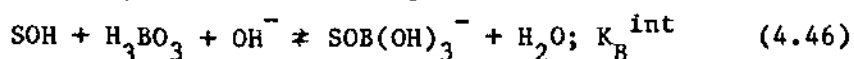
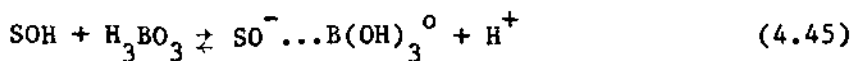
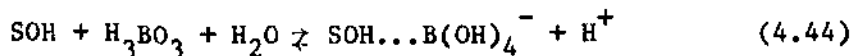
el sistema (compárese Figs. 3.8 y 4.11).

Las propiedades electrocinéticas de las partículas de ZrO_2 (Regazzoni et al, 1980b) y $\alpha\text{-AlOOH}$ (pseudoboheimita) (Alwitt, 1972) también cambian cuando estos sólidos son suspendidos en soluciones que contienen H_3BO_3 . Estos sistemas presentan el mismo comportamiento que el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$; el punto isoeléctrico se desplaza hacia menores valores de pH y es una función de la concentración de H_3BO_3 (Tabla 4.4).

El desplazamiento del punto isoeléctrico hacia menores valores de pH es generalmente interpretado como una característica de la adsorción específica supraequivalente de aniones en la interfaz óxido/solución. Así, Alwitt (1972) concluyó que el origen de los corrimientos del punto isoeléctrico se debe a la adsorción de iones borato y poliborato en la interfaz. Si bien la conclusión de Alwitt (1972) es formalmente correcta, debe puntualizarse que ésta trae implícita la aceptación de que los iones se adsorben en el plano de Stern, probablemente formando pares iónicos superficiales y compitiendo con los iones del electrolito indiferente por los sitios de adsorción. Esto, no necesariamente debe representar la realidad física del sistema, y descarta toda posibilidad de adsorción química.

Los posibles modos de interacción entre H_3BO_3 y la

superficie de un óxido metálico en suspensión pueden ser representados a través de los siguientes equilibrios superficiales:



Estas tres ecuaciones dan cuenta de la información experimental disponible: los sitios SOH son los grupos superficiales predominantes (Fig. 3.32), H_3BO_3 es, en el intervalo de pH de interés, la especie predominante en la solución (Fig. 4.12), la adsorción está acompañada por el consumo de iones OH^- (Fig. 4.11) y las partículas adquieren carga negativa (Fig. 4.8).

Las primeras ecuaciones están escritas en los términos propuestos por Davis y Leckie (1978a, 1979, 1980), ubicando la especie adsorbida en el plano de Stern. Ciertamente, las Ecs. 4.44 y 4.45 no concuerdan con el concepto de formación de pares iónicos superficiales, aunque debe mencionarse que Davis y Leckie (1978a) propusieron la formación de especies del tipo $\text{SO}^-\dots\text{Ag}(\text{OH})^0$. Además, estas ecuaciones contradicen la química inorgánica del ácido bórico, que indica que el átomo de boro debe estar covalentemente coordinado a un centro metálico de la superficie a través de un enlace S-O-B; debe también hacerse notar que existe abundante información de espectroscopía

de infrarrojo que indica que muchos aniones (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etc.) adsorbidos en la interfaz óxido/solución están covalentemente unidos a los centros metálicos de la superficie (Atkinson et al, 1974; Parfitt et al, 1976, 1977a, 1977b; Parfitt y Russell, 1977; Parfitt y Smart, 1977, 1978; Harrison y Berkheiser, 1982). Así, la adsorción de H_3BO_3 sobre un óxido metálico debe quedar

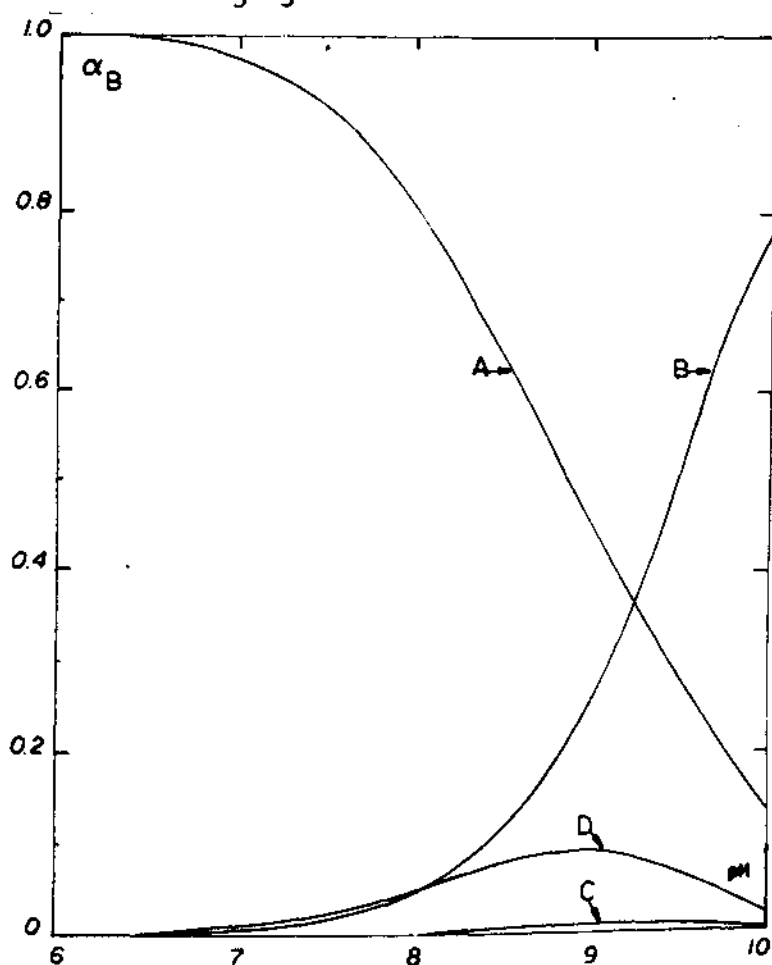


Fig. 4.12 Distribución de especies boro en función de pH: (A) H_3BO_3 ; (B) $\text{B}(\text{OH})_4^-$; (C) $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_5^-$; (D) $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$; $C_B = 0.1 \text{ M}$; $t = 25^\circ\text{C}$.

representada por el equilibrio superficial 4.46.

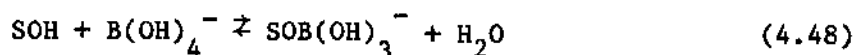
La Ec. 4.46 es, en su esencia, compatible con el modelo de intercambio de ligandos propuesto por Stumm y colaboradores (ver Sec. 4.1.3.5). Pero debe destacarse que el ion L^- es un ligando para S, no así el ion $B(OH)_4^-$; L^- reemplaza a un grupo OH^- , mientras que $B(OH)_4^-$ se esterifica con un grupo SOH. El equilibrio 4.44 también sería compatible con este modelo; si se acepta que la especie $SOH...B(OH)_4^-$ pierde una molécula de agua, éste puede ser visto como una primera etapa de la formación de la especie superficial $SOB(OH)_3^-$.

Desde el punto de vista de la química de complejación, no existe ningún motivo para ubicar a la especie superficial $SOB(OH)_3^-$ en un plano distinto al determinado por la posición de los sitios SOH, SOH_2^+ y SO^- (el plano superficial, donde $\psi = \psi_0$).

La constante del equilibrio 4.46 puede escribirse como:

$$K_B^{int} = (SOB(OH)_3^-) a_H^+ (SOH)^{-1} [H_3BO_3]^{-1} (K_w)^{-1} \exp(-e\psi_0/kT) \quad (4.47)$$

Cuando la especie predominante en la solución es el anión $B(OH)_4^-$, la adsorción debe representarse a través de la ecuación,

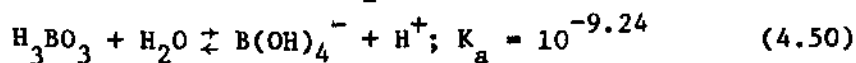


Debe remarcarse que aunque la superficie reacciona con

distintas especies boro, la adsorción da lugar a la formación de una única especie superficial (Ecs. 4.46 y 4.48). Así, el número de sitios $\text{SOB}(\text{OH})_3^-$ por unidad de área está dado por,

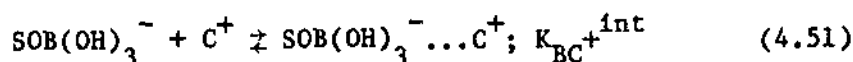
$$(\text{SOB}(\text{OH})_3^-) = K_B^{\text{int}} K_w (\text{SOH}) C_B (a_{\text{H}^+} + K_a)^{-1} \exp(e\psi_o/kT) \quad (4.49)$$

donde C_B es la concentración total de ácido bórico en equilibrio con el óxido y K_a la constante del equilibrio,



Obviamente, la constante del equilibrio superficial 4.48 es $K_B^{\text{int}} K_w (K_a)^{-1}$.

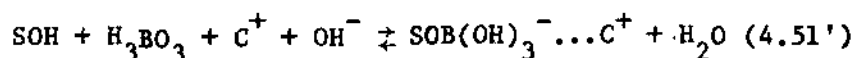
La carga superficial debida a los sitios $\text{SOB}(\text{OH})_3^-$ debe ser balanceada, al menos parcialmente, por la adsorción de contraiones en el plano de Stern, que puede ser representada a través de la formación de pares iónicos superficiales similares a los propuestos por Davis et al (1978).



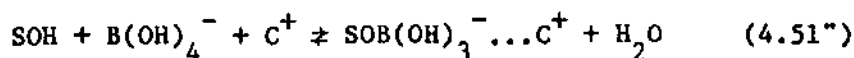
con,

$$K_{\text{BC}}^{+\text{int}} = (\text{SOB}(\text{OH})_3^- \dots \text{C}^+) (\text{SOB}(\text{OH})_3^-)^{-1} (a_{\text{C}^+})^{-1} \exp(e\psi_\beta/kT) \quad (4.52)$$

Alternativamente, el equilibrio 4.51 puede expresarse como,



o como,



La formación de los pares iónicos superficiales puede inferirse de la Fig. 4.8, que muestra que, más allá del punto isoeléctrico, la movilidad de las partículas de Fe_3O_4 en presencia de H_3BO_3 parece nivelarse y coincidir con la movilidad observada en ausencia de H_3BO_3 ; idéntico comportamiento, aunque mucho más evidente, presenta el sistema $\text{ZrO}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$ (Regazzoni et al, 1980b). Esto indica que, cuando el pH de la solución se aleja del punto isoeléctrico (que coincide con el punto de carga cero), el incremento de la carga superficial está balanceado por la adsorción de contraiones en el plano de Stern (ver Fig. 3.31). Además, debe destacarse que los valores de la carga en el plano de Gouy-Chapman son bajos y que éstos representan una pequeña fracción de la carga superficial, σ_0 (Fig. 4.11); más adelante se demostrará que los resultados presentados en la Fig. 4.11 deben ser interpretados como la densidad de carga superficial real, σ_0 , y no aparente, σ_0^{ap} , de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones de H_3BO_3 .

El exceso superficial de ácido bórico es la suma,

$$\Gamma_B = \text{Na}^{-1} [(\text{SOB(OH)}_3^-) + (\text{SOB(OH)}_3^- \dots \text{C}^+)] \quad (4.53)$$

Las Ecs. 4.46, 4.48, 4.51' y 4.51'' indican que, cuando el valor de pH es menor que pK_a , la formación de las especies SOB(OH)_3^- y $\text{SOB(OH)}_3^- \dots \text{C}^+$ está acompañada por

el consumo de un ion OH^- (por especie) y que, por el contrario, cuando la actividad de protones es mucho menor que K_a , la adsorción de H_3BO_3 no será detectada en un experimento de titulación potenciométrica ácido-base. La carga superficial debida a la adsorción de H_3BO_3 es $-\Gamma_B$, y como el consumo de iones OH^- se manifiesta como una generación de carga negativa, la densidad de carga superficial, σ_o , puede calcularse a partir de datos de titulaciones potenciométricas ácido-base y, si los hubiera, de adsorción.

$$\sigma_o = F (\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) - \alpha F \Gamma_B \quad (4.54)$$

En la Ec. 4.54, α es el grado de disociación del ácido. Esta ecuación muestra claramente que cuando $\alpha = 0$, cuando $\text{pH} \ll \text{p}K_a$, se cumple:

$$\sigma_o^{\text{ap}} = \sigma_o$$

Así, la Fig. 4.11 muestra la variación con el pH de la carga superficial (real) de las partículas de Fe_3O_4 suspendidas en soluciones de H_3BO_3 , y pH_o^{ap} es pH_o , el punto de carga cero de la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$.

En principio, las Ecs. 4.46, 4.51' y 4.54 muestran que, cuando $\alpha = 0$, los valores de Γ_B pueden ser calculados a partir de la diferencia (a un dado valor de pH) de los valores de σ_o obtenidos en presencia y en ausencia de H_3BO_3 . Sin embargo, como H_3BO_3 y $\text{B}(\text{OH})_4^-$ son, al igual que H^+ y OH^- , especies determinantes del potencial super-

ficial, esto es,

$$\psi_o = f(\Gamma_B)$$

debe esperarse que el número por unidad de área de sitios cargados distintos de $\text{SOB}(\text{OH})_3^-$ y $\text{SOB}(\text{OH})_3^- \dots \text{C}^+$ (por ej. SOH_2^+) sea, a un mismo valor de pH, distinto en presencia de H_3BO_3 . Por lo tanto, Γ_B debe ser, en este caso en particular, obtenido a través de cálculos modelísticos.

Deben aquí resaltarse las particularidades que presenta el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$, KNO_3 , que lo distinguen de los otros sistemas estudiados en este trabajo. En primer lugar, debe mencionarse que sólo en este sistema es posible determinar la densidad de carga superficial, σ_o , a través de un experimento de titulación potenciométrica ácido-base prescindiendo de mediciones directas de adsorción; esto es sólo válido en el intervalo de pH donde el ácido no está disociado (Ec. 4.54). En segundo término, debe destacarse que la adsorción de H_3BO_3 en la interfaz Fe_3O_4 /solución desplaza a los puntos de carga cero e isoelectrónico en el mismo sentido y con la misma magnitud (Tabla 4.4). Por último, debe remarcarse que los electrolitos indiferentes, al menos KNO_3 , continúan comportándose como indiferentes frente a la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$; nótese que la Tabla 4.4 indica que la condición,

$$\partial \text{pH}_o / \partial [\text{AC}] = \partial \text{pH}_{ie} / \partial [\text{AC}] = 0$$

se cumple.

Estas características son privativas de los sistemas óxido/ H_3BO_3 (Regazzoni et al, 1980b).

4.4.2 MODELO DE ADSORCION QUIMICA EN LA INTERFAZ

OXIDO/SOLUCION: LA ADSORCION DE ACIDO BORICO

Las Ecs. 4.46, 4.47, 4.51 y 4.52, que representan la interacción entre H_3BO_3 y la superficie de un óxido metálico en suspensión, presentan, por sí mismas, un modelo; estas ecuaciones dan una idea de la naturaleza de la adsorción y de la distribución de carga y potencial a través de la interfaz. Por claridad, es conveniente presentar el modelo en su conjunto. Sus postulados son los siguientes:

i) La adsorción de un anión complejante de ácido débil sobre la superficie de un óxido metálico en suspensión da lugar a la formación de una especie superficial en la que el anión está químicamente unido a un centro metálico de la superficie. Del mismo modo, la adsorción de un catión hidrolizable sobre la superficie de un óxido metálico en suspensión da origen a la formación de una especie superficial en la que el catión está unido a la superficie a través de un enlace covalente S-O-M.

ii) Las nuevas especies superficiales se ubican en el plano superficial, común a los sitios SOH , SOH_2^+ y SO^- .

iii) Si las nuevas especies son especies cargadas,

éstas contribuyen a la carga superficial, σ_o , y se convierten en especies determinantes del potencial superficial, ψ_o .

iv) La estructura de la interfaz está descripta por el modelo clásico GCSG (Figs. 3.1 y 3.2).

v) La carga superficial debida a la adsorción química de aniones y de cationes, al igual que la carga superficial debida a la adsorción de H^+ y OH^- , está parcialmente balanceada por la adsorción de los iones del electrolito indiferente en el plano de Stern (σ_β, ψ_β); éstos forman pares iónicos con las especies superficiales cargadas.

El modelo que se presenta combina los conceptos introducidos por Stumm y colaboradores (Stumm et al, 1976, 1980; Hohl et al, 1980; Sigg y Stumm, 1981) y por Davis y Leckie (1978a, 1979, 1980) optimizando los modelos de coordinación superficial.

La relativa simplicidad del sistema $Fe_3O_4/H_3BO_3, KNO_3$ (sólo dos nuevas especies superficiales deben ser consideradas, Ecs. 4.46 y 4.51) y sus características particulares, lo convierten en un sistema ideal para poner a prueba los distintos modelos de adsorción en la interfaz óxido/solución.

Las reacciones que representan la interacción de la superficie con las especies en solución son:



$$K_{a1}^{int} = (SOH) a_{H^+} (SOH_2^+)^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \quad (3.23)$$

$$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+; K_{a2}^{int} \quad (3.2')$$

$$K_{a2}^{int} = (SO^-) a_{H^+} (SOH)^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \quad (3.24)$$

$$SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH_2^+ \dots A^-; K_A^{-int} \quad (3.35)$$

$$K_A^{-int} = (SOH_2^+ \dots A^-) (SOH_2^+)^{-1} (a_{A^-})^{-1} \exp(-e\psi_\beta/kT) \quad (3.37)$$

$$SO^- + C^+ \rightleftharpoons SO^- \dots C^+; K_C^{+int} \quad (3.36)$$

$$K_C^{+int} = (SO^- \dots C^+) (SO^-)^{-1} (a_{C^+})^{-1} \exp(e\psi_\beta/kT) \quad (3.38)$$

$$SOH + H_3BO_3 + OH^- \rightleftharpoons SOB(OH)_3^- + H_2O; K_B^{int} \quad (4.46)$$

$$K_B^{int} = (SOB(OH)_3^-) (a_{H^+} + K_a) (C_B)^{-1} (K_w)^{-1} (SOH)^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \quad (4.47')$$

$$SOB(OH)_3^- + C^+ \rightleftharpoons SOB(OH)_3^- \dots C^+; K_{BC}^{+int} \quad (4.51)$$

$$K_{BC}^{+int} = (SOB(OH)_3^- \dots C^+) (SOB(OH)_3^-)^{-1} (a_{C^+})^{-1} \exp(e\psi_\beta/kT) \quad (4.52)$$

Las especies superficiales se distribuyen en N_s sitios tal que,

$$\begin{aligned} N_s = & (SOH) + (SOH_2^+) + (SOH_2^+ \dots A^-) + (SO^-) + \\ & + (SO^- \dots C^+) + (SOB(OH)_3^-) + \\ & + (SOB(OH)_3^- \dots C^+) \end{aligned} \quad (4.55)$$

La densidad de carga superficial, σ_o , está dada por:

$$\begin{aligned} \sigma_o = e[& (SOH_2^+) + (SOH_2^+ \dots A^-) - (SO^-) - \\ & - (SO^- \dots C^+) - (SOB(OH)_3^-) - \\ & - (SOB(OH)_3^- \dots C^+)] \end{aligned} \quad (4.56)$$

y está balanceada por la carga en el plano de Stern, que

está dada por la suma de los pares iónicos superficiales,

$$\sigma_{\beta} = e[(SO^{-} \dots C^{+}) + (SOB(OH)_3^{-} \dots C^{+}) - (SOH_2^{+} \dots A^{-})] \quad (4.57)$$

y la carga en el plano de Gouy-Chapman,

$$\sigma_d = - 11.74 C^{1/2} \sinh(0.0193 \psi_d) \quad (3.10')$$

tal que se cumpla la condición de electroneutralidad.

$$\sigma_o = - (\sigma_d + \sigma_{\beta}) \quad (3.14)$$

La Ec. 3.10', con σ_d expresado en $\mu C/cm^2$ y ψ_d en mV, es válida, a 25°C, para un medio acuoso; C es la concentración de electrolito indiferente expresada en moles/dm³.

El sistema de ecuaciones necesario para describir la interfaz óxido/H₃BO₃, KNO₃ se completa con las relaciones de carga y potencial.

$$\psi_o - \psi_{\beta} = \sigma_o (C_1)^{-1} \quad (3.8)$$

$$\psi_{\beta} - \psi_d = - \sigma_d (C_2)^{-1} \quad (3.9)$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones se puede calcular el exceso superficial de H₃BO₃, Γ_B .

$$\Gamma_B = Na^{-1} K_B^{int} K_w C_B (a_H^{+} + K_a)^{-1} (SOH) \exp(e \psi_o / kT) [1 + K_{BC}^{+int} a_C + \exp(-e \psi_{\beta} / kT)] \quad (4.58)$$

Para calcular Γ_B deben conocerse los valores de las constantes K_{BC}^{+int} , K_B^{int} , K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} , K_A^{-int} y K_C^{+int} y de las capacidades C_1 y C_2 . Se puede aceptar que la adsorción química (de H₃BO₃) no altera los valores de los parámetros que caracterizan la interacción entre la

superficie, H^+ , OH^- y los iones del electrolito indifere-
 rente (cf. Davis y Leckie, 1978a, 1980; Stumm et al,
 1976, 1980; Hohl et al, 1980). Esto es, con seguridad,
 válido cuando el grado de cubrimiento de la superficie es
 muy bajo. Como esta condición ciertamente se cumple en el
 caso particular que aquí se trata, los valores de K_{al}^{int} ,
 K_{a2}^{int} , K_A^{-int} , K_C^{+int} , C_1 y C_2 son los presentados en la
 Tabla 3.9. Resta evaluar K_B^{int} y K_{BC}^{+int} .

Como los valores de las constantes de los equilibrios
 de formación de pares iónicos superficiales no deben de-
 pender de la naturaleza de los sitios superficiales car-
 gados, sino de su carga, puede aceptarse que,

$$K_{BC}^{+int} = K_C^{+int} = K_A^{-int} \quad (4.59)$$

Esto implica que los iones A^- y C^+ se comportan como in-
 diferentes.

Es fácil demostrar que el modelo predice que la
 igualdad,

$$pH_o = pH_{ie} \quad (4.60)$$

debe cumplirse para toda concentración de H_3BO_3 (cf.
 Tabla 4.4), y que en el punto de carga cero (que es dis-
 tinto del pristino) se cumple,

$$\psi_o = 0 \quad (4.61)$$

$$\begin{aligned} (a_H^+)_o^2 = & K_{al}^{int} K_B^{int} K_w C_B \\ & [(a_H^+)_o + K_a]^{-1} (a_H^+)_o + \\ & + K_{al}^{int} K_{a2}^{int} \end{aligned} \quad (4.62)$$

La Ec. 4.62 indica la dependencia del punto de carga cero, $\text{pH}_0 = -\log(a_{\text{H}^+})_0$, de la interfaz óxido/solución de ácido bórico con la concentración total de H_3BO_3 en equilibrio. Así, el valor de pH donde la igualdad 4.61 se cumple es una función de C_B . Las Ecs. 4.61 y 4.62 muestran cómo el ácido bórico se convierte en una nueva especie determinante del potencial superficial. Esta es una consecuencia muy importante de la adsorción química que fue reconocida por Breeuwsma (1973), aunque, aparentemente, Stumm y colaboradores (cf. Stumm et al, 1976; 1980) le restaron importancia. Debe mencionarse que en los modelos de adsorción en el plano de Stern, por ejemplo el de formación de pares iónicos superficiales, el potencial superficial, ψ_0 , está exclusivamente determinado por la adsorción de H^+ y OH^- , y la condición 4.61 se cumple sólo en el punto de carga cero prístino. La predicción de que el ácido bórico es una especie determinante del potencial es muy razonable, ya que la superficie cubierta por H_3BO_3 (los sitios $\text{SOB}(\text{OH})_3^-$) debe ser considerada como un borato de hierro, y debe esperarse que las especies determinantes del potencial para este sólido sean H^+ , OH^- , y H_3BO_3 o $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Lo mismo cabe esperar para otras sales insolubles como FePO_4 , BaCrO_4 , etc; véase el caso de AgI (Lyklema y Overbeek, 1961).

La Ec. 4.62 permite calcular el valor de K_B^{int} . En el

caso que aquí se trata,

$$(a_{H^+})_o \gg K_a$$

y la Ec. 4.62 predice que $(a_{H^+})_o^2$ debe ser una función lineal de la concentración total de H_3BO_3 en equilibrio, que dada la muy poca adsorción coincide con la concentración inicial. La Fig. 4.13 demuestra que tal linealidad se cumple; las barras mostradas en la Fig. 4.13 corresponden al error experimental (nótese que el error en la medida de pH_o expresado como $(a_{H^+})_o$ aumenta con la disminución de pH_o). De la pendiente de la recta, se obtiene $K_B^{int} = 3.5 \times 10^6 \text{ M}^{-2}$.

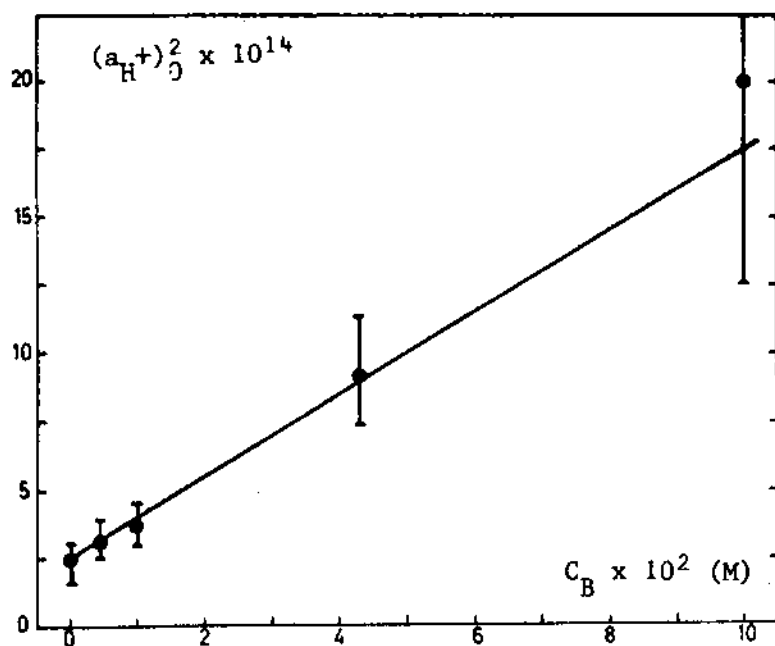
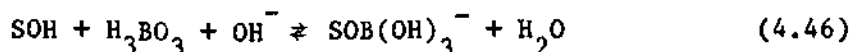


Fig. 4.13 Variación de $(a_{H^+})_o^2$ en función de la concentración de H_3BO_3 en equilibrio con Fe_3O_4 .

Es aquí interesante comparar los equilibrios,



con $K_B^{\text{int}} = 10^{6.54}$ y $K = 10^{4.76}$, respectivamente. Nótese que el incremento de K a K_B^{int} es la típica "exaltación de la acidez" del ácido bórico por esterificación; en este caso, esterificación superficial. $K_B^{\text{int}} = 3.5 \times 10^6 \text{ M}^{-2}$ equivale a decir que el pK_a del ácido bórico en presencia de altas cantidades (de área) de Fe_3O_4 es $-\log(3.5 \times 10^{-8}) = 7.46$.

Conocidos todos los valores de los parámetros, se resuelve el sistema de ecuaciones que describe la distribución de carga y potencial a través de la interfaz, y se calcula Γ_B .

La Fig. 4.14 muestra la dependencia del exceso superficial de H_3BO_3 con la concentración total de boro en equilibrio con Fe_3O_4 para dos valores de pH. Los puntos en la Fig. 4.14 representan los valores que resultan de calcular Γ_B para $\text{pH} = 6.80$ a partir de la diferencia de σ_o en ausencia y en presencia de H_3BO_3 . Los valores experimentales de $\Delta\sigma_o/F$, expresados en $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, son los puntos llenos. Los puntos abiertos son los teóricos. En ambos casos, los valores de $\Delta\sigma_o/F$, que concuerdan muy bien entre sí, son menores que Γ_B . Esto es una consecuencia de despreciar la variación del potencial superficial con Γ_B ;

como ya se dijo, los cambios de ψ_0 con Γ_B alteran la distribución de los sitios SOH_2^+ y SO^- y de sus correspondientes pares iónicos.

La Fig. 4.14 muestra que la dependencia de Γ_B con C_B es una función del pH. A pH 8.75, la afinidad de H_3BO_3 por la superficie de Fe_3O_4 es máxima (ver Fig. 4.15), y Γ_B aumenta con C_B más rápidamente que a cualquier otro valor de pH.

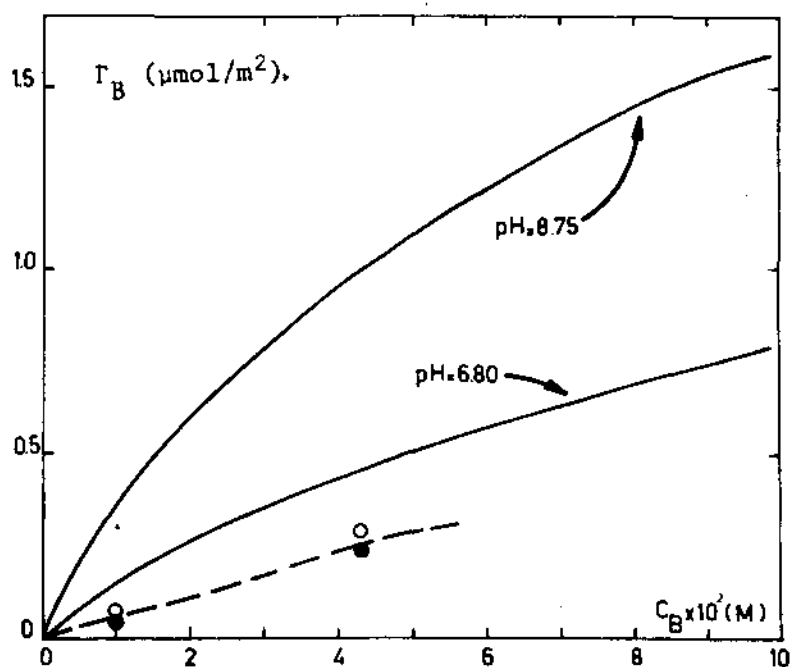


Fig. 4.14 Valor calculado del exceso superficial de boro en función de la concentración de H_3BO_3 en equilibrio con Fe_3O_4 ; $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$; los puntos corresponden a los valores de Γ_B que resultan de $(\Delta\sigma_0/F)_{\text{pH}=6.8}$: (●) experimentales; (O) teóricos.

La dependencia con el pH de la adsorción de H_3BO_3 sobre Fe_3O_4 para $C_B = 10^{-3}$ M se muestra en la Fig. 4.15. Nótese que los valores calculados son menores que el límite de detección de la adsorción de B ($0.12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). La Fig. 4.15 muestra que, a valores bajos de pH, Γ_B es prácticamente constante. Luego, Γ_B aumenta como consecuencia de la variación del equilibrio superficial 4.46 con el pH, y alcanza un valor máximo a valores de pH próximos a pK_a . Cuando el pH es mayor que 8.75, Γ_B disminuye debido al aumento del valor absoluto del potencial superficial, ψ_o , que se opone a la adsorción (Ec. 4.58).

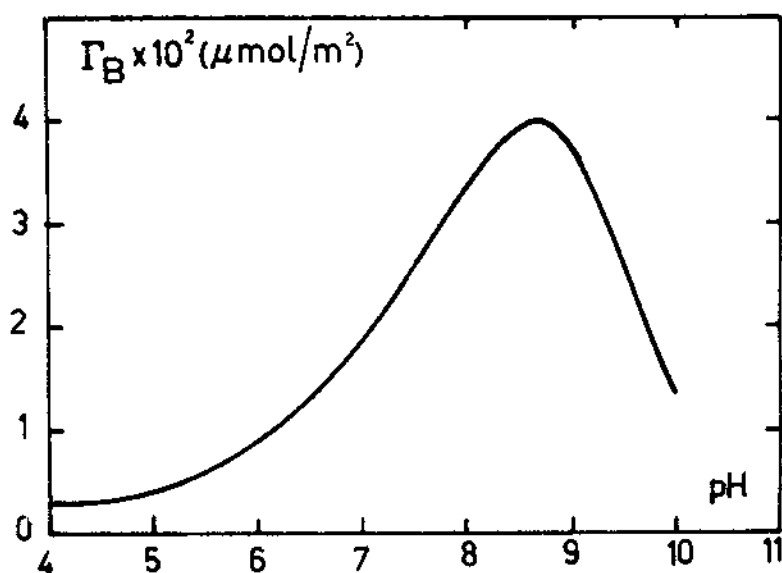


Fig. 4.15 Valor calculado del exceso superficial de boro en función de pH; $C_B = 10^{-3}$ M; $I = 0.1$ M; $t = 30^\circ\text{C}$.

Debe destacarse que el máximo que presenta la curva mostrada en la Fig. 4.15, y su posición en la escala de pH, es una característica de la adsorción de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución (Hingston et al, 1967, 1968, 1972).

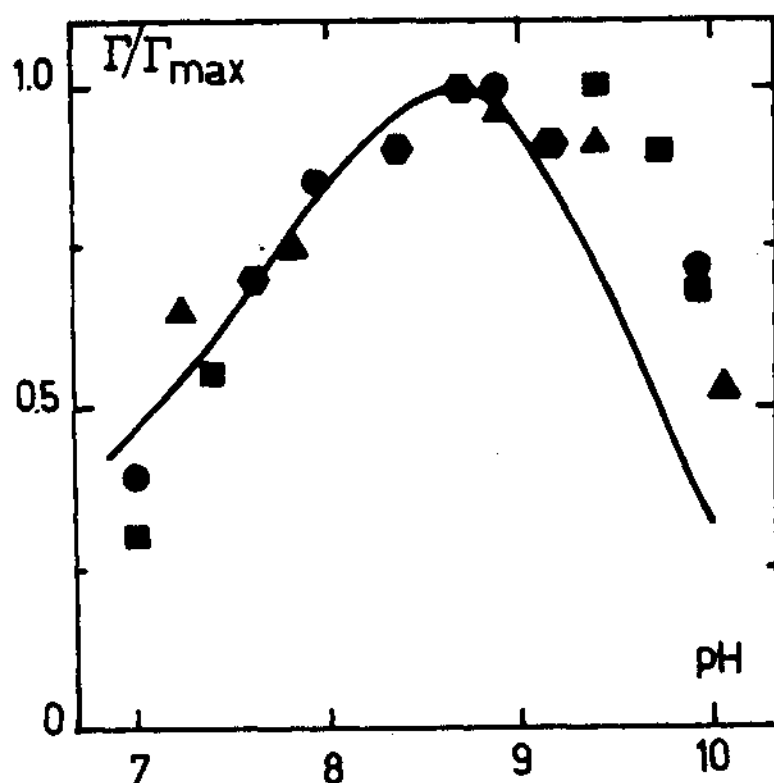


Fig. 4.16 Valor calculado del exceso superficial normalizado de boro en función de pH; $C_B = 10^{-3}$ M; $I = 0.1$ M; $t = 30^\circ\text{C}$; puntos: valores experimentales para (●) kaolín (Sims y Bingham, 1967); (■) montmorillonita (Keren et al, 1981); (▲) alúmina; (◆) bauxita (Choi y Chen, 1979).

Debido a la diferente afinidad de H_3BO_3 por las distintas superficies, una comparación directa con los resultados publicados para otros sistemas no es posible. Esta complicación puede eliminarse si los datos son normalizados respecto del valor máximo de Γ_B . La Fig. 4.16 compara los valores de $\Gamma/\Gamma_{\text{max}}$, calculados para el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$, con datos para otros sistemas. Como se observa, la concordancia en la rama ácida es excelente. La dispersión de los valores de pH que corresponden a $\Gamma = \Gamma_{\text{max}}$ debe resultar de los cambios de K_B^{int} para las distintas superficies.

La Fig. 4.16 demuestra la aplicabilidad del modelo propuesto para describir la adsorción en los sistemas óxido/ H_3BO_3 .

Por último, es interesante determinar cuán efectivos son los modelos de intercambio de ligandos y de formación de pares iónicos superficiales (Sec. 4.1.3.5) para describir la adsorción en el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$, KNO_3 . La Fig 4.17 muestra los valores de Γ_B calculados según estos modelos en función de pH para $C_B = 10^{-3}$ M y $I = 0.1$ M, y los compara con los presentados en la Fig. 4.15.

La Fig. 4.17 indica que el modelo propuesto por Stumm y colaboradores predice curvas $\Gamma_B = f(\text{pH})$ muy similares a las que se obtienen a partir de la resolución del sistema de ecuaciones presentado en esta sección. Pero debe

remarcarse que el modelo de intercambio de ligandos (de la capa difusa) predice valores del potencial Zeta muy elevados. Para $\text{pH} \sim 8$, este modelo predice valores del potencial en el plano de Gouy-Chapman superiores a 100 mV; teniendo en cuenta que σ_d disminuye con el aumento de la fuerza iónica (Fig. 3.28), compárese con los resultados presentados en la Tabla 3.7

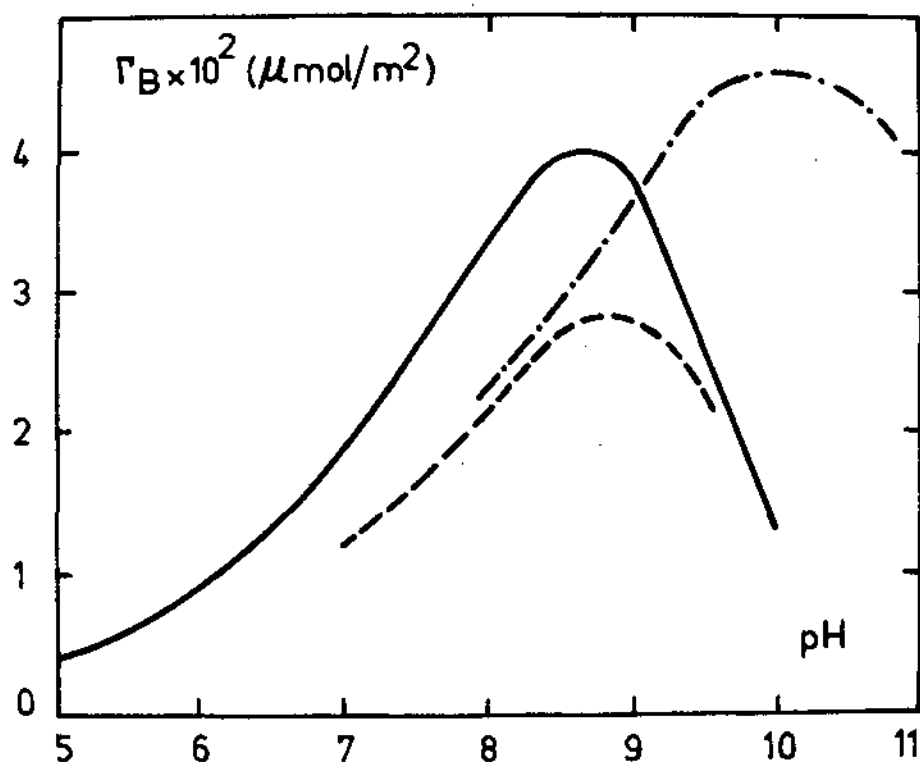


Fig. 4.17 Valor calculado del exceso superficial de boro en función de pH: (—) presente modelo; (---) modelo de intercambio de ligandos; (-·-) modelo de formación de pares iónicos superficiales (Ec. 4.44); $K^{\text{int}} = 3.5 \times 10^6 \text{ M}^{-2}$; $C_B = 10^{-3} \text{ M}$; $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

Cuando la interacción entre el ácido bórico y la superficie se representa a través del equilibrio 4.44, el modelo de formación de pares iónicos superficiales falla al intentar reproducir las curvas $\Gamma_B = f(\text{pH})$ (cf. Figs. 4.16 y 4.17). Puede argumentarse que 3.5×10^6 ($=K_B^{\text{int}}$) no es el valor de la constante del equilibrio 4.44, pero cambios de este valor en ± 2 ordenes de magnitud no producen mejoras. Debe mencionarse que la Ec. 4.45 es inconsistente con el formulismo empleado por el modelo.

4.4.3 LA ADSORCION DE IONES FOSFATO

Los resultados presentados en en este trabajo son los primeros datos de adsorción de iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre la superficie de partículas de Fe_3O_4 en suspensión acuosa. Los resultados son similares a los publicados para otros sistemas óxido/solución de iones fosfato. Sin embargo, el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$, KNO_3 presenta una singularidad: las partículas de Fe_3O_4 se disuelven en soluciones de fosfato de $\text{pH} \leq 4$ (Fig. 4.5). La disolución será discutida por separado (Sec. 4.4.4).

La superficie de Fe_3O_4 adsorbe $\sim 20\%$ más P que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Breeuwsma y Lyklema, 1973), pero $\sim 15\%$ menos que $\alpha\text{-FeOOH}$ (Sigg y Stumm, 1981). La adsorción de iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 es algo mayor que sobre otros óxidos (Mujalidi et al, 1966a; Hingston et al, 1972; Huang, 1975); las di-

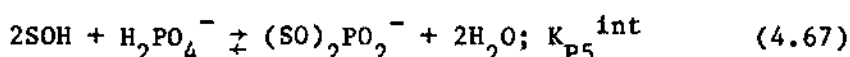
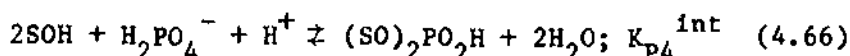
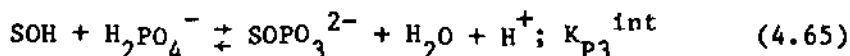
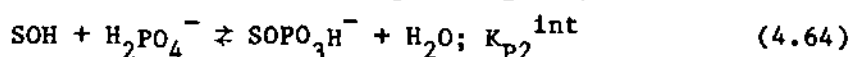
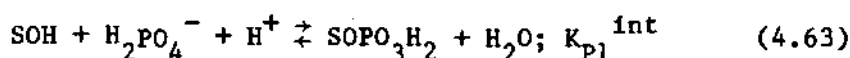
ferencias son poco importantes, y son similares a las observadas para un mismo sistema (cf. Bowden et al, 1973; Sigg y Stumm, 1981).

La afinidad de la superficie de Fe_3O_4 por $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ disminuye con el aumento del valor de pH (Fig. 4.4) y cambia a valores de pH algo menores que pK_{a2} , =7.21 (Fig. 4.3). Estos cambios, que generalmente se observan alrededor de pH 7, se manifiestan como máximos bien definidos para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Breeuwsma y Lyklema, 1973) o como una marcada disminución de, $\partial\Gamma_p/\partial\text{pH}$ para $\alpha\text{-FeOOH}$ (Bowden et al, 1973), $\alpha\text{-AlOOH}$ (Hingston et al, 1972) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Huang, 1975). En otros casos, $\alpha\text{-FeOOH}$ (Sigg y Stumm, 1981), éstos no han sido observados; la densidad de adsorción disminuye monotonamente con el aumento de pH. Los diferentes comportamientos de $\partial\Gamma_p/\partial\text{pH}$ en los entornos de pK_{a2} , y de pK_{a3} (Hingston et al, 1972; Breeuwsma y Lyklema, 1973; Bowden et al, 1973), parecen ser una consecuencia de las distintas condiciones experimentales cubiertas en cada caso, más que una característica distintiva de los sistemas; cuando la fracción de superficie cubierta es mucho menor que 1, a bajas concentraciones de P en equilibrio, las variaciones de $\partial\Gamma_p/\partial\text{pH}$ tienden a desaparecer.

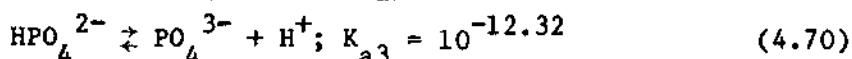
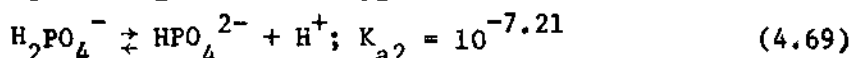
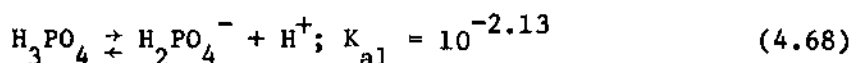
Los cambios que presentan las isotermas de adsorción en las proximidades de cada pK_a fueron racionalizados de diferentes maneras. Hingston et al (1972) sugirieron que

la energía de adsorción es mínima cuando el anión y su ácido conjugado están presentes en la solución. Bowden et al (1973) y Huang (1975) interpretaron que, como consecuencia de la dependencia del potencial superficial y de la carga por ion con el pH, las variaciones de $\partial \Gamma_p / \partial \text{pH}$ son el resultado de los cambios de la contribución electrostática al valor de ΔG_{ads} . La explicación más satisfactoria la ofrecen los modelos de coordinación superficial.

La interacción entre un óxido metálico en suspensión y aniones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ debe representarse a través de los siguientes equilibrios superficiales:



que deben ser adecuadamente combinados con los equilibrios protolíticos,

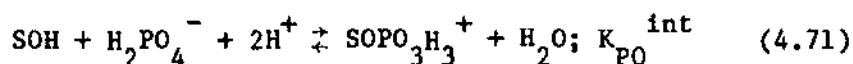


Las especies superficiales "fosfatadas" indicadas en las Ecs. 4.63-4.67 son entidades del plano superficial (ψ_o, σ_o); los iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ están coordinados a los cen-

tros metálicos de la superficie a través de enlaces covalentes S-O-P (Atkinson et al, 1974; Parfitt et al, 1975, 1977b; Parfitt y Russell, 1977; Parfitt y Smart, 1978; Harrison y Berkheiser, 1982). La formación de estas especies superficiales fue propuesta por Stumm et al (1980) y Hohl et al (1980), y los valores de las constantes para el caso de α -FeOOH fueron publicados por Sigg y Stumm (1981).

Breeuwsma y Lyklema (1973), y Anderson y Malotky (1979) propusieron que la adsorción de iones $H_nPO_4^{n-3}$ en la interfaz óxido/solución da sólo lugar a la formación de especies "monodentadas"; donde cada ion fosfato está coordinado a un sólo centro metálico de la superficie. Sin embargo, mediciones de intercambio de tritio, 3H , durante la adsorción de fosfato (Atkinson et al, 1972; Kyle et al, 1975), y la información espectroscópica (Atkinson et al, 1974; Parfitt et al, 1975, 1977b; Parfitt y Russell, 1977; Harrison y Berkheiser, 1982) sugieren la existencia de especies "bidentadas".

El equilibrio,



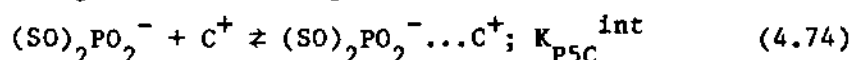
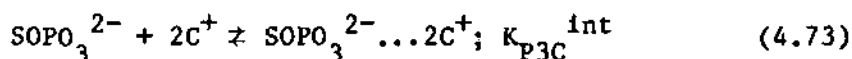
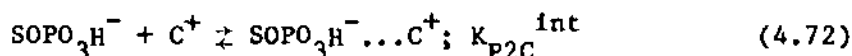
propuesto por Anderson y Malotky (1979), puede incluirse en el conjunto de equilibrios superficiales 4.63-4.67. Sin embargo, es muy poco probable que la especie superficial $SOPO_3H_3^+$ pueda existir. El fenómeno de complejación

superficial es análogo al de complejación en solución, y es bien conocido que la protonación del ligando disminuye su capacidad para coordinarse; a valores de pH muy bajos se establece una competencia, entre los sitios SOH y los aniones, por protones que resulta en una disminución de la adsorción.

La formación de especies superficiales con carga negativa explica los cambios de las propiedades electrocinéticas de las partículas de Fe_3O_4 en presencia de iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$; el punto isoeléctrico se desplaza hacia menores valores de pH (Fig. 4.7) y la carga ($\sigma_o + \sigma_\beta$) de las partículas se hace más negativa con el aumento de Γ_p (cf. Figs. 4.4 y 4.7). Cambios similares fueron observados para los casos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Breeuwsma y Lyklema, 1973) y $\alpha\text{-FeOOH}$ (Stumm et al, 1980).

La Fig. 4.7 indica que la carga en el plano de Gouy-Chapman es bastante baja, sugiriendo que sólo una pequeña fracción del fósforo adsorbido está como grupos superficiales cargados. Pero esta situación parece ser muy poco probable; véase la Fig. 8a de Sigg y Stumm (1981). Así, al igual que en el caso de la adsorción de H_3BO_3 , la carga debida a los complejos superficiales SOPo_3H^- , SOPo_3^{2-} y $(\text{SO})_2\text{PO}_2^-$ debe estar parcialmente balanceada por la co-adsorción de contraiones en el plano de Stern. Los equilibrios superficiales 4.63-4.67 deben ser combinados con

las siguientes reacciones de formación de pares iónicos superficiales:



Las constantes de los equilibrios superficiales 4.72 y 4.74 deben ser iguales a $K_{\text{C}}^{\text{int}}$, $\approx 10^{1.93}$, no así la constante $K_{\text{P3C}}^{\text{int}}$; más aún, no es obvio cuál debe ser el coeficiente de C^+ en la Ec. 4.73, que debe variar entre 1 y 2.

La concentración superficial, en número por unidad de área, de cada especie está dada por:

$$(\text{SOPO}_3\text{H}_2) = K_{\text{P1}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH}) a_{\text{H}^+} \xi \quad (4.75)$$

$$(\text{SOPO}_3\text{H}^-) = K_{\text{P2}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH}) \xi \exp(e\psi_0/kT) \quad (4.76)$$

$$(\text{SOPO}_3^{2-}) = K_{\text{P3}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH}) (a_{\text{H}^+})^{-1} \xi \exp(2e\psi_0/kT) \quad (4.77)$$

$$((\text{SO})_2\text{PO}_2\text{H}) = K_{\text{P4}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH})^2 a_{\text{H}^+} \xi \quad (4.78)$$

$$((\text{SO})_2\text{PO}_2^-) = K_{\text{P5}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH})^2 \xi \exp(e\psi_0/kT) \quad (4.79)$$

$$(\text{SOPO}_3\text{H}^- \dots \text{C}^+) = K_{\text{P2C}}^{\text{int}} K_{\text{P2}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH}) a_{\text{C}^+} \xi \exp[(e\psi_0 - e\psi_{\beta})/kT] \quad (4.80)$$

$$(\text{SOPO}_3^{2-} \dots 2\text{C}^+) = K_{\text{P3C}}^{\text{int}} K_{\text{P3}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH}) \xi (a_{\text{H}^+})^{-1} (a_{\text{C}^+})^2 \exp[2(e\psi_0 - e\psi_{\beta})/kT] \quad (4.81)$$

$$((\text{SO})_2\text{PO}_2^- \dots \text{C}^+) = K_{\text{P5C}}^{\text{int}} K_{\text{P5}}^{\text{int}} C_{\text{P}} (\text{SOH})^2 a_{\text{C}^+} \xi \exp[(e\psi_0 - e\psi_{\beta})/kT] \quad (4.82)$$

C_p es la concentración total de fósforo en equilibrio, y ξ es,

$$\xi = [1 + a_H + (K_{a1})^{-1} + K_{a2}(a_H)^{-1} + K_{a2}K_{a3}(a_H)^{-2}]^{-1} \quad (4.83)$$

El exceso superficial de fósforo, Γ_p , es la suma:

$$\begin{aligned} \Gamma_p = Na^{-1} \{ & (SOPO_3H_2) + (SOPO_3H^-) + (SOPO_3^{2-}) + \\ & + ((SO)_2PO_2H) + ((SO)_2PO_2^-) + \\ & + (SOPO_3H^- \dots C^+) + (SOPO_3^{2-} \dots 2C^+) + \\ & + ((SO)_2PO_2^- \dots C^+) \} \end{aligned} \quad (4.84)$$

En la Fig. 4.18 se muestra la variación del logaritmo de los términos $\xi \cdot a_H^+$, ξ y ξ/a_H^+ en función del pH. Estos son los valores de los cocientes,

$$\begin{aligned} \xi \cdot a_H^+ &= (SOPO_3H_2)/K_{P1}^{int} \\ &= ((SO)_2PO_2H)/K_{P4}^{int} \\ \xi &= (SOPO_3H^-)/K_{P2}^{int} \\ &= ((SO)_2PO_2^-)/K_{P5}^{int} \\ &= (SOPO_3H^- \dots C^+)/K_{P2}^{int} K_{P2C}^{int} \\ &= ((SO)_2PO_2^- \dots C^+)/K_{P5}^{int} K_{P5C}^{int} \\ \xi/a_H^+ &= (SOPO_3^{2-})/K_{P3}^{int} \\ &= (SOPO_3^{2-} \dots 2C^+)/K_{P3}^{int} K_{P3C}^{int} \end{aligned}$$

cuando las concentraciones de equilibrio de fosfato y de electrolito indiferente son constantes, la fracción de superficie cubierta es mucho menor que uno (el número de sitios SOH por unidad de área es constante) y en las Ecs. 4.75-4.82 se desprecia la contribución debida al poten-

cial electrostático. La posición de las curvas mostradas en la Fig. 4.18 fue elegida arbitrariamente. Esta figura indica que los máximos o cambios de pendiente que presentan las isothermas de adsorción pueden ser explicados a través de la variación con el pH de los equilibrios superficiales 4.63-4.67 y 4.72-4.74.

Si los cambios del potencial superficial, ψ_o , con el pH son tenidos en cuenta, los valores de $(\text{SOPO}_3^-)/K_{P2}^{\text{int}}$

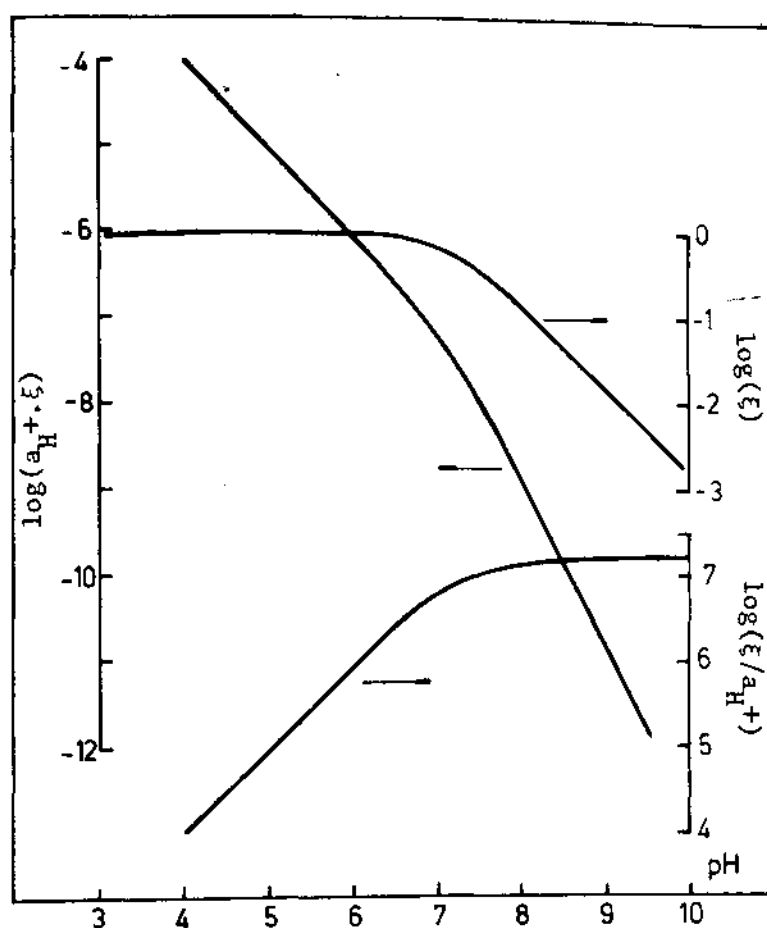


Fig. 4.18 Dependencia de $\log(a_H + \xi)$, $\log(\xi)$ y $\log(\xi/a_H +)$ con el valor de pH.

y $((\text{SO})_2\text{PO}_2^-)/K_{\text{P5}}^{\text{int}}$, y de $(\text{SOPO}_3^{2-})/K_{\text{P3}}^{\text{int}}$ serán, respectivamente, mayores que ξ y ξ/a_{H^+} cuando el valor de pH sea menor que el punto de carga cero (o isoelectrico). En la región de potenciales negativos, estas relaciones disminuirán (con el aumento de pH) más rápidamente que los términos ξ y ξ/a_{H^+} . La variación con el pH de las relaciones, concentración superficial (de pares iónicos) a constante de equilibrio, será bastante parecida a la indicada por las curvas $\xi = f(\text{pH})$ y $\xi/a_{\text{H}^+} = f(\text{pH})$; los cambios de $\exp(e\psi_0/kT)$, son compensados, aunque sólo parcialmente, por los cambios de $\exp(-e\psi_\beta/kT)$ (cf. Fig. 3.28).

Obviamente, la disminución de (SOH) hará que los valores de las relaciones, concentración superficial a constante de equilibrio, sean menores que los términos $\xi \cdot a_{\text{H}^+}$, ξ y ξ/a_{H^+} .

Las Ecs. 4.72-4.74 y 4.80-4.82 predicen que el aumento de la concentración del electrolito indiferente debe producir un aumento de la densidad de adsorción, Γ_p . Esta predicción concuerda con los resultados publicados para los sistemas $\alpha\text{-FeOOH}/\text{SeO}_4^{2-}$, NaCl (Hingston et al, 1968) y $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$, KCl (Ryden et al, 1977), pero se contrapone con los de Mac Naughton (1975; citado por Davis y Leckie, 1980) para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CrO}_4^{2-}$, KNO_3 .

El conjunto de Ecs. 4.63-4.67 y 4.72-4.74 indica que la relación de protones consumidos a fósforo adsorbido,

R , depende del estado de carga de las especies fósforo en la solución y en la superficie. Si éste no varía durante la adsorción (Ecs. 4.64 y 4.67 y su combinación con las Ecs. 4.72 y 4.74), R será igual a cero. Si la carga de las especies fósforo disminuye (en valor absoluto), por cada mol de fósforo adsorbido se consumirá un mol de protones (Ecs. 4.63 y 4.66). Si la carga aumenta (Ec. 4.65 y su combinación con la Ec. 4.73), por cada mol de fósforo adsorbido debe liberarse un mol de protones.

La relación global de protones consumidos a fósforo adsorbido, $\bar{R}$, es una función de pH, y su valor debe aumentar cuando lo hace la carga por anión; Breeuwsma y Lyklema (1973) encontraron que, para el caso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el valor de $\bar{R}$ varía entre 0 y 1 cuando el pH aumenta de 4.5 a 9.5.

Obviamente, los protones puestos en juego durante la adsorción de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 serán detectados en los experimentos de titulaciones potenciométricas ácido-base (Fig. 4.10). A medida que Γ_P disminuye (cuando el pH aumenta; Fig. 4.3) el número de protones consumidos durante la adsorción disminuye, y consecuentemente el valor de σ_o^{ap} , $=F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-})$, disminuye con el aumento de pH (Fig. 4.10). Cuando los iones HPO_4^{2-} comienzan a adsorberse (cf. Fig. 4.19), $\bar{R}$ debe aumentar, y pese a que el exceso superficial de P disminuye levemente (Fig. 4.3), la dife-

rencia ($\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}$) aumenta hasta alcanzar un valor máximo a pH 7.4 (Fig. 4.10). El posterior aumento de pH origina una disminución de la adsorción y σ_o^{ap} disminuye.

Aunque las curvas σ_o^{ap} vs. pH incluyen a los H^+ y OH^- puestos en juego en los equilibrios hidrolíticos (fuertemente afectados por los cambios del potencial superficial) que involucran a los sitios SOH que no reaccionan con $H_nPO_4^{n-3}$, debe esperarse que la aparición del máximo en las curvas σ_o^{ap} vs. pH esté solamente relacionada con los cambios de $\bar{R}$ y Γ_p .

A menores concentraciones de P, el máximo desaparece;

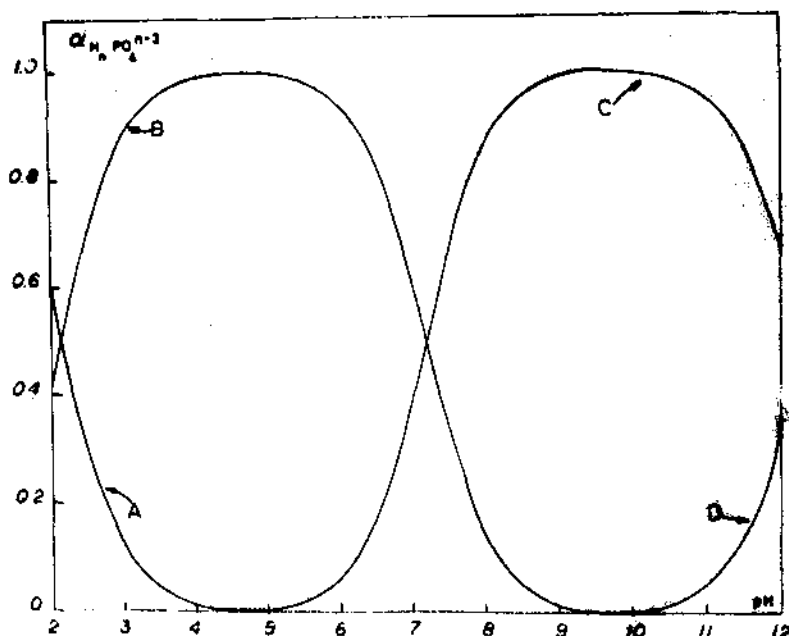


Fig. 4.19 Distribución de especies $H_nPO_4^{n-3}$ en función de pH: (A) $n = 3$; (B) $n = 2$; (C) $n = 1$; (D) $n = 0$.

aunque se observan cambios de $\partial \sigma_o^{ap} / \partial \text{pH}$ en el intervalo 6.5-7.0 (Fig.4.10). Esto debe resultar de la disminución de Γ_p (cf. Fig. 4.4) que hace que los cambios en Γ_H^+ asociados pierdan importancia relativa frente a los cambios en Γ_H^+ producidos por los cambios de pH (formación de sitios SOH_2^+ y SO^-).

Transformar los datos obtenidos a través de titulaciones potenciométricas en valores de densidad de carga superficial es mucho más complejo que en el caso anterior; esto requiere del conocimiento a priori de la distribución de especies superficiales.

El modelo de adsorción química propuesto para describir la adsorción en el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$ (Sec. 4.4.2) es enteramente general, y explica, al menos cualitativamente, la adsorción de aniones fosfato en la interfaz Fe_3O_4 /solución. Para modelar la adsorción de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 es necesario calcular los valores de las constantes de los equilibrios superficiales involucrados. Dado el gran número de equilibrios, su cálculo se convierte en un ejercicio de ajuste de curvas.

Antes de concluir esta sección, debe mencionarse que Davis y Leckie (1980) sugirieron que un anión adsorbido puede ocupar más de un sitio superficial SOH , aún cuando forme especies superficiales monodentadas. Así, interpretaron que, aunque el anión se coordine a un sólo sitio,

la adsorción máxima, en monocapa, está limitada por el valor de N_g/N ; donde N es el número de sitios SOH cubierto por anión. Cálculos estructurales del ion fosfato adsorbido indican que el área ocupada por cada ion es $\sim 0.24 \text{ nm}^2$; en este caso, cada ion debe ocupar ~ 1.4 sitios ($N_g = 6 \text{ sitios/nm}^2$).

4.4.4 DISOLUCION EN EL SISTEMA MAGNETITA/FOSFATO

La disolución de óxidos de hierro con agentes complejantes fue estudiada por varios autores (Baumgartner et al, 1983; Blesa y Maroto, 1982; Blesa et al, 1984a; Buxton et al, 1982; Chang y Matijevic, 1982, 1983; Regazzoni y Matijevic, 1984; Rubio y Matijevic, 1979; Segal y Sellers, 1980, 1982). La disolución depende de la naturaleza y concentración del agente complejante, del pH, de las condiciones redox del sistema y de la temperatura.

En general, existen marcadas diferencias entre la disolución de Fe_3O_4 y la disolución de óxidos férricos. A 25°C , la disolución de Fe_3O_4 con EDTA disminuye al aumentar el pH (Blesa et al, 1984a; Chang y Matijevic, 1982), por el contrario, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Chang y Matijevic, 1983), $\beta\text{-FeOOH}$ (Rubio y Matijevic, 1979) y $\alpha\text{-FeOOH}$ (Rueda et al, 1984) sólo se disuelven en las proximidades de pH 10-11; cuando la temperatura aumenta, la dependencia con el pH

de la disolución de óxidos y oxohidróxidos férricos con EDTA se asemeja a la de Fe_3O_4 . Cuando estos sólidos son suspendidos en soluciones de fosfato de pH 4, las partículas de Fe_3O_4 se disuelven (Fig. 4.5), mientras que la interacción entre H_2PO_4^- y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$ sólo se limita a la adsorción (Breeuwsma y Lyklema, 1973; Bowden et al, 1973; Sigg y Stumm, 1981). La diferente reactividad frente a los agentes complejantes debe ser atribuida a la mayor labilidad de los iones Fe(II) que ocupan los huecos tetraédricos de la estructura de espinela invertida de Fe_3O_4 .

La disolución de óxidos metálicos suspendidos en soluciones de agentes complejantes ha sido explicada a través de un mecanismo de adsorción y disolución; la etapa de adsorción debe ser un proceso químico. La adsorción de aniones de ácidos policarboxílicos ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NTA, EDTA, etc.) da lugar a la formación de uniones químicas entre los iones metálicos de la superficie y los grupos carboxilato. Estas debilitan las uniones -O-Fe hacia el interior del sólido, favoreciendo la disolución del óxido; obviamente, la participación de protones es esencial. Este mecanismo explica la dependencia de la disolución con la concentración del agente complejante y con el pH, variables que controlan la magnitud de la adsorción.

La variación con el pH de la disolución de $\beta\text{-FeOOH}$ y

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en soluciones de EDTA parece contradecir este mecanismo. Así, se interpretó que la adsorción previene la disolución (Rubio y Matijevic, 1979; Chang y Matijevic, 1983). Sin embargo, la baja solubilidad de estos óxidos en soluciones ácidas de EDTA es una consecuencia de las limitaciones cinéticas del agente disolvente (Rueda et al, 1984).

A diferencia de lo que ocurre en los sistemas óxidos de hierro/ácidos policarboxílicos, la Fig. 4.5 muestra claramente que la disolución, de Fe_3O_4 en soluciones de KH_2PO_4 de pH 4, disminuye cuando el grado de cubrimiento aumenta (cf. Fig. 4.4). Ciertamente, este comportamiento no puede ser atribuido a una deficiencia cinética de los iones H_2PO_4^- para disolver Fe_3O_4 . Si bien los datos experimentales (Fig. 4.5) no son suficientes para demostrar un mecanismo de disolución en particular, éstos ponen de manifiesto cómo la naturaleza del agente complejante afecta la disolución. El EDTA sólo forma especies solubles Fe-EDTA, por lo tanto, el pasaje a la solución de los complejos formados en la superficie del óxido estará facilitado por el aumento de la concentración del agente complejante. Por el contrario, los iones fosfato reaccionan con los iones Fe y forman fases sólidas. Así, a medida que la concentración de H_2PO_4^- aumenta, disminuye la posibilidad de que los complejos superficiales Fe-fosfato

pasen a la solución. A bajas concentraciones de fósforo (bajos valores de Γ_p), la "solubilidad" de los complejos superficiales debe aumentar.

4.4.5 LA ADSORCION DE COBALTO (II)

La adsorción de Co(II) sobre partículas de Fe_3O_4 en suspensión fue parcialmente estudiada por Tewari et al (1973). En otros trabajos publicados por Tewari (Tewari et al, 1972; Tewari y Lee, 1975), se hace referencia a la adsorción en el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co(II)}$, pero los resultados no fueron explícitamente presentados.

Una vez finalizada esta parte del presente estudio (Blesa et al, 1982), Tamura et al (1983) publicaron datos de densidad de adsorción de Co(II) sobre Fe_3O_4 . Sus resultados reafirman la observación experimental presentada en este trabajo (Sec. 4.3.1); debe destacarse que éstos deben ser comparados cuando son presentados como Γ_{Co} en función de la concentración de Co(II) en equilibrio a pH constante (Fig. 4.2).

Los resultados experimentales demuestran que la adsorción de Co(II) sobre partículas de Fe_3O_4 en suspensión es fuertemente dependiente del pH (Fig. 4.1), genera carga superficial, $\sigma_o + \sigma_\beta$, positiva (Fig. 4.6) y simultáneamente libera H^+ (Fig. 4.9).

En principio, estos resultados pueden ser explicados

a través de cualquiera de los modelos de coordinación superficial (Sec. 4.1.3.5). La interacción entre los sitios superficiales y Co^{2+} (la especie predominante en la solución cuando la adsorción ocurre; cf. Figs. 4.1 y 4.20) debe escribirse como una reacción de formación de complejos superficiales de esfera interna (McBride, 1978).

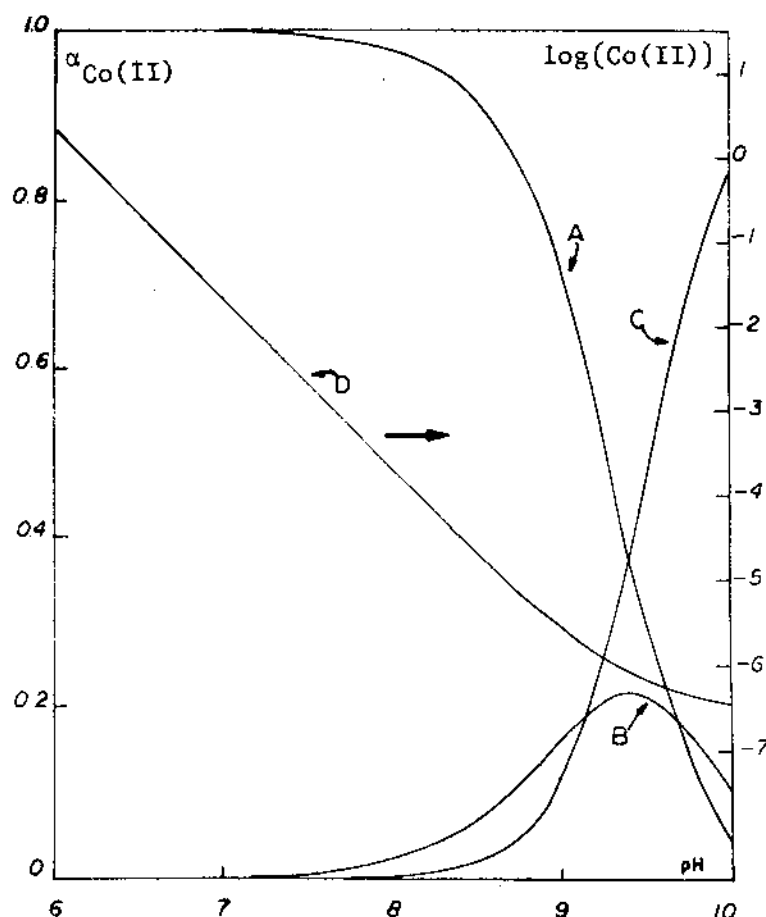
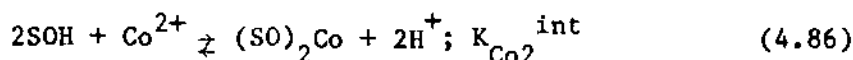
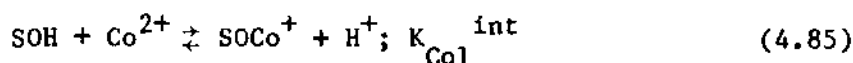


Fig. 4.20 Distribución de especies Co(II) en función de pH: (A) Co^{2+} ; (B) CoOH^+ ; (C) Co(OH)_2^0 ; $[\text{Co(II)}] = 10^{-5} \text{ M}$; y solubilidad de Co(OH)_2 (D); $I = 0.1 \text{ M}$; $t = 25^\circ\text{C}$.



con,

$$K_{\text{Co1}}^{\text{int}} = (\text{SOCo}^+) a_{\text{H}^+}^{-1} (\text{SOH})^{-1} (a_{\text{Co}^{2+}})^{-1} \exp(e\psi_0/kT) \quad (4.87)$$

$$K_{\text{Co2}}^{\text{int}} = ((\text{SO})_2\text{Co}) (a_{\text{H}^+})^{-2} (\text{SOH})^{-1} (a_{\text{Co}^{2+}})^{-1} \quad (4.88)$$

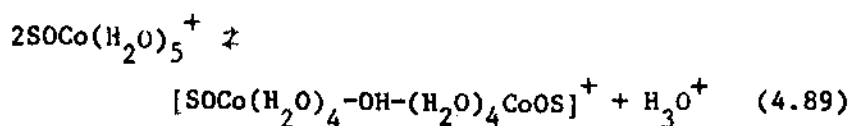
Al igual que el modelo de formación de pares iónicos superficiales, el modelo de intercambio de ligandos reproduce muy bien las curvas $\Gamma = f(\text{pH}, C_{\text{eq}})$ cuando la fracción de superficie, cubierta es mucho menor que uno (cf. Hohl y Stumm, 1976; Schindler et al, 1976a, 1976b; Davis y Leckie, 1979), pero falla cuando el grado de cubrimiento es próximo a uno (Davis y Leckie, 1978a; Benjamín y Leckie, 1980; Tamura et al, 1983). La falla surge porque estos modelos postulan que la adsorción de cationes hidrolizables está limitada por la formación de una monocapa (Ecs. 4.24 y 4.35).

Si el ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ se adsorbe reteniendo parte de su esfera de hidratación (Murray et al, 1968; James y Healy, 1972a), como $\text{SOCo}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ o $(\text{SO})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$, el área ocupada por ion es $(r_{\text{Co}^{2+}} + 2r_w)^2$, y la densidad de adsorción cuando $\theta = 1$ es $\sim 4.12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. La Fig. 4.2 muestra claramente que la adsorción va más allá de la monocapa.

Este hecho, característico de la adsorción de catio-

nes hidrolizables (James y Healy, 1972a; Tewari et al, 1972; Tewari y Lee, 1975; Murray, 1975a, 1975b), fue interpretado como el resultado de la precipitación del hidróxido del cation sobre la superficie del óxido y llamado precipitación superficial (Tewari y Lee, 1975; James y Healy, 1972b). Sin embargo, para que la precipitación superficial ocurra, la solución debe estar sobresaturada respecto del hidróxido. Si bien la presencia de la superficie puede facilitar la precipitación (nucleación heterogénea), el efecto es cinético.

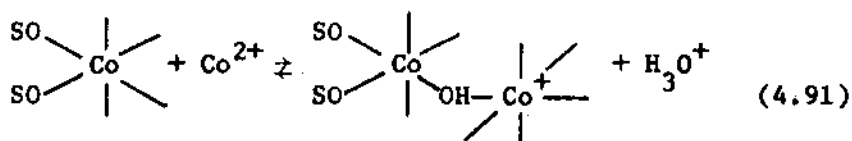
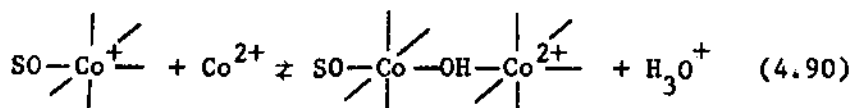
Debe destacarse que la presencia de la superficie puede inducir la hidrólisis de los iones adsorbidos. Los resultados de espectroscopía XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X) (Tewari y McIntyre, 1976; Tewari y Lee; 1975; Schenck et al, 1983), sugieren que el Co(II) adsorbido se encuentra como $\text{Co}(\text{OH})_2$. La hidrólisis de los cationes adsorbidos puede dar lugar a reacciones superficiales del tipo,



que implican una disminución del área cubierta y, además, una disminución de la carga superficial. Estos procesos deben ocurrir bajo condiciones muy próximas a la saturación de la solución.

En las condiciones que se realizaron los experimentos

(Fig. 4.2), la solución está lejos de la saturación (Fig. 4.20). Así, la adsorción más allá de $\Gamma_{\text{Co}} 4.12 \mu\text{mol/m}^2$ debe interpretarse como una adsorción en multicapas y representarse a través de los equilibrios:



En las Ecs. 4.90 y 4.91 las moléculas de agua coordinadas al Co(II) fueron omitidas por claridad. Otras configuraciones y especies superficiales del tipo SOCo_n (con n , probablemente, no mayor que 3) también pueden ser postuladas.

Los equilibrios presentados en esta sección, que deben ser combinados con las ecuaciones que representan la formación de pares iónicos superficiales, permiten describir cualitativamente la adsorción en el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co(II)}$, KNO_3 .

Es aquí interesante analizar la curva movilidad electroforética vs. pH (Fig. 4.6) que corresponde a $[\text{Co(II)}]_{\text{eq}} = 10^{-3}$ M. A bajos valores de pH, ~ 4 , la adsorción de Co(II) es indetectable (Fig. 4.1), y la movilidad de las partículas suspendidas en $\text{Co(NO}_3)_2$ práctica-

mente coincide con la movilidad de las partículas suspendidas en KNO_3 . Cuando el pH aumenta, la carga neta ($\sigma_0 + \sigma_\beta$) de la superficie debe disminuir, pero la adsorción de Co, que aumenta con el pH y confiere carga positiva, comienza a ser importante y neutraliza la disminución de la carga debida a los sitios SOH_2^+ y SO^- (Ec. 4.85). Si se acepta que una monocapa puede acomodar 4.12×10^{-6} moles de Co(II) por metro cuadrado, a pH 7, el 93% de la superficie de las partículas de Fe_3O_4 está cubierta por iones Co(II) (Fig. 4.2). El aumento de pH produce un incremento de la adsorción, que ahora excede la monocapa, y la carga de las partículas debe aumentar (Ecs. 4.90 y 4.91). La carga continúa aumentando hasta alcanzar un valor máximo en las proximidades del valor de pH de precipitación de Co(OH)_2 . En este entorno de pH, las especies Co(II) adsorbidas deben hidrolizarse (Ec. 4.89) y la carga disminuye. Además, pasado el valor de pH de precipitación de Co(OH)_2 , las partículas deben quedar recubiertas por varias capas de Co(OH)_2 (nótese que las especies Co(II) adsorbidas deben actuar como núcleos de precipitación; ver Sec. 2.1.1), y la superficie se comporta como Co(OH)_2 ; la movilidad de las partículas tiende a intersectar el eje de pH a un valor muy próximo al punto isoeléctrico de Co(OH)_2 (Parks, 1965).

Por último, si se acepta que las únicas especies Co

superficiales son los complejos monodentados, la carga superficial debida a estos complejos debe ser, a pH 7 y $[\text{Co(II)}]_{\text{eq}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (cf. Fig. 4.2). La carga balanceada por la capa difusa, σ_d , es sólo $\sim 0.60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (cf. Fig. 4.6), y equivale a 1.5% de la carga debida a los sitios SOCo^+ . Como es improbable que sólo el 1.5% del Co(II) adsorbido se encuentre como complejos SOCo^+ , se justifica postular la existencia de pares iónicos superficiales.

4.5 CONCLUSIONES

La adsorción de H_3BO_3 , $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ y Co(II) sobre la superficie de Fe_3O_4 en suspensión acuosa es un proceso químico que se manifiesta de maneras diferentes. La afinidad de la superficie de Fe_3O_4 por H_3BO_3 es muy baja. La adsorción de H_3BO_3 , indetectable por mediciones directas, está acompañada por la coadsorción de iones OH^- y confiere carga negativa. La afinidad de la superficie de Fe_3O_4 por $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ y Co(II) es mucho mayor que por H_3BO_3 . La adsorción de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ en la interfaz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{solución}$, que produce una disminución de la carga superficial, es un proceso que consume H^+ . La adsorción de iones Co(II) libera H^+ y confiere carga positiva. La carga superficial desarrollada por la adsorción de H_3BO_3 , $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ y Co(II) está parcialmente balanceada por la coadsorción de con-

traiones en el plano de Stern.

La adsorción de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ y Co(II) es fuertemente dependiente del pH. La adsorción de Co(II) , muy baja a valores de pH menores que 6, aumenta bruscamente cuando el pH sobrepasa ese valor; si se dispone del área suficiente, todo el Co(II) de la solución puede ser secuestrado por el óxido a $\text{pH} \sim 8$. La adsorción de $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ disminuye con el aumento del pH, pero las isotermas presentan cambios de pendiente a valores próximos a pK_{a2} ($=7.21$). Cálculos modelísticos indican que la adsorción de H_3BO_3 es, también, fuertemente dependiente del pH; éstos muestran que la adsorción es máxima a $\text{pH} \sim \text{pK}_a$ ($=9.24$).

La presencia de la superficie puede inducir a la formación de especies superficiales polinucleares, probablemente, binucleares o trinucleares. Si el ion Co^{2+} se adsorbe reteniendo las moléculas de agua de su primera esfera de hidratación que no son reemplazadas por sitios SO^- , la adsorción de Co(II) supera la monocapa. La adsorción de iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$, que en solución no forman especies poliméricas, está limitada por la formación de una monocapa. La adsorción de H_3BO_3 , que tiene tan poca afinidad por la superficie de Fe_3O_4 , no supera la monocapa; en este caso, la distinción entre especies superficiales mononucleares y polinucleares carece de sentido.

El modelo propuesto en este trabajo explica satisfac-

toriamente el fenómeno de adsorción química en la interfaz óxido/solución. Al mismo tiempo, describe la distribución de carga y potencial a través de la interfaz. A diferencia de los modelos de coordinación superficial propuestos en la literatura, el presente modelo describe cuantitativamente el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$, KNO_3 . En los casos más complejos, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co(II)}$, este modelo encuentra las mismas dificultades (determinación experimental de las constantes de los equilibrios superficiales) que encuentran los modelos previos.

A valores de $\text{pH} \leq 4$, la adsorción de iones $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ sobre Fe_3O_4 está acompañada por la disolución del sólido, que disminuye con el aumento del exceso superficial de fósforo.

REFERENCIAS

- Abendroth, R.P. (1970), J. Colloid Interface Sci., 34,591
- Adamson, A.W. (1976), "Physical Chemistry of Surfaces"
3rd Ed., John Willey & Sons, New York.
- Ahmed, S.M. (1966), Can. J. Chem., 44,1663
- Ahmed, S.M. (1969), J. Phys. Chem., 73,3546
- Ahmed, S.M. y Maksimov, D. (1968), Can. J. Chem., 46,3841
- Ahmed, S.M. y Maksimov, D. (1969), J. Colloid Interface
Sci., 29,97
- Allen, G.C., Sellers, R.M. y Tucker, P.M. (1983), Phil.
Mag. B, 48,L5
- Alwitt, R.S. (1972), J. Colloid Interface Sci., 40,195
- Anderson, M.A. y Malotky, D.T. (1979), J. Colloid
Interface Sci., 72,413
- Arden, T.V. (1951), J. Chem. Soc., 350
- Ardizzone, S. y Formaro, L. (1983), Surface Tech., 19,283
- Ardizzone, S., Biagiotti, R. y Formaro, L. (1982a), J.
Electroanal. Chem., 135,167
- Ardizzone, S., Formaro, L. y Lyklema, J. (1982b), J.
Electroanal. Chem., 133,147
- Ardizzone, S., Biagiotti, R. y Formaro, L. (1983), J.
Electroanal. Chem., 147,301
- Ashida, M., Sasaki, M., Kan, H., Yasunaga, T., Hachiya,
K. y Inoue, T. (1978), J. Colloid Interface Sci.,

67,219

Astumian, R.D., Sasaki, M., Yasunaga, T. y Schelly, Z.A.

(1981), J. Phys. Chem., 85,3832

Atkinson, R.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1967), J.

Phys. Chem., 71,550

Atkinson, R.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1968), J.

inorg. nucl. Chem., 30,2371

Atkinson, R.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1972), J.

inorg. nucl. Chem., 34,2201

Atkinson, R.J., Parfitt, R.L. y Smart, R.St.C. (1974),

J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70,1472

Atkinson, R.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1977), Clays

Clay Miner., 25,49

Baes, C.F. y Mesmer, R.E. (1976), "The Hydrolysis of

Cations", John Willey & Sons, New York.

Balakrishnan, P.V. (1977), Can. J. Chem. Eng., 55,592

Balistrieri, L.S. y Murray, J.W. (1979), en "Chemical

Modeling in Aqueous Systems", Cap. 14, Jenné, E.A.,

Ed., ACS Symp. Ser., 93, American Chemical Society,

Washington D.C.

Balistrieri, L.S. y Murray, J.W. (1981), Amer. J. Sci.,

281,788

Balistrieri, L.S. y Murray, J.W. (1982a), Geochim.

Cosmochim. Acta, 46,1041

Balistrieri, L.S. y Murray, J.W. (1982b), Geochim.

- Cosmochim. Acta, 46,1253
- Balistrieri, L.S. y Murray, J.W. (1983), Geochim. Cosmochim. Acta, 47,1091
- Bates, R.G. (1964), "Determination of pH. Theory and Practice", John Willey & Sons, New York.
- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1982), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1649
- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G. (1983), Inorg. Chem., 22,2224
- Bell, A. y Matijevic, E. (1974), J. Phys Chem., 78,2621
- Bell, A. y Matijevic, E. (1975), J. inorg. nucl. Chem., 37,907
- Benjamin, M.M. y Leckie, J.O. (1980), en "Contaminants and Sediments", Vol. II, Cap. 16, Baker, R.A., Ed., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor.
- Benjamin, M.M. y Leckie, J.O. (1981a), J. Colloid Interface Sci., 79,209
- Benjamin, M.M. y Leckie, J.O. (1981b), Environ. Sci. Tech., 15,1050
- Benton, P.D. y Horsfall, A.G. (1962), J. Chem. Soc., 3899
- Bernal, J.D., Dasgupta, D.R. y MacKay, A.L. (1959), Clay Miner. Bull., 4,15
- Bérubé, Y.G. y de Bruyn, P.L. (1968a), J. Colloid Interface Sci., 27,305
- Bérubé, Y.G. y de Bruyn, P.L. (1968b), J. Colloid

- Interface Sci., 28,92
- Bérubé, Y.G., Onoda, Jr., G.Y. y de Bruyn, P.L. (1967),
Surface Sci., 8,448
- Blanco, E., Blesa, M.A. y Liberman, S.J. (1982), XVI
Congreso Argentino de Química, Córdoba.
- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1982), en "Decontamination
of Nuclear Facilities", ANS-CNS Eds.
- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Passaggio, S.I., Labenski,
I. y Saragovi-Badler, C. (1978), Radiat. Phys.
Chem., 11,321
- Blesa, M.A., Figliolia, N.M., Marinovich, H.A., Maroto,
A.J.G. y Passaggio, S.I. (1981), X Reunión
Científica de la AATN, Bahía Blanca.
- Blesa, M.A., Larotonda, R.M., Maroto, A.J.G. y
Regazzoni, A.E. (1982), Colloids Surfaces, 5,197
- Blesa, M.A., Figliolia, N.M., Maroto, A.J.G., Passaggio,
S.I., Rigotti, G. (1983a), III Reunión Argentina de
Fisicoquímica, La Plata.
- Blesa, M.A., Mijalchik, M.A., Rigotti, G.E. y Villegas,
M. (1983b), III Reunión Argentina de Fisicoquímica,
La Plata.
- Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni,
A.E. (1984a), J. Colloid Interface Sci., 98,295
- Blesa, M.A., Figliolia, N.M., Maroto, A.J.G. y
Regazzoni, A.E. (1984b), J. Colloid Interface Sci.,

en prensa.

Blok, L. y de Bruyn, P.L. (1970a), J. Colloid Interface
Sci., 32,518

Blok, L. y de Bruyn, P.L. (1970b), J. Colloid Interface
Sci., 32,527

Blok, L. y de Bruyn, P.L. (1970c), J. Colloid Interface
Sci., 32,533

Bolland, M.D.A., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1977),
Aust. J. Soil Res., 15,279

Boltz, D.F. (1958), "Colorimetric Determinations of Non
Metals", Interscience, London.

Booth, F. (1948), Trans. Faraday Soc., 44,955

Booth, F. (1950), Proc. Roy. Soc. London A, 203,514

Booy, M. y Swaddle, T.W. (1978), Can. J. Chem., 56,402

Bourg, A.C.M. y Schindler, P.W. (1978), Chimia, 32,166

Bowden, J.W., Bolland, M.D.A., Posner, A.M. y Quirk,
J.P. (1973), Nature, 245,81

Bowden, J.W., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1977), Aust.
J. Soil Res., 15,121

Brace, R. y Matijevic, E. (1973), J. inorg. nucl. Chem.,
35,3691

Breeuwsma, A. (1973), Tesis, Mededelingen
Landbouwhogeschool, Wageningen, Holanda.

Breeuwsma, A. y Lyklema, J. (1971), Disc. Faraday Soc.,
52,324

- Breeuwsma, A. y Lyklema, J. (1973), J. Colloid Interface Sci., 43,437
- Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E.J. (1938), J. Amer. Chem. Soc., 60,309
- Burrill, K.A. (1976), Atomic Energy Canada Ltd., informe AECL-5308
- Burrill, K.A. (1977), Can. J. Chem. Eng., 55,54
- Burrill, K.A. (1979), Can. J. Chem. Eng., 57,211
- Buxton, G.V., Rhodes, T. y Sellers, R.M. (1982), Nature, 295,583
- Cabrera, F., Madrid, L. y de Arambarri, P. (1977), J. Soil Sci., 28,306
- Ciavatta, L. y Grimaldi, M. (1965), J. inorg. nucl. Chem., 37,163
- Cohen, P. (1964), "Water Coolant Technology of Power Reactors", Gordon & Breach Sci. Publ., New York.
- Chan, D., Healy, T.W., Perram, J.W. y White, L.R. (1975), J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71,1046
- Chan, D., Healy, T.W. y White, L.R. (1976), J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72,2844
- Chang, H.C. y Matijevic, E. (1982), Finn. Chem. Lett., 90
- Chang, H.C. y Matijevic, E. (1983), J. Colloid Interface Sci., 92,479
- Chang, H.C., Healy, T.W. y Matijevic, E. (1983), J. Colloid Interface Sci., 92,469

- Chapman, P.L. (1913), Phil. Mag., 25,475
- Choi, W.W. y Chen, K.Y. (1979), Environ. Sci. Tech.,
13,189
- Danesi, P.R., Chiarizia, R., Scibona, G. y Riccardi, R.
(1973), Inorg. Chem., 12,2089
- David, I. y Welch, A.J.E. (1956), Trans. Faraday Soc.,
52,1642
- Davies, D.E., Evans, U.R. (1956), J. Chem. Soc., 4373
- Davis, J.A. y Leckie, J.O. (1978a), J. Colloid Interface
Sci., 67,90
- Davis, J.A. y Leckie, J.O. (1978b), Environ. Sci. Tech.,
12,1309
- Davis, J.A. y Leckie, J.O. (1979), en "Chemical Modeling
in Aqueous Systems", Cap. 15, Jenné, E.A., Ed., ACS
Symp. Ser., 93, American Chemical Society,
Washington D.C.
- Davis, J.A. y Leckie, J.O. (1980), J. Colloid Interface
Sci., 74,32
- Davis, J.A., James, R.O. y Leckie, J.O. (1978), J.
Colloid Interface Sci., 63,480
- Davydov, V.Y., Kiselev, A.V. y Zhuravlev, L.T. (1964),
Trans. Faraday Soc., 60,2254
- Demchak, R. y Matijevic, E. (1969), J. Colloid Interface
Sci., 31,257
- Diggle, J.W. (1973), "Oxide and Oxide Films", Vol. II,

- Marcel Dekker, New York.
- Dolle, L., Parisot, N. y Kahan, H. (1980), "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", 2, 257, BNES, Ed.
- Dousma, J. y de Bruyn, P.L. (1976), J. Colloid Interface Sci., 56, 527
- Dousma, J. y de Bruyn, P.L. (1978), J. Colloid Interface Sci., 64, 154
- Dousma, J. y de Bruyn, P.L. (1979), J. Colloid Interface Sci., 72, 314
- Dousma, J., van den Hoven, T.J. y de Bruyn, P.L. (1978), J. inorg. nucl. Chem., 40, 1089
- Dousma, J., den Otterlander, D. y de Bruyn, P.L. (1979), J. inorg. nucl. Chem., 41, 1565
- Drift, van der, W.P.J.T., de Keizer, A. y Overbeek, J.Th.G. (1979), J. Colloid Interface Sci., 71, 67
- Dukhin, S.S. y Derjaguin, B.V. (1974), en "Surface and Colloid Science", Vol. 7, Cap. 2, Matijevic, E., Ed., John Willey & Sons, New York.
- Dumont, F. y Watillon, A. (1971), Disc. Faraday Soc., 52, 352
- Dumont, F., van Tan, D. y Watillon, A. (1976), J. Colloid Interface Sci., 55, 678
- Dutilloy, D., Gosh, P.C. y Rist, A. (1964), Rev. Metallurgie, 61, 1043

- Elliott, H.A. y Huang, C.P. (1979), J. Colloid Interface Sci., 70,29
- Elliott, H.A. y Huang, C.P. (1980), Environ. Sci. Tech., 14,87
- Ellis, S.R.M. (1955), Chem. Proc. Eng., 79
- Ellis, J., Giovanoli, R. y Stumm, W. (1976), Chimia, 30,194
- Emmett, P.H. y Brunauer, S. (1937), J. Amer. Chem. Soc., 59,1553
- Feitknecht, W. (1959), Z. Elektrochem, 63,34
- Feitknecht, W. y Michaelis, W. (1962), Helv. Chim. Acta, 42,212
- Feitknecht, W., Giovanoli, R., Michaelis, W. y Muller, M. (1973), Helv. Chim. Acta, 56,2847
- Figliolia, N.M., Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1984), en preparación.
- Fischer, W.R. y Schwertmann, U. (1975), Clays Clay Miner., 23,33
- Fletcher, W.D. (1964), Westinghouse Electric Power Corporation, informe WCAP-3730
- Foissy, A., M'Pandou, A., Lamarche, J.M. y Jaffrezic-Renault, N. (1982), Colloids Surfaces, 5,363
- Forbes, E.A., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1974), J. Colloid Interface Sci., 49,403

- Forbes, E.A., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1976), J. Soil Sci., 27,154
- Francis, J.M. y Whitlow, W.H. (1966), J. Nucl. Mater., 20,1
- Furlong, D.N. y Parfitt, G.D. (1978), J. Colloid Interface Sci., 65,548
- Gadde, R.R. y Laitinen, H.A. (1974), Anal. Chem., 46,2022
- Gainsford, A.R., Sisley, M.J., Swaddle, T.W. y Bayliss, P. (1975), Can. J. Chem., 53,12
- Gaudin, A.M. y Fuerstenau, D.W. (1955), Trans. AIME, 202,66
- Gouy, G. (1910), J. Phys. (Paris), 9,457
- Grahame, D.C. (1947), Chem. Rev., 44,441
- Grahame, D.C. (1954), J. Amer. Chem. Soc., 76,4819
- Grahame, D.C. (1957), J. Amer. Chem. Soc., 79,2093
- Grimme, H. (1968), Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenkunde, 121,58
- Hagg, G. (1935), Z. Phys. Chem., B29,95
- Haigh, C.J. (1967), Proc. Aust. Inst. Min. Metal., 233,49
- Hair, G.L. (1967), "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York.
- Hall, D.G. (1980), J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 76,1254
- Hallabaugh, C.M. y Chessick, J.J. (1961), J. Phys. Chem., 65, 109

- Hanslik, T., Ghodsi, M., Solcova, A. y Subrt, J. (1981),
Z. Anorg. Allg. Chem., 477,210
- Harrison, J.B. y Berkheiser, V.E. (1982), Clays Clay
Miner., 30,97
- Harrison, J.E., Randles, J.E.B. y Schifffrin, D.J.
(1973), J. Electroanal. Chem., 48,359
- Harvey, D.T., Fulghum, J.E. y Linton, R.W. (1983), J.
Colloid Interface Sci., 94,276
- Healy, T.W. (1981), comunicación privada.
- Healy, T.W., Yates, D.E., White, L.R. y Chan, D. (1977),
J. Electroanal. Chem., 80,57
- Healy, T.W., Chan, D. y White, L.R. (1980), Pure Appl.
Chem., 52,1207
- Hek, de, H., Stol, R.J. y de Bruym, P.L. (1978), J.
Colloid Interface Sci., 64,72
- Helyar, K.R., Munns, D.N. y Bureau, R.G. (1976a), J. Soil
Sci., 27,307
- Helyar, K.R., Munns, D.N. y Bureau, R.G. (1976b), J. Soil
Sci., 27,315
- Henry, D.C. (1931), Proc. Roy. Soc. London A, 133,106
- Henry, D.C. (1948), Trans. Faraday Soc., 44,1021
- Hill, G. (1969), J. Phys. Chem., 73,3591
- Hingston, F.J. (1981), en "Adsorption of Inorganics at
Solid-Liquid Interfaces", Cap. 2, Anderson, M.A. y
Rubin, A.J., Eds., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor.

- Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1967), *Nature*, 215,1459
- Hingston, F.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1968), en "Adsorption from Aqueous Solution", Cap. 8, Gould, R.F., Ed., *Adv. Chem. Ser.*, 79, American Chemical Society, Washington D.C.
- Hingston, F.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1972), *J. Soil Sci.*, 23,177
- Hingston, F.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1974), *J. Soil Sci.*, 23,16
- Hohl, H. y Stumm, W. (1976), *J. Colloid Interface Sci.*, 55,281
- Hohl, H., Sigg, L. y Stumm, W. (1980), en "Particulates in Water", Cap. 1, Kavanaugh, M.C. y Leckie, J.O., Eds., *Adv. Chem. Ser.*, 189, American Chemical Society, Washington D.C.
- Horvath, G.A., Snellman, M. y Ramo, E.G. (1980), "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", 2,235, BNES, Ed.
- Hsu, P.H. (1972), *J. Soil Sci.*, 23,409
- Hsu, P.H. (1973), *Clays Clay Miner.*, 21,267
- Hsu, P.H. y Ragone, S.E. (1972), *J. Soil Sci.*, 23,17
- Huang, C.P. (1971), Tesis, Harvard University, U.S.A.
- Huang, C.P. (1975), *J. Colloid Interface Sci.*, 53,178
- Huang, C.P. (1981), en "Adsorption of Inorganics at

- Solid-Liquid Interfaces", Cap. 5, Anderson, M.A. y Rubin, A.J., Eds., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor.
- Huang, C.P. y Stumm, W. (1973), J. Colloid Interface Sci., 43,409
- Hückel, E. (1924), Physik. Z., 25,204
- Hunter, R.J. (1981), " Zeta Potential in Colloid Science", Ottewill, R.H. y Rowell, R.L., Eds., Academic Press, New York.
- Hunter, R.J. y Wright, H.J.L. (1971), J. Colloid Interface Sci., 37,564
- Ishigure, K. y Kawaguchi, M. (1983), International Atomic Energy Agency, informe IWGFPT/13
- Ito, K., Kanzaki, T., Tamaura, Y. y Katsura, T. (1981), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2217
- Iwasaki, I., Cook, S.R.B. y Kim, Y.S. (1962), Trans. AIME, 223,113
- James, H. y King, G.H. (1966), en "Automation in Analytical Chemistry", pág. 123, Europ. Tech. Symp., París.
- James, R.O. (1981), en "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", Cap. 6, Anderson, M.A. y Rubin, A.J., Eds., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor.
- James, R.O. y Healy, T.W. (1972a), J. Colloid Interface Sci., 40,42
- James, R.O. y Healy, T.W. (1972b), J. Colloid Interface

- Sci., 40,53
- James, R.O. y Healy, T.W. (1972c), J. Colloid Interface Sci., 40,65
- James, R.O. y Parks, G.A. (1982), en "Surface and Colloid Science", Vol. 12, Cap. 2, Matijevic, E., Ed., Plenum Press, New York.
- James, R.O., Stiglich, P.J. y Healy, T.W. (1975), Disc. Faraday Soc., 59,142
- James, R.O., Davis, J.A. y Leckie, J.O. (1978), J. Colloid Interface Sci., 65,311
- Jurinak, J.J. (1964), J. Colloid Sci., 19,477
- Kaneko, K. y Katsura, T. (1979), Bull. Chem. Soc. Jpn., 52,747
- Kaneko, K., Takei, T., Tamaura, Y., Kanzaki, T. y Katsura, T. (1979), Bull. Chem. Soc. Jpn., 52,1080
- Kanzaki, T., Nakajima, J., Tamaura, Y. y Katsura, T. (1981), Bull. Chem. Soc. Jpn., 54,135
- Katsanis, E.P. y Matijevic, E. (1982), Colloids Surfaces, 5,43
- Katsura, T., Tamaura, Y. y Chyo, G.S. (1979), Bull. Chem. Soc. Jpn., 52,96
- Katsurai, T. y Uda, M. (1970), Bull. Chem. Soc. Jpn., 43,3306
- Kavanagh, B.V., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1975), Disc. Faraday Soc., 59,242

- Kavanagh, B.V., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1977), J. Colloid Interface Sci., 61,545
- Keizer, de, A., van der Drift, W.P.J.T. y Overbeek, J.Th.G. (1975), Biophys. Chem., 3,107
- Keren, R., Gast, R.G. y Bar-Yosef, B. (1981), Soil Sci. Soc. Amer. J., 45,45
- Kinniburgh, D.G. y Jackson, M.L. (1978), Soil Sci. Soc. Amer. J., 42,45
- Kinniburgh, D.G. y Jackson, M.L. (1981), en "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", Cap. 3, Anderson, M.A. y Rubin, A.J., Eds., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor.
- Kinniburgh, D.G., Syres, J.K. y Jackson, M.L. (1975), Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39,464
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. y Syres, J.K. (1976), Soil Sci. Soc. Amer. J., 40,796
- Kinniburgh, D.G., Sridhar, K. y Jackson, M.L. (1977), en "The 15th Handford Life Science Symposium on Biological Implications of Metals in the Environment", USERDA Natl. Tech. Information Service, pág. 231.
- Kita, H., Henmi, N., Shimazu, K., Hattori, H. y Tanabe, K. (1981), J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77,2451
- Kittrick, J.A. (1966), Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30,595
- Kiyama, M. (1974), Bull. Chem. Soc. Jpn., 47,1646

- Kiyama, M. (1978), Bull. Chem. Soc. Jpn., 51,134
- Kiyama, M. y Takada, T. (1983), Bull. Chem. Soc. Jpn.,
56,888
- Klier, K. y Zettlemoyer, A.C. (1977), J. Colloid
Interface Sci., 58,216
- Knight, R.J. y Sylva, R.N. (1974), J. inorg. nucl.
Chem., 36,591
- Korpi, G.K. (1965), Tesis, Stanford University, U.S.A.
- Kullerund, G., Donnay, G. y Donnay, J.D.H. (1969), Z.
Krist., 128,1
- Kummert, R. y Stumm, W. (1980), J. Colloid Interface
Sci., 75,373
- Kyle, J.H., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1975), J. Soil
Sci., 26,32
- La Mer, V.K. y Dinegar, R.H. (1950), J. Amer. Chem.
Soc., 72,4847
- La Mer, V.K. y Dinegar, R.H. (1952), Ind. Eng. Chem.,
44,1270
- Langmuir, D. (1969), U.S. Geological Survey,
Professional Paper, 650-B
- Leussing, D.L. y Kolthoff, I.M. (1953), J. Amer. Chem.
Soc., 75,3904
- Leussing, D.L. y Newman, L. (1956), J. Amer. Chem. Soc.,
78,552
- Levine, S. y Smith, A.L. (1971), Disc. Faraday Soc.,

52,290

Levine, S., Mingins, J. y Bell, G.M. (1967), J.

Electroanal. Chem., 13,280

Li, H.C. y de Bruyn, P.L. (1966), Surface Sci., 5,203

Liberman, S.J. (1980), comunicación privada.

Lister, D.H. (1975), Nucl. Sci. Eng., 57,239

Lister, D.H. (1976), Nucl. Sci. Eng., 58,406

Lister, D.H. (1980), "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", 2,263, BNES, Ed.

Livage, J. y Lemerle, J. (1982), Ann. Rev. Mater. Sci.,

12,103

Loganathan, P. y Burau, R.G. (1973), Geochim. Cosmochim.

Acta, 37,1277

Loganathan, P., Burau, R.G. y Fuerstenau, D.W. (1977),

Soil Sci. Soc. Amer. J., 41,57

Lyklema, J. (1968), J. Electroanal. Chem., 18,341

Lyklema, J. (1971), Croat. Chem. Acta, 43,249

Lyklema, J. y Overbeek, J.Th.G. (1961), J. Colloid Sci.,

16,595

Mac Naughton, M.G. y James, R.O (1974), J. Colloid

Interface Sci., 47,431

Magini, M. (1978), J. inorg. nucl. Chem., 40,43

Marcy, V.M. y Halstead, S.L. (1964), Combustion, 25,45

Maroto, A.J.G. (1970), An. Asoc. Quím. Arg., 58,187

Maroto, A.J.G. y Griot, O. (1970a), An. Asoc. Quím.

Arg., 58,175

Maroto, A.J.G. y Griot, O. (1970b), Acta Científica, 1,15

Maroto, A.J.G., Blesa, M.A., Passaggio, S.I. y

Regazzoni, A.E. (1980), "Water Chemistry of Nuclear
Reactor Systems", 2,247, BNES, Ed.

Martell, A.E. y Smith, R.M. (1976), "Critical Stability
Constants", Plenum Press, New York.

Matijevic, E. (1976), Prog. Colloid Polym. Sci., 61,24

Matijevic, E. (1977), J. Colloid Interface Sci., 58,374

Matijevic, E. (1978a), Electric Power Research
Institute, informe RP-966-1

Matijevic, E. (1978b), Pure Appl. Chem., 50,1193

Matijevic, E. (1979) Corrosion, 6,264

Matijevic, E. (1980), Pure Appl. Chem., 52,1179

Matijevic, E. (1981), Acc. Chem. Res., 14,22

Matijevic, E. y Scheiner, P. (1978), J. Colloid
Interface Sci., 63,509

Matijevic, E., Lindsay, A.D., Kratochvil, S., Jones,
M.E., Larson, R.I. y Cayey, N.W. (1971), J. Colloid
Interface Sci., 36,273

Matijevic, E., Bell, A., Brace, R. y McFadyen, P.
(1973), J. Electrochem. Soc., 120,893

Matijevic, E., Sapienszko, R.S. y Melville, J.B. (1975),
J. Colloid Interface Sci., 50,567

Matijevic, E., Budnik, M. y Meites, L. (1977), J.

- Colloid Interface Sci., 61,287
- McBride, M.B. (1978), Soil Sci. Soc. Amer. J., 42,27
- McCafferty, E. y Zettlemyer, A.C. (1971), Disc. Faraday Soc., 52,239
- McDonald, R.S. (1958), J. Phys. Chem., 62,1168
- McFadyen, P. y Matijevic, E. (1973), J. Colloid Interface Sci., 44,95
- McPhail, M., Page, A.L. y Bingham, F.T. (1972), Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36,510
- Mesmer, V.M., Baes, G.F. y Sweeton, F.H. (1971), Proc, 32nd Int. Water Conference, Pág, 55, Eng. Soc. Western Pennsylvania, Pittsburgh.
- Mijalchik, M.A., Villegas, M., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1982), XVI Congreso Argentino de Química, Córdoba.
- Milonjic, S.K., Ruvarac, A.L. y Susic, M.V. (1975), Thermochim. Acta, 11,261
- Milonjic, S.K., Ruvarac, A.L. y Susic, M.V. (1978), Bull. Soc. Chim. Beograd, 43,207
- Minne, van der, J.L. y Hermanie, P.H.J. (1953), J. Colloid Sci., 8,38
- Misawa, T., Hashimoto, K., Suetaka, W. y Shimodaira, S. (1973a), J. inorg. nucl. Chem., 35,4159
- Misawa, T., Hashimoto, K. y Shimodaira, S. (1973b), J. inorg. nucl. Chem., 35,4167

- Modi, H.J. y Fuerstenau, D.W. (1957), J. Phys. Chem.,
61,640
- Morel, F.M.M., Yeasted, J.G. y Westall, J.C. (1981), en
 "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid
 Interfaces", Cap. 7, Anderson, M.A., y Rubin, A.J.,
 Eds., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor.
- Morimoto, T., Shiomi, K. y Tanaka, H. (1964), Bull.
 Chem. Soc. Jpn., 37,392
- Mujalidi, D., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1966a), J. Soil
 Sci., 17,212
- Mujalidi, D., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1966b), J. Soil
 Sci., 17,230
- Mujalidi, D., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1966c), J. Soil
 Sci., 17,238
- Murphy, P.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1975), Aust.
 J. Soil Res., 13,189
- Murphy, P.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1976a), J.
 Colloid Interface Sci., 56,270
- Murphy, P.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1976b), J.
 Colloid Interface Sci., 56,284
- Murphy, P.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1976c), J.
 Colloid Interface Sci., 56,298
- Murphy, P.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1976d), J.
 Colloid Interface Sci., 56,312
- Murray, J.W., (1974), J. Colloid Interface Sci., 46,357

- Murray, J.W., (1975a), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39,505
- Murray, J.W., (1975b), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39,635
- Murray, J.W., Healy, T.W. y Fuerstenau, D.W. (1968), en
 "Adsorption from Aqueous Solution", Cap. 7, Gould,
 R.F., Ed., *Adv. Chem. Ser.*, 79, American Chemical
 Society, Washington D.C.
- Music, S., Vertes, A., Simmons, G.W., Czako-Nagy, I. y
 Leidheiser, Jr., H. (1982), *J. Colloid Interface
 Sci.*, 85,256
- Nagao, M. (1971), *J. Phys. Chem.*, 75,3822
- Nakayama, T. y Oshida, Y. (1974), "5th Congress of
 Metallic Corrosion", NACE, Houston.
- O'Brien, R.W. y Hunter, R.J. (1981), *Can. J. Chem.*,
59,1878
- O'Brien, R.W. y White, L.R. (1977), "MOBLTY, A Fortran
 Subroutine for the Conversion of Electrophoretic
 Movility to Zeta Potential for a Spherical Colloidal
 Particle", Research School of Physical Sciences,
 Canberra, Australia.
- O'Brien, R.W. y White, L.R. (1978), *J. Chem. Soc.*
Faraday Trans. II, 74,1607
- Onoda, Jr., G.Y. y de Bruyn, P.L. (1966), *Surface Sci.*,
4,48
- Overbeek, J.Th.G. (1941), *Tesis*, Ultrecht, Holanda.
- Overbeek, J.Th.G. (1943), *Kolloidchem. Beith.*, 54,287

- Overbeek, J.Th.G. (1950), Adv. Colloid Sci., 3,97
- Overbeek, J.Th.G. (1952), "Colloid Science", Vol. I,
Kruyt, J., Ed., Elsevier, New York.
- Overbeek, J.Th.G. (1982), Adv. Colloid Interface Sci.,
15,251
- Overbeek, J.Th.G. y Bijsterbosch, B.H. (1979),
"Electrokinetic Separation Methods", Righetti, P.G.,
van Oss, C.J. y van der Hoff, J.W., Eds., Elsevier,
New York.
- Palmer, D.A, Shiao, S.Y., Meyer, R.E. y Wethington, N.N.
(1981), J. inorg. nucl. Chem., 43,3317
- Parfitt, R.L. y Russell, J.D. (1977), J. Soil Sci.,
28,297
- Parfitt, R.L. y Smart R.St.C. (1977), J. Chem. Soc.
Faraday Trans. I, 73,796
- Parfitt, R.L. y Smart R.St.C. (1978), Soil Sci. Soc.
Amer. J., 42,48
- Parfitt, R.L., Atkinson, R.J. y Smart R.St.C. (1975),
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39,837
- Parfitt, R.L., Russell, J.D. y Farmer, V.C. (1976), J.
Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72,1082
- Parfitt, R.L., Farmer, V.C. y Russell, J.D. (1977a), J.
Soil Sci., 28,29
- Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Russell, J.D. y Farmer,
V.C. (1977b), J. Soil Sci., 28,40

- Parks, G.A. (1965), Chem. Rev., 65,177
- Parks, G.A. y de Bruyn, P.L. (1962), J. Phys. Chem.,
66,967
- Perram, J.W. (1973), J. Chem. Soc. Faraday Trans. II,
69,993
- Perram, J.W., Hunter, R.J. y Wright, H.J.L. (1974),
Aust. J. Chem., 27,461
- Piccaluga, G. (1982), Z. Naturforsch., 37A,154
- Ponting, A.C. y Rodliffe, R.S. (1983), en "Water
Chemistry of Nuclear Reactor Systems", 3,43, BNES,
Ed.
- Pourbaix, M. (1974), "Atlas of Electrochemical
Equilibria in Aqueous Solutions", NACE & CEBELCOR,
Ed., 2nd Edition.
- Pourbaix, M., Pourbaix, A. y Yang, X.Z. (1981), Electric
Power Research Institute, informe NP-2177
- Pyman, M.A.F. y Posner, A.M. (1978), J. Colloid
Interface Sci., 66,85
- Pyman, M.A.F., Bowden, J.W. y Posner, A.M. (1979), Aust.
J. Soil Res., 17,191
- Ray, K.C. y Kahn, S. (1974), Indian J. Chem., 12,75
- Ray, K.C. y Kahn, S. (1975), Indian J. Chem., 13,577
- Regazzoni, A.E. (1981), resultados no publicados
- Regazzoni, A.E. y Matijevic, E. (1982), Corrosion, 38,212
- Regazzoni, A.E. y Matijevic, E. (1983), Colloids

Surfaces, 6,189

Regazzoni, A.E. y Matijevic, E. (1984), Corrosion, en prensa.

Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1979),
VIII Reunión Científica de la AATN, Buenos Aires.

Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1980a),
II Reunión Argentina de Fisicoquímica, Córdoba.

Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1980b),
XV Congreso Argentino de Química, Tucumán.

Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Blesa, M.A. y Maroto,
A.J.G. (1981), J. inorg. nucl. Chem., 43,1489

Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. (1983), J.
Colloid Interface Sci., 91,560

Rengasamy, P. y Oades, J.M. (1977), Aust. J. Soil Res.,
15,221

Rhoades, J.P., Ingvalson, R.D. y Hatcher, J.T. (1970),
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34,938

Romeo, G. (1978), Electric Power Research Institute,
informe NP-949

Rubio, J. y Matijevic, E. (1979), J. Colloid Interface
Sci., 68,408

Rueda, E.H., Grassi, R.L. y Blesa, M.A. (1984), J.
Colloid Interface Sci., en prensa.

Ryden, J.C., McLaughlin, J.R. y Syres, J.K. (1977), J.
Soil Sci., 28,72

- Sapieszko, R.S. y Matijevic, E. (1980), J. Colloid Interface Sci., 74,405
- Scott, W.B. y Matijevic, E. (1978), J. Colloid Interface Sci., 66,447
- Schenck, C.V., Dillard, J.G. y Murray, J.W. (1983), J. Colloid Interface Sci., 95,398
- Schikorr, G. (1929), Z. Elektrochem., 35,65
- Schindler, P.W. (1981), en "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", Cap. 1, Anderson, M.A. y Rubin, A.J., Eds., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor.
- Schindler, P.W. y Gamsjäger, H. (1971), Disc. Faraday Soc., 52,286
- Schindler, P.W. y Gamsjäger, H. (1972), Kolloid Z. Z. Polymer. 250,759
- Schindler, P.W., Wälti, E. y Fürst, B. (1976a), Chimia, 30,107
- Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, B. y Wolf, P.U. (1976b), J. Colloid Interface Sci., 55,469
- Schrauzer, G.N. y Guth, T.D. (1976), J. Amer. Chem. Soc., 98,3508
- Schuele, W.J. y Deetscreek, V.D. (1961), J. Appl. Phys., 32,2358
- Schwertmann, U. (1959), Z. Anorg. Allgem. Chem., 298,337
- Schwertmann, U. y Fisher, W.R. (1966), Z. Anorg. Allgem. Chem., 346,137

- Schwertmann, U. y Taylor, R.M. (1972a), Clays Clay Miner., 20,150
- Schwertmann, U. y Taylor, R.M. (1972b), Clays Clay Miner., 20,159
- Seager, J.S. (1979), Westinghouse Electric Power Corporation, informe WCAP-9682
- Segal, L.D. (1980), Harwell, informe AERE-R 9721
- Segal, M.G. y Sellers, R.M. (1980), J. Chem. Soc. Chem. Comm., 991
- Segal, M.G. y Sellers, R.M. (1982), J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 78,1149
- Sennett, P. y Olivier, J.P. (1965), Ind. Eng. Chem., 57,33
- Shaw, D.J. (1969), "Electrophoresis", Academic Press, New York.
- Shaw, W.H.R. y Bordeaux, J.J. (1955), J. Amer. Chem. Soc., 77,4729
- Shiao, S.Y. y Meyer, R.E. (1981), J. inorg. nucl. Chem., 43,3301
- Shiao, S.Y., Egozy, Y. y Meyer, R.E. (1981), J. inorg. nucl. Chem., 43,3309
- Shipko, F.J. y Douglas, D.L. (1956), J. Phys. Chem., 60,1519
- Sidhu, P.S., Gilkes, R.J. y Posner, A.M. (1978), J. inorg. nucl. Chem., 40,429

- Sigg, L. y Stumm, W. (1981), Colloids Surfaces, 2,101
- Sims, J.R. y Bingham, F.T. (1967), Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31,728
- Sims, J.R. y Bingham, F.T. (1968), Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 38,364
- Smit, W. (1981), J. Colloid Interface Sci., 84,272
- Smit, W. y Holten, C.L.M. (1980), J. Colloid Interface Sci., 78,1
- Smit, W. y Stein, H.N. (1978), J. Electroanal. Chem., 91,393
- Smit, W., Holten, C.L.M., Stein, H.N., de Goeij, J.J.M. y Theelen, H.M.J. (1978), J. Colloid Interface Sci., 63,120
- Smit, W., Holten, C.L.M., y Stein, H.N. (1981), J. Non Cryst. Solids, 43,279
- Smoluchowski, von, M. (1903), Bull. Acad. Sci. Cracovia, 182
- Solomon, Y. (1977), "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", 1,101, BNES, Ed.
- Somasundaran, P. y Kulkarni, R.D. (1973), J. Colloid Interface Sci., 45,591
- Sosa, M.I., Posadas, D. y Arvia, A.J. (1982), J. Electroanal. Chem., 137,307
- Spiro, T.G., Allerton, S.E., Renner, Y., Terzis, A., Bills, R. y Saltman, P. (1966), J. Amer. Chem. Soc.,

88,2721

Spitzer, J.J., Danielson, L.J. y Hepler, L.G. (1981),

Colloids Surfaces, 3,321

Sposito, G. (1983), J. Colloid Interface Sci., 91,329

Stern, O. (1924), Z. Elektrochem., 30,508

Stigter, D. (1978a), J. Phys. Chem., 82,1417

Stigter, D. (1978b), J. Phys. Chem., 82,1424

Stol, R.J., van Helden, A.K. y de Bruyn, P.L. (1976), J.

Colloid Interface Sci., 57,115

Stumm, W. y Morgan, J.J. (1970), "Aquatic Chemistry",

Wiley-Interscience, New York.

Stumm, W., Huang, C.P. y Jenkins, S.R. (1970), Croat.

Chem. Acta, 42,223

Stumm, W., Hohl, H. y Dalang, F. (1976), Croat. Chem.

Acta, 48,491

Stumm, W., Kummert, R. y Sigg, L. (1980), Croat. Chem.

Acta, 53,291

Sugimoto, T. y Matijevic, E. (1979), J. inorg. nucl.

Chem., 41,165

Sugimoto, T. y Matijevic, E. (1980), J. Colloid

Interface Sci., 74,227

Swaddle, T.W. y Oltmann, P. (1980), Can. J. Chem.,

58,1763

Swaddle, T.W., Lipton, J.H., Guastalla, G. y Bayliss, P.

(1971), Can. J. Chem., 49,2433

- Swallow, K.C., Hume, D.N. y Morel. F.M.M. (1980),
Environ. Sci. Tech., 14,1326
- Sweeton, F.H. y Baes, C.F. (1970), J. Chem.
Thermodynamics, 2,474
- Tadros, Th.F. y Lyklema, J. (1968), J. Electroanal.
Chem., 17,267
- Tadros, Th.F. y Lyklema, J. (1969a), J. Electroanal.
Chem., 22,1
- Tadros, Th.F. y Lyklema, J. (1969b), J. Electroanal.
Chem., 22,9
- Tamaura, Y. y Katsura, T. (1980), J. Chem. Soc. Dalton
Trans., 825
- Tamaura, Y., Chyo, G.S. y Katsura, T. (1979), Water
Res., 13,21
- Tamaura, Y., Rasyid, U. y Katsura, T. (1980), J. Chem.
Soc. Dalton Trans., 2125
- Tamaura, Y., Buduan, P.V. y Katsura, T. (1981), J. Chem.
Soc. Dalton Trans., 1807
- Tamaura, Y., Ito, K. y Katsura, T. (1983), J. Chem. Soc.
Dalton Trans., 189
- Tamura, H. y Matijevic, E. (1982), J. Colloid Interface
Sci., 90,100
- Tamura, H., Matijevic, E. y Meites, L. (1983), J.
Colloid Interface Sci., 92,303
- Taylor, R.M. y Schwertmann, U. (1974), Clay Miner.,

10,299

Tewari, P.H. y McLean, A.W. (1972), J. Colloid Interface
Sci., 40,267

Tewari. P.H. y Lee, W. (1975), J. Colloid Interface
Sci., 52,77

Tewari. P.H. y Campbell, A.B. (1976), J. Colloid
Interface Sci., 55,531

Tewari, P.H. y McIntyre, N.S. (1976), AIChE, Symp. Ser.,
71,134

Tewari. P.H., Campbell, A.B. y Lee, W. (1972), Can. J.
Chem., 50,1642

Tewari. P.H., Truxworth, R.H. y Lee, W. (1973), Proc.
Symp. on Oxide-Electrolite Interface, pág. 91.

Theis, T.L. y Richter, R.O. (1980), en "Particulates in
Water", Cap. 4, Kavanaugh, M.C. y Leckie, J.O.,
Eds., Adv. Chem. Ser., 189, American Chemical
Society, Washington D.C.

Tremaine, P.R., von Massow, R. y Shierman, G.R. (1977),
Thermochim. Acta, 19,287

Trimbos, H.F.A. y Stein, H.N. (1980a), J. Colloid
Interface Sci., 77,386

Trimbos, H.F.A. y Stein, H.N. (1980b), J. Colloid
Interface Sci., 77,397

Urrutia, G.A., Passaggio, S.I., Maroto, A.J.G. y Blesa,
M.A. (1983), Nucl. Sci. Eng., 84,120

- Urrutia, G.A., Maroto, A.J.G., Fernández Prini, R.J. y Blesa, M.A. (1984), Nucl. Tech., 64,107
- Vermeulen, A.C., Gaus, J.W., Stol, R.J. y de Bruyn, P.L. (1975), J. Colloid Interface Sci., 51,449
- Vogel, A.I. (1969), "Química Analítica Cuantitativa", Vol. II, traducción al castellano, Kapelusz, Buenos Aires.
- Vuceta, J. y Morgan, J.J. (1978), Environ. Sci. Tech., 12,1302
- Westall, J.C. y Hohl, H. (1980), Adv. Colloid Interface Sci., 12,265
- Westall, J.C., Zachary, J.L. y Morel, F.M.M. (1976), Tech. Note N° 18, Water Qual. Lab., Dept. Civil Eng., M.I.T., Boston.
- White, R.L. y Healy, T.W. (1978), Adv. Colloid Interface Sci., 9,303
- Wiersema, P.H. (1964), Tesis, Utrecht, Holanda.
- Wiersema, P.H., Loeb, A.L. y Overbeek, J.Th.G. (1966), J. Colloid Interface Sci., 22,78
- Wiese, G.R. y Healy, T.W. (1975), J. Colloid Interface Sci., 51,427
- Wiese, G.R., James, R.O. y Healy, T.W. (1971), Disc. Faraday Soc., 52,302
- Wiese, G.R., James, R.O., Yates, D.E. y Healy, T.W. (1976), en "International Review of Science", Phys.

- Chem. Ser. 2, Vol. 6, Bockris, Ed., Butterworths,
London.
- Wilhelmy, R. (1982), Tesis, Clarkson College, New York,
U.S.A.
- Wright, H.J.L. y Hunter, R.J. (1973a), Aust. J. Chem.,
26,1183
- Wright, H.J.L. y Hunter, R.J. (1973b), Aust. J. Chem.,
26,1191
- Wu, C.L., Yang, M.H. y Lin, C.C. (1983), Radiochim.
Acta, 33,57
- Yates, D.E. (1975), Tesis, University of Melbourne,
Australia.
- Yates, D.E. y Healy, T.W. (1975a), IUPAC Colloid Symp.,
Budapest.
- Yates, D.E. y Healy, T.W. (1975b), J. Colloid Interface
Sci., 52,222
- Yates, D.E. y Healy, T.W. (1976), J. Colloid Interface
Sci., 55,9
- Yates, D.E. y Healy, T.W. (1980), J. Chem. Soc. Faraday
Trans. I, 76,9
- Yates, D.E., Levine, S. y Healy, T.W. (1974), J. Chem.
Soc. Faraday Trans. I, 70,1807
- Yopps, J. y Fuerstenau, D.W. (1964), J. Colloid
Interface Sci., 19,61
- Zasoski, R.J. y Burau, R.G. (1978), Soil Sci. Soc. Amer.

J., 42,372

Zettlemoyer, A.C., Micale, F.J. y Klier, K. (1975), en
"Water a Comprehensive Treatise", Vol. 5, Cap. 5,
Franks, F., Ed., Plenum Press, New York.

1890

1890

1890

1890

AGRADECIMIENTOS

Al Prof. Dr. Miguel Angel Blesa, por su guía, enseñanzas y apoyo.

Al Dr. Alberto J.G. Maroto, por su interés y sugerencias.

Al Lic. Guillermo A. Urrutia, por sus sugerencias y discusiones en varias etapas de este trabajo.

A la Lic. Marina Villegas, por las fotografías de microscopía electrónica de barrido y mediciones de área específica.

A la Dra. Beatriz Molinari, por las fotografías de microscopía electrónica de transmisión.

A la Dra. Patricia Perazzo, por los diagramas de difracción de rayos X.

A las Dras. Felisa Labenski y Celia Saragovi-Badler, por los espectros Moessbauer.

Al Sr. Ricardo M. Larotonda, por su colaboración en distintas etapas de la parte experimental.

A la Lic. María Laura Japas, por la revisión del manuscrito.

A la Sra. Susana Steiner, por su colaboración en el tipeo del manuscrito.