

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
INSTITUTO DE ZOOLOGIA TROPICAL  
LABORATORIO DE ESTUDIOS AMBIENTALES

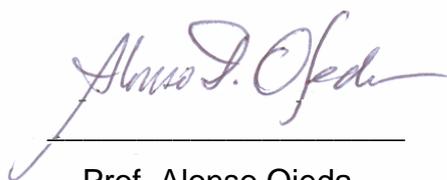


**EFEECTO DE DIFERENTES TIPOS DE EMULSIONES ASFÁLTICAS (aniónica y catiónica) DE ROMPIMIENTO LENTO SOBRE LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN CAOLINITA**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por el Br. Jorge  
Barreto, como requisito para  
optar al Título de Licenciado en  
Química

Caracas, Octubre, 2008

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“EFECTO DE DIFERENTES TIPOS DE EMULSIONES ASFÁLTICAS (aniónica y catiónica) DE ROMPIMIENTO LENTO SOBRE LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN CAOLINITA”**. Presentado por el Br. Jorge Luis Barreto Lovera, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Prof. Alonso Ojeda  
(Director)



Prof. Danilo López  
(Jurado)



Prof. Edgardo Leal  
(Director)



Prof. Paulino Betancourt  
(Jurado)

## **RESUMEN**

Con anterioridad se han realizado investigaciones con el objetivo de encontrar alternativas de manejo agroecológico viables desde la perspectiva ecológica y económica, mediante el incremento de la fracción de fósforo biodisponible, lo cual es de especial prioridad en los suelos altamente meteorizados de las regiones tropicales, particularmente en las sabanas de Los Llanos de Venezuela. En el presente trabajo se evaluaron los efectos de diferentes tipos de emulsiones asfálticas (aniónica y catiónica) sobre la adsorción de fósforo en un mineral de carga permanente, la caolinita, siendo un mineral secundario ampliamente extendido en los suelos de sabanas. Durante la experimentación, se evaluó la competencia iónica que se establece entre el ión fosfato y las emulsiones asfálticas, para lo cual se establecieron cuatro variantes experimentales. La primera, corresponde a la introducción del ión fosfato al sistema después de la adsorción de la emulsión por la caolinita (IE-P), la segunda, la introducción del fosfato antes de la adsorción de la emulsión (IP-E), la tercera, la introducción de fosfato al sistema luego de haber agregado la emulsión y dejarla interactuando con el mineral durante un periodo de incubación de 10 días (IEIn-P) y la última, la introducción simultánea del fosfato y la emulsión (IPE). Adicionalmente, fue determinado el pH en cada caso luego de alcanzarse el equilibrio de adsorción. Los resultados fueron interpretados empleando isothermas de adsorción, siendo comparadas con una "isoterma control" en la que fue representada la cantidad de fósforo adsorbido por la caolinita en ausencia de emulsión asfáltica, observándose una disminución apreciable de la adsorción de P bajo las diferentes condiciones de trabajo con excepción de la correspondiente (IP-E), lo cual pudo ser validado aplicando los modelos teórico-matemáticos de Langmuir y Freundlich. Las determinaciones de pH hechas a las soluciones permitieron plantear los posibles mecanismos de intercambio iónico involucrados en estas reacciones.

## **AGRADECIMIENTOS**

- § *A Dios, por protegerme, darme fortaleza y la paciencia necesaria para alcanzar esta meta y cumplir mi sueño de graduarme como Licenciado en Química.*
- § *A mi Madre Elizabeth Lovera de Barreto y mi Padre Jorge Barreto, por comprenderme en todo momentos, darme su apoyo incondicional y por sus consejos, gracias a ustedes hoy soy un profesional y les dedico todos mis éxitos. Gracias por ser los mejores padres del mundo. Los amo!.*
- § *A mi hermana Yorbeliz Barreto, por todos los gratos momentos vividos y confiar en mi siempre. También eres la mejor hermana del mundo. Te quiero mucho!.*
- § *A mi novia, la mujer más encantadora del mundo, a ti mi amor, a ti Marjorie. Lo logramos mi vida, este triunfo es tan tuyo como mío. Gracias por comprenderme, tenerme paciencia y darme todo tu amor y apoyo. Continuemos construyendo nuestra felicidad, la vida espera por nosotros!.*
- § *A mis abuelos, Consuelo Dalmagro de Lovera, Pedro Lovera, Adela Rodríguez de Barreto, Elías Barreto y a toda mi familia, porque fueron parte importante en este logro, los quiero... Gracias por su apoyo y por confiar en mí.*
- § *A la Sra. Fanny, mi suegra bella, por estar siempre pendiente de mi y darme todo su apoyo y confianza.*
- § *A la que hoy y siempre será la máxima casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela, mi segunda casa, el lugar donde viví tantas emociones y donde crecí como persona. Siempre te tendré presente.*
- § *A mis tutores, los profesores Edgardo Leal y Alonso de Ojeda por darme la oportunidad de realizar este trabajo y apoyarme en todo momento. Este logro también es de Ustedes.*
- § *Al Dr. Iván Danilo López Hernández, por sus invaluable y oportunos consejos. Es un honor haber contado con su apoyo, no solo por ser uno de los más destacados investigadores en el área, si no también por su calidad humana.*

- § *A los profesores Williams Meléndez y Paulino Betancourt, por prestarme todo su apoyo durante la elaboración de este trabajo, por estar atentos y dispuestos a colaborar en todo momento con sus sugerencias.*
- § *Al profesor Carlos Barrios (“Carlitos”), gracias por ser un ejemplo a seguir para mí durante la carrera, por tus oportunos consejos y por ser un profesor excepcional, por tu forma de enseñar y por tu calidad humana. Gracias amigo!*
- § *A mi amigo de toda la vida Douglas Guadarrama y también a mis amigos y compañeros de tesis Eilyn Santana e Yves Montes, mil gracias por sus oportunos consejos, por confiar en mi y prestarme su incondicional apoyo en todo momento. Siempre los tendré presentes. Gracias amigos!*
- § *A mis amigos de carrera Diana, Ivama y Javier, Jairo, Argenis, Jhonatan, Katy, Jeancarlos, Libia, Fernanda, Mérida, Nancy, Lina, Gesmari, Erika, Anny, David, Andrés, Edwin, por todo su apoyo y también por los buenos momentos.*
- § *Al Sr. Arturo, Sr. Fernando, Ángel, Luis Bilche y Laurita, por apoyarme durante la elaboración de este trabajo.*
- § *Este logro lo dedico muy especialmente a mi tío Gilberto Lovera, mi segundo padre, quien desde el cielo me acompañó en todo momento. Tío, siempre fuiste un ejemplo y parte fundamental en mi vida. Algún día nos volveremos a ver y podremos compartir nuevamente tantos momentos hermosos. Por siempre te querré y tendré presente en todos mis éxitos. Tu sobrino Jorgeluiño.*

*... A todos mil gracias..!*

## ÍNDICE GENERAL

	<b>Pág.</b>
<u>INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</u>	5
1. Ecosistemas de Sabana en Venezuela	5
2. Características coloidales de los Suelos	12
3. Minerales Secundarios	16
4. Dinámica del Fósforo en el Suelo	21
5. Fenómenos de Adsorción	27
6. La Materia Orgánica de los Suelos	38
7. Alternativas de Manejo Agroecológico	44
8. Asfáltenos	48
9. Antecedentes	54
<u>OBJETIVOS</u>	62
<u>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u>	63
1. Diseño experimental	63
2. Materiales	65
3. Isotermas de adsorción de P	67
4. Descripción del método colorimétrico empleado	71
5. Coeficientes derivados de Langmuir y Freundlich	71

	<b>Pág.</b>
<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	72
1. Determinación del pH de la Caolinita	72
2. Isoterma Control de adsorción de P por Caolinita (IC)	72
3. Coeficientes derivados de Langmuir y Freundlich	93
4. Consideraciones acerca de los resultados obtenidos	103
<u>CONCLUSIONES</u>	107
<u>RECOMENDACIONES</u>	109
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	110
<u>ANEXOS</u>	118
1. Balanza analítica	119
2. Centrifugadora	120
3. Espectrofotómetro	121
4. Agitadora	122
5. Caolinita sin emulsión y con emulsión	123
6. pH-metro	124
<u>APÉNDICES</u>	125
1. Cálculos referentes a la dosis de Emulsiones Asfálticas empleadas	126
2. Cálculos referentes a la dosis de P empleadas para la construcción de las Isotermas	127

	<b>Pág.</b>
3. Modelo de cálculo de P adsorbido por Caolinita	128
4. Abreviaturas y Simbología empleada	129
5. Resultados de las Isotermas	131
6. Porcentaje de disminución (-) o incremento (+) de adsorción de P, tomando como referencia los puntos R2 y R6 de las Isotermas	134
7. Resultados para los ajustes lineales por el modelo de Langmuir	135
8. Resultados para los ajustes lineales por el modelo de Freundlich	137
9. Isotermas de adsorción ajustadas por el modelo de Langmuir	139
10. Isotermas de adsorción ajustadas por el modelo de Freundlich	141

**ÍNDICE DE TABLAS**

	<b>Pág.</b>
Tabla. 1. Intervalos usuales para la composición elemental de las sustancias húmicas.	40
Tabla. 2. Distribución de grupos funcionales oxigenados en sustancias húmicas.	41
Tabla. 3. Alternativas agroecológicas de manejo y sistemas de acumulación y transformación de la materia orgánica.	46
Tabla. 4. Diseño experimental.	65
Tabla. 5. Tabla de datos propuesta para la construcción de las isotermas.	69
Tabla. 6. Medidas del pH de la superficie adsorbente.	72
Tabla. 7. Medidas de pH de la isoterma control (IC).	73
Tabla. 8. Medidas de pH de las isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IP-E-ECL) e (IP-E-EAL).	77
Tabla. 9. Medidas de pH de las sotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IPE-ECL) e (IPE-EAL).	80
Tabla. 10. Medidas de pH de las isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IE-P-ECL) e (IE-P-EAL).	82

	<b>Pág.</b>
Tabla. 11. Medidas de pH de las isothermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IEIn-P-ECL) e (IEIn-P-EAL).	82
Tabla. 12. Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) de los minerales de mayor presencia en suelos ácidos de sabanas.	88
Tabla. 13. Comparación entre los coeficientes de correlación lineal $R^2$ .	94
Tabla. 14. Coeficientes de adsorción máxima de Langmuir ( $X_m$ ).	96
Tabla. 15. Capacidad de adsorción de la fase sólida de Freundlich (a).	98
Tabla. 16. Capacidad relativa de adsorción de Freundlich (b).	99

**INDICE DE FIGURAS**

	<b>Pág.</b>
Figura. 1. Relieve de Venezuela, destacándose Los Llanos Orientales.	7
Figura. 2. Mapa taxonómico de suelos de Venezuela.	11
Figura. 3. Estructura cristalina de la caolinita	19
Figura. 4. Reacciones en las que intervienen los fosfatos en el sistema suelo - planta.	23
Figura. 5. Tipos de isotermas de adsorción.	28
Figura. 6. Tipos de complejos superficiales.	32
Figura. 7. Molécula hipotética de ácidos fúlvicos.	39
Figura. 8. Molécula hipotética de ácidos húmicos.	39
Figura. 9. Estructura hipotética para los asfáltenos de Cerro Negro.	49
Figura. 10. Esquema de pre-tratamiento de la muestra de caolinita.	66
Figura. 11. Esquema propuesto para el análisis de fósforo adsorbido.	68
Figura. 12. Isotherma control de la adsorción de P por caolinita (IC).	73
Figura. 13. Fragmento de la superficie lateral de un cristal de caolinita.	75

	<b>Pág.</b>
Figura. 14. Mecanismo de intercambio aniónico del ión ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) sobre una caolinita.	76
Figura. 15. Comparación entre la (IC) y las isothermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IP-E-ECL) e (IP-E-EAL).	78
Figura. 16. Comparación entre la (IC) y las isothermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IPE-ECL) e (IPE-EAL).	80
Figura. 17. Comparación entre la (IC) y las isothermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IE-P-ECL) e (IE-P-EAL).	81
Figura.18. Comparación entre la (IC) y las isothermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IEIn-P-ECL) e (IEIn-P-EAL).	83
Figura. 19. Nucleación de asfaltenos en torno a una partícula sólida.	85
Figura. 20. Simulación del rompimiento de una emulsión asfáltica catiónica.	90
Figura. 21. Mecanismo de intercambio iónico propuesto al emplear emulsión asfáltica catiónica.	90
Figura. 22. Simulación del rompimiento de una emulsión asfáltica aniónica.	92
Figura. 23. Mecanismo de intercambio iónico propuesto al emplear emulsión asfáltica aniónica.	92

**Pág.**

Figura. 24. Comparación entre la isoterma control (IC) y los puntos de prueba (PP).

101

## **INTRODUCCIÓN**

La bonanza de la economía venezolana durante la década de los 70, motivó a que la agricultura se basara en esquemas tecnológicos de altos insumos que se caracterizó por un intenso laboreo de los suelos y por el uso inadecuado de agroquímicos. Además, estas tecnologías se adecuaron a países de climas templados, por lo que al ser empleadas en el trópico, causó un acelerado deterioro de los suelos. Por otro lado, la práctica de una agricultura intensiva de la región de ultisoles arenosos en las sabanas del noreste de Venezuela, conllevó a que estos suelos se vieran gravemente afectados por la erosión y la consiguiente reducción de la capa arable y la fertilidad. Esto llevó a una gran cantidad de investigadores a buscar opciones tecnológicas menos costosas sin sacrificar significativamente los rendimientos agrícolas y que promovieran una mayor protección ambiental. Los cambios en las prácticas de manejo involucran distintas opciones de labranzas e incorporación de residuos que alteran la dinámica de retorno de la materia orgánica y su influencia en el suministro de nutrientes disponibles.

Adicionalmente, las sabanas de Centro y Suramérica, por estar ubicadas en la zona tropical, con relativa abundancia de lluvia, presentan suelos altamente meteorizados, de bajo pH y una baja a muy baja fertilidad natural, siendo común en ellas la deficiencia de algunos elementos esenciales, particularmente de fósforo <sup>[1]</sup>.

En Venezuela, nos encontramos con que aproximadamente 260000 Km<sup>2</sup> del territorio se encuentran conformados por una región fisiográfica con predominio de ecosistemas de sabanas. Estos se encuentran ubicados en las regiones de Los Llanos occidentales, centrales y orientales del país, formados por sedimentos relativamente jóvenes de edad variable: pleistoceno inferior y superior y holoceno <sup>[2]</sup>. Los suelos de estas zonas, se caracterizan por ser muy evolucionados y por lo tanto han de presentar

gran cantidad de minerales secundarios tales como gibbsita, goethita, caolinita, entre otros, los cuales se caracterizan por ser resistentes a las condiciones de meteorización extrema, típicas de los ambientes tropicales y forman parte de la fracción más fina de las partículas que constituyen el sistema multicomponente del suelo.

La gran mayoría de estas partículas corresponden a minerales secundarios de carácter coloidal (diámetros promedio inferior a  $2\mu\text{m}$ ), las cuales, debido a su gran superficie específica y presencia de grupos químicamente activos, son capaces de ejercer una notable influencia sobre las propiedades físicas, químicas y hasta biológicas del suelo <sup>[3]</sup>.

Un ejemplo de esta realidad, es el hecho de que la menor aprovechabilidad de un nutriente en el suelo, generalmente esta asociada con reacciones químicas que culminan en la formación de compuestos no absorbidos por el sistema radical de las plantas, creando una deficiencia que muchas veces se hace evidente a través de síntomas característicos en las hojas y frutos, siendo el fósforo uno de los nutrientes más vinculados a este fenómeno, dado que dicho elemento puede ser adsorbido de modo irreversible por los suelos al ser extraído de la solución del suelo <sup>[4]</sup>.

La propiedad de los suelos de retener iones, se detectó en 1850 en Inglaterra, sin embargo, aun hoy en día quedan algunos conceptos por aclarar a cerca de este importante proceso. Se cree actualmente que la fuerte retención de algunos iones por ciertos suelos, sobre todo del fosfato, no resulta de un solo proceso si no que es la suma de varios fenómenos que ocurren en secuencia. En general, las reacciones no son estequiométricas ni tan rápidas como las de intercambio catiónico <sup>[3]</sup>.

Desde hace algunos años, se ha utilizado la isoterma de adsorción para evaluar el requerimiento externo de fósforo necesario para el adecuado desarrollo de las plantas cultivadas en suelos de sabanas, precisando la cantidad de fertilizante que debe

añadirse a diferentes suelos para alcanzar el requerimiento adecuado en este nutriente [43].

Como ya sabemos, los suelos en su condición natural tienden a retener los fosfatos añadidos, por lo tanto, un medio que permita reducir este proceso es de gran importancia económica. Por esta razón, las reacciones en las que interviene el fósforo, en los suelos, han despertado gran interés, ya que solo un 10% del fósforo añadido como fertilizante es aprovechado por las plantas, mientras que el fósforo restante, es retenido o fijado por el suelo. Por otra parte, las interacciones del hierro y el aluminio con la materia orgánica, de tipo organometálicos, son conocidas como una más de las múltiples interacciones en que participan los iones fosfato en el suelo [5].

En virtud de esta problemática, en los últimos años, se ha propuesto como una alternativa de manejo agroecológico, el empleo de enmiendas orgánicas, tanto animales como vegetales, con la finalidad de maximizar la cantidad de fósforo disponible en la solución del suelo como nutriente esencial en el desarrollo de las plantas y así lograr un mayor aprovechamiento sostenido de los suelos ácido-arenosos propios de los ecosistemas de sabana. Sin embargo, esta técnica no permite aprovechar al máximo al fósforo, debido al papel ambivalente que estas sustancias presentan, siendo capaces de bloquear los sitios de adsorción de fósforo en los suelos, así como también pudiendo adsorber a dicho elemento en su propia estructura.

Basado en lo anterior y en el hecho de que Venezuela por su condición de país petrolero, ofrece relativas facilidades para la adquisición de los derivados del petróleo, el presente estudio busca evaluar el efecto de ambos tipos de emulsiones asfálticas, aniónica y catiónica, como un agente capaz de disminuir la cantidad de fósforo retenido por los suelos, enfocándonos en estudiar dicho efecto, sobre la adsorción de fósforo en una superficie homogénea, en el que se empleará como sustrato, solo a uno de los componentes de la mezcla compleja de los suelos (caolinita), con la finalidad de evaluar

el comportamiento de la isoterma de adsorción de (P) en dicho sistema y poder comparar nuestros resultados con los obtenidos en estudios previos donde se utilizaron muestras de suelo. Esta investigación busca profundizar más en los cambios que produce la debida aplicación de estas enmiendas en las propiedades físicas y químicas de los suelos.

## **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

### **1. Ecosistemas de Sabana en Venezuela**

En Los Llanos venezolanos existen 115.710 Km<sup>2</sup> de sabanas con suelos poco fértiles. En general, se entienden por suelos poco fértiles a aquellos que presentan alta acidez, baja capacidad de intercambio catiónico o una baja disponibilidad de nutrientes esenciales como Ca, Mg, K, P, N. Los órdenes de suelos que en el trópico presentan esta baja fertilidad son los oxisoles, ultisoles y grandes grupos de entisoles, insectisoles y alfisoles <sup>[6]</sup>. Esta baja fertilidad, se ve fomentada por las condiciones topográficas y climáticas de Los Llanos, las cuales han dado origen, a través del tiempo, a las características que presentan estos suelos actualmente. A continuación se describen a los principales factores que son responsables de esta baja fertilidad, como aspectos necesarios para una mejor comprensión de las características fisicoquímicas propias de los ecosistemas de sabanas, tomando como ejemplo a Los Llanos orientales venezolanos.

#### **1.1. Factores que propiciaron la formación de los suelos de Los Llanos orientales venezolanos**

Estos suelos se formaron a partir de un material proveniente de un manto espeso de alteración derivado de rocas ígneas y metamórficas del escudo guayanés y de la serranía del interior. Los ríos al salir del escudo se dirigían hacia el noreste, hacia una zona de depresión ubicada en la región del Golfo de Paria y desembocaban en el mar Caribe, luego al comienzo del periodo del cuaternario ocurrió el basculamiento de la mesa que hizo que los ríos cambiaran sus cursos y en vez de dirigirse hacia el norte y noreste hacia el mar Caribe, tomaron un rumbo hacia el sur, lo que ocasionó cambios en el cauce del río Orinoco y es el origen del entalle del lecho en el cual se escurre

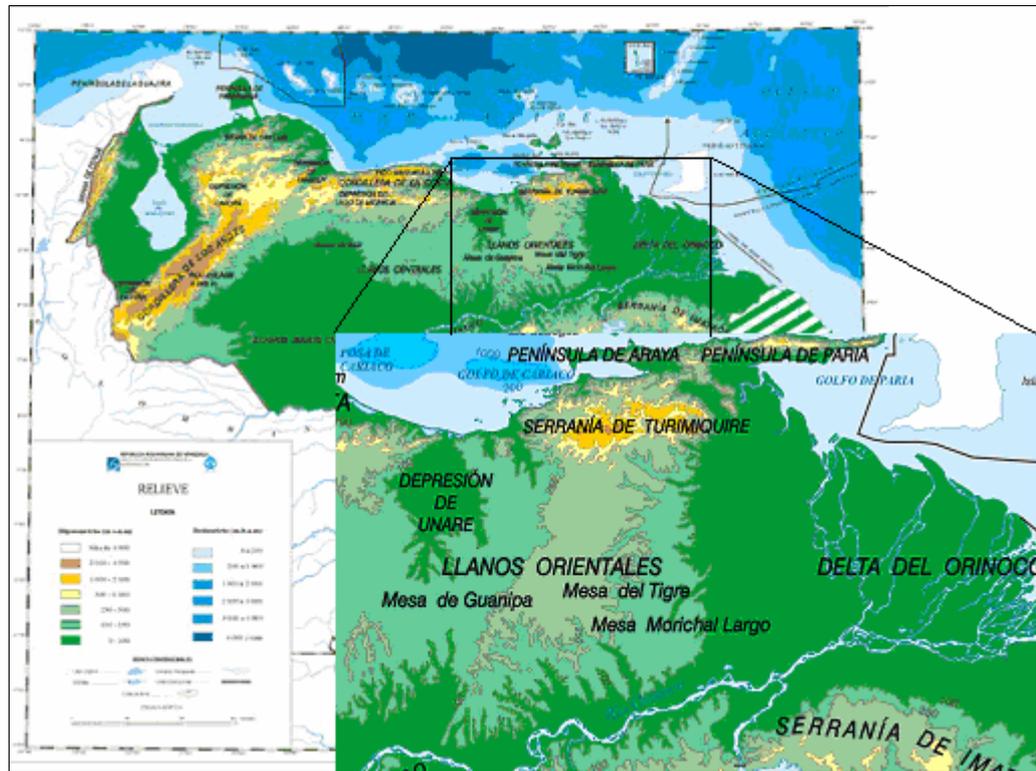
actualmente el mismo <sup>[7]</sup>, además de la topografía característica de Los Llanos Orientales. Todos estos procesos derivaron en lo que hoy se conoce como Formación Mesa, la cual compone casi la totalidad de los suelos de Los Llanos orientales venezolanos.

El proceso erosivo que ha afectado a la Mesa, se mantuvo activo desde el fin de la edificación de la Formación Mesa hasta, prácticamente, la época actual, con variaciones de la intensidad en función de las oscilaciones climáticas del cuaternario. En la Mesa de Guanipa, debido a la topografía plana a suave ondulada y a la casi impermeabilidad del basamento geológico (material bastante arcilloso), predomina la erosión laminar y en surcos. La erosión en cárcavas es poco extendida <sup>[7]</sup>.

## **1.2. Rasgos Topográficos y Geomorfológicos más resaltantes de Los Llanos orientales venezolanos**

La fisiografía general de Los Llanos orientales, es la de una altiplanicie sucesivamente inclinada hacia el sureste y este; encerrada entre la Serranía del Interior al norte y el Macizo Guayanés al sur. Las alturas se distribuyen de las siguientes formas. En el borde noroccidental, desde El Tigre hasta San Antonio de Maturín, Los Llanos orientales presentan sus máximas alturas, que oscilan entre 450m y 300 m sobre el nivel del mar. En la parte central, las alturas varían entre 300m y 100m. En la parte oriental, las alturas oscilan entre 80m y 15m <sup>[7]</sup>.

En el siguiente mapa, se pueden observar los cambios en el relieve que presentan Los Llanos orientales venezolanos:



**LEYENDA:**

<b>Hipsometría (m.s.n.m)</b>		0 - 100		2000 a 3000	
	Más de 4500		Lago, Laguna		3000 a 4000
	2000 - 4500		Embalse		4000 y más
	1000 - 2000	<b>Batimetría (m.b.n.m)</b>			Corriente Permanente
	500 - 1000		0 a 200		Límite Internacional
	250 - 500		200 a 1000		Curva de nivel
	100 - 250		1000 a 2000		

Figura. 1. Relieve de Venezuela, destacándose Los Llanos Orientales (Venezuela Virtual, 2007)

### **1.3. Carácter Bioclimático de las Sabanas de Los Llanos venezolanos**

El clima de Los Llanos orientales es de tipo tropical seco. Hacia el noreste pasa progresivamente a un clima tropical húmedo. Pocas variaciones en el régimen térmico. El promedio anual de temperaturas es alrededor de 26°C, con una variación anual pequeña de 2,8°C. Periodos de lluvias de 7 a 8 meses; junio, julio y agosto corresponden a los meses de máximas lluvias (más de 50% de las precipitaciones anuales). El periodo seco generalmente de 5 meses, comprendido entre diciembre y abril, siendo los meses de mayor sequía marzo y abril. Las lluvias son de corta duración, pero de intensidad fuerte, generalmente en forma de chaparrones. Las lluvias de mayor intensidad ocurren principalmente en junio, o sea, inmediatamente después del periodo seco, cuando la cobertura vegetal está muy escasa. Estas lluvias se caracterizan por ser de gotas grandes y muy intensas. Los vientos son moderados, pero continuos y de dirección constante procedentes del este-noreste; velocidad media anual de 5,8Km/h, llegando a ser de 7,7Km/h en el mes de abril <sup>[7]</sup>.

### **1.4. Principales características de los Suelos de Sabana venezolanos**

Las sabanas se caracterizan por presentar una cobertura de gramíneas herbáceas baja y muy discontinua, las cuales crecen en forma de macollas aisladas. Al final de la época lluviosa cubre apenas un 60% del suelo, mientras que en el periodo de mayor sequía tan solo cubren casi un 25% del suelo, lo cual implica que para esta época del año casi 75% del suelo se encuentra desnudo. Esta baja densidad de follaje no permite una intersección eficaz de las lluvias y por lo tanto el suelo se encuentra muy mal protegido contra la erosión pluvial y el escurrimiento superficial.

Durante el verano, en los sectores donde afloran texturas pesadas, se forma una costra superficial de sequía bastante compacta e impermeable. Al principio de la época húmeda, las primeras lluvias siempre muy fuertes y muy agresivas, caen sobre los

suelos muy desprotegidos y además impermeabilizados, encontrando así condiciones favorables al escurrimiento superficial.

Esta impermeabilización del suelo esta además acentuada por el factor antrópico que causan las quemas. Esto, deseca completamente a los suelos, deshidratan a los óxidos de hierro, peptisan y cuecen las arcillas que así pierden sus propiedades plásticas <sup>[7]</sup>.

Estos suelos en general son muy pobres en elementos nutritivos; la capacidad de intercambio catiónico es de baja a muy baja. Por presentar minerales como caoliníta, gibsitita, goethita y bajo contenido de materia orgánica, los valores de Ca, Mg, Na y K cambiables son bajos. Además, como se mencionó anteriormente, estos suelos son muy ácidos y por lo tanto su fertilidad natural es extremadamente baja.

Por otro lado, estos suelos presentan un buen drenaje y por ende una baja capacidad de retención de humedad, lo cual es un factor limitante para la mayoría de los cultivos <sup>[9]</sup>.

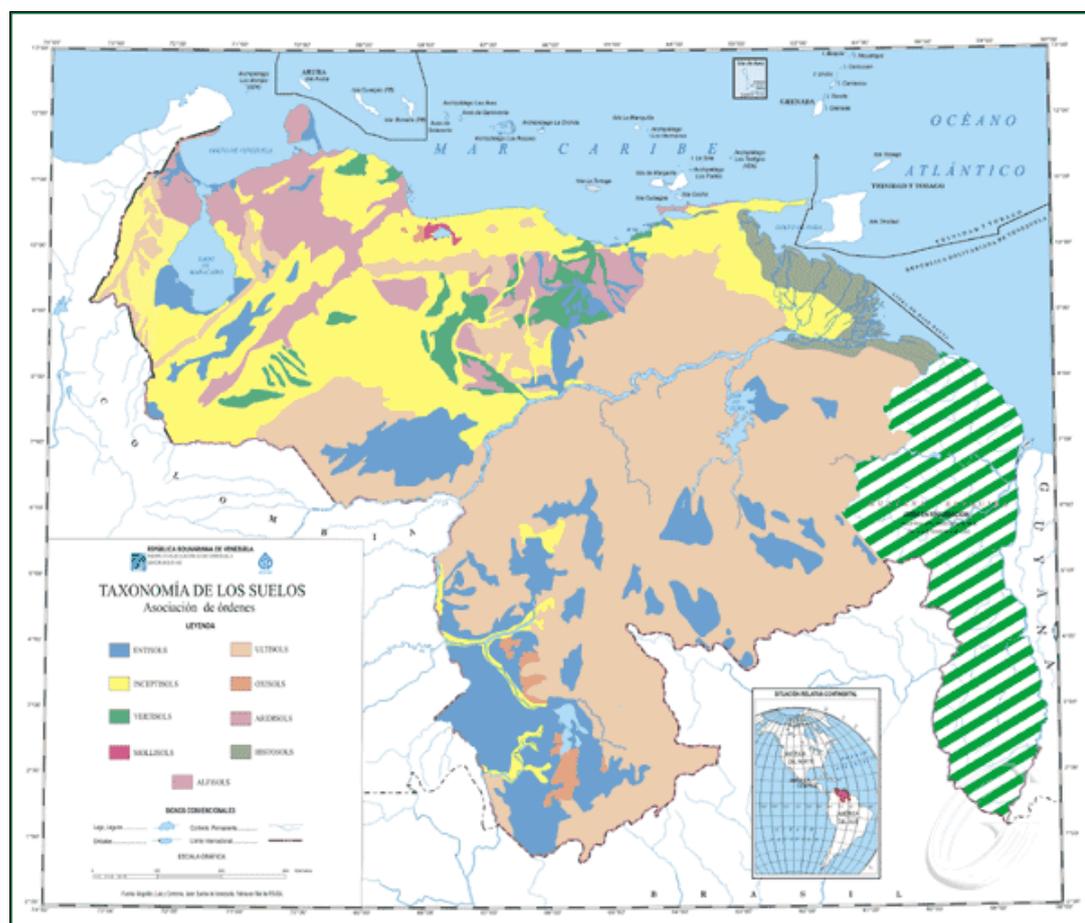
### **1.5. Taxonomía de los suelos de Venezuela**

Venezuela como país ubicado en la zona tropical, presenta una gran diversidad de suelos originados bajo procesos variables de meteorización, pudiéndose encontrar diversas situaciones de acidez <sup>[10]</sup>. Por esta razón, de los once Órdenes de suelos conocidos en el sistema de clasificación denominado “*Soil Taxonomy*”, diez órdenes se presentan en el país <sup>[8]</sup>.

Cabe destacar que los Ultisoles y Oxisoles son ordenes de suelos que evidencian los efectos de la intensa meteorización, muy evolucionados, asociados a sitios de abundantes precipitaciones y altas temperaturas, de baja fertilidad natural,

presencia de óxidos de hierro y aluminio y predominio de arcillas tipo 1:1 como la caolinita. En los ultisoles es típica la presencia de un horizonte argílico, mientras que los oxisoles son característicos por la presencia de un horizonte óxico. El horizonte argílico, se caracteriza por ser un horizonte iluvial de acumulación de arcillas silicatadas, mientras que el horizonte óxico, se caracteriza por estar constituido por una mezcla de óxidos hidratados de hierro, aluminio y arcillas de tipo 1:1 <sup>[4]</sup>. En la Fig. 2, se presenta un Mapa Taxonómico de suelos de Venezuela, donde se puede apreciar la distribución de los mismos.

Como se puede apreciar, los suelos ultisoles y oxisoles, predominan ampliamente en la mayor parte del territorio nacional, siendo motivo de la baja aprovechabilidad agrícola de vastas extensiones de terrenos infértiles. Por esta razón se muestra a continuación una breve exposición sobre las características coloidales de los suelos y descripción de los ambientes asociados a estos.



**LEYENDA:**

	Entisols		Oxisols	<b>Signos convencionales:</b>	
	Inceptisols		Aridisols		Lago, Laguna
	Vertisols		Histosols		Embalse
	Mollisols		Alfisols		Corriente Permanente
	Utisols				Límite Internacional

Figura. 2. Mapa taxonómico de suelos de Venezuela (Venezuela Virtual, 2007) [8].

## 2. Características coloidales de los Suelos

El suelo es la parte de la corteza terrestre más externa en la cual conviven animales, plantas y seres humanos. Por esta razón es de vital importancia conocer los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en este complejo ecosistema.

Desde el punto de vista pedológico, Casanova (1996) define al suelo como “el producto natural proveniente de la desintegración de las rocas por acción del clima y los microorganismos” [4]. Por otra parte, Bornemisza (1982), define a un suelo como “la capa superficial de la tierra formada por componentes inorgánicos no consolidados y con diferentes porcentajes de sustancias orgánicas” [3].

En los suelos pueden identificarse los ambientes *Rizosferico* y *No Rizosferico*. Los primeros corresponden a la parte del suelo inmediata a las raíces (adherida a las mismas). Las características químicas, físicas y biológicas se manifiestan en una porción de apenas 1mm de espesor a partir de las raíces. En esta zona se dan toda una serie de relaciones físicas y químicas que afectan tanto a los organismos vivientes como a la estabilidad y estructura del suelo, tanto por la acción mecánica de las raíces como por la acción agregante de los exudados de los diferentes organismos presentes. Los nutrientes, una vez extraídos del suelo por las plantas y utilizados en los ecosistemas, vuelven al suelo como materia orgánica que se descompone y tras sucesivos ciclos de degradación esta pasa a formar parte integrante del humus o se mineraliza, pudiendo los nutrientes ser entonces utilizados nuevamente por las plantas cerrándose el ciclo. Por otra parte, el *Suelo No Rizosferico*, es la porción de suelo que presenta una rizosfera generalmente inactiva, en la cual el equilibrio biológico se ve afectado por un déficit de nutrientes que limita el fácil enraizamiento de las plantas y su desarrollo.

Los efectos nocivos de la acidez, debidos a las variaciones del pH de los suelos, pueden llegar a ocasionar daños irreversibles a las raíces de las plantas en la rizosfera, dado que esta situación promueve la escasez de calcio, fosfato y molibdeno asimilable como consecuencia de un incremento en los niveles de aluminio, hierro y manganeso solubles y quizás de otros iones metálicos. El aluminio y el hierro en exceso se acumulan en la rizosfera y pueden reducir de modo muy considerable el transporte de fosfatos desde el suelo al sistema vascular de las plantas <sup>[11]</sup>.

Debido a esta situación, es de vital interés en nuestra investigación, comprender algunos aspectos relacionados con la química coloidal de los suelos tal como se describe a continuación.

## 2.1. Los Coloides del Suelo

Las partículas coloidales presentan dimensiones entre 0,2 y 0,001 micras de diámetro, lo cual les confiere una mayor superficie activa capaz interaccionar con los iones de la solución del suelo, pudiendo adsorberlos muy eficientemente. Entre estas partículas, se tienen a las arcillas, el humus del suelo, materiales amorfos de silicio y aluminio, óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y silicio. Todos ellos son responsables en mayor o menor grado de los procesos de intercambio iónico en los suelos.

El *intercambio iónico* es el proceso mediante el cual los iones adsorbidos en la superficie de las partículas del suelo son sustituidos por iones de la solución del suelo. Los iones que son débilmente retenidos en las partículas en contacto directo con la solución del suelo pueden ser rápidamente sustituidos en reacciones de intercambio. Estos iones se denominan "*intercambiables*". Otros iones, por el contrario, pueden ser adsorbidos por las partículas del suelo con tal tenacidad que son liberados con gran dificultad o muy difícilmente. Los iones que presentan este comportamiento se denominan "*no intercambiables*". Los "*Minerales de Carga Variable*" son consecuencia

de este proceso de intercambiabilidad, en los cuales se generan cargas a nivel superficial como resultado de la disociación de iones  $\text{OH}^-$  al disminuir el pH de la solución del suelo. Ejemplo de esta realidad lo presentan minerales como los óxidos e hidróxidos de hierro y de aluminio.

Por otra parte, las cargas que se generan como resultado de las sustituciones isomórficas en las arcillas no dependen de la variabilidad del pH de los suelos, siendo de carácter permanente, por lo que se denominan "*Minerales de Carga Permanente*" a aquellos minerales que presentan este comportamiento.

### **2.1.1. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)**

La (CIC), se define como la cantidad de cationes intercambiables retenidos a un determinado pH por los coloides del suelo. Los resultados suelen expresarse en (meq/Kg), (meq/100g) y (c mol(+)/Kg).

En condiciones de alcalinidad ( $\text{pH} > 6,5$ ) los cationes que dominan son  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Estos cationes son denominados "*Cationes Básicos*", debido a que bajo estas condiciones hay suficientes iones  $\text{OH}^-$  para hacer el sistema alcalino y el número de cargas positivas de estos cationes básicos supere el número de cargas negativas en la superficie de los coloides. En condiciones de acidez ( $\text{pH} < 6,5$ ) los cationes predominantes son  $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$  y por esta razón se denominan "*Cationes Ácidos*". La fuerza con la que los cationes pueden ser retenidos en los sitios de intercambio presenta el siguiente orden:  $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$ .

Generalmente los suelos jóvenes, poco evolucionados o poco meteorizados, tienen un dominio en sus sitios de intercambio de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  en menor cantidad). En la medida en que estos suelos son meteorizados el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiables, disminuyen su cantidad debido a que los sitios de intercambio son

ocupados principalmente por  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{H}^+$ . Esto viene a ser resultado de tres cambios importantes que ocurren durante el proceso de meteorización: 1) un aumento en la acidez lo cual es una fuente de  $\text{H}^+$  como factor de meteorización y también para ser adsorbidos en los sitios de intercambio, 2) la desaparición gradual de minerales primarios y  $\text{CaCO}_3$ , lo cual disminuye el potencial para mantener un alto nivel de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiables, 3) un aumento en la solubilidad del  $\text{Al}^{3+}$  y otros minerales que son fuente de  $\text{Al}^{3+}$  y que es adsorbido en forma intercambiable.

### 2.1.2. Capacidad de Intercambio Aniónico (CIA)

Así como existen coloides del suelo que tienen cargas negativas responsables de la capacidad de intercambio catiónico, también existen coloides que generan cargas positivas y son responsables del proceso denominado “*Capacidad de Intercambio Aniónico*” (CIA). Mediante este proceso los aniones en el suelo (nitratos, fosfatos, cloruros, sulfatos), pueden sustituir los grupos  $\text{OH}^-$  en los minerales de arcilla, especialmente la caolinita por poseer gran cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  en comparación con otras arcillas.

Por esta razón los suelos altamente meteorizados y de carácter ácido, con predominio de caolinita, exhiben ambos tipos de procesos de intercambio. Mientras que en los suelos más evolucionados del trópico, enriquecidos en óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio (geothita y gibbsita), puede presentarse la situación en que las cargas positivas (CIA) dominan por sobre las cargas negativas (CIC), especialmente a bajos niveles de materia orgánica <sup>[4]</sup>.

Como se puede apreciar, la fracción del suelo responsable de los fenómenos de intercambio iónico, esta íntimamente relacionada con la abundante presencia de minerales secundarios de carácter coloidal. Por lo tanto se muestra a continuación una breve exposición sobre los minerales secundarios de mayor presencia en este tipo de

suelos, los cuales además, son responsables en gran medida del comportamiento del ión fosfato y otros nutrientes en los ecosistemas de sabana.

### 3. Minerales Secundarios

Las sabanas de Los Llanos orientales presentan condiciones favorables para la presencia de suelos altamente meteorizados de acuerdo a lo explicado anteriormente. Los minerales secundarios se forman bajo las condiciones de temperatura y presión que generalmente se encuentran en la superficie de La Tierra y a través de la meteorización de minerales ya existentes. El resultado de este proceso conlleva a que la solución del suelo se enriquezca en iones, los cuales pueden ser lavados, ser adsorbidos en la superficie de las arcillas o servir como fuente de nutrimento para las plantas. También estos iones pueden recombinarse para formar otros minerales secundarios.

Por ejemplo, la meteorización de los feldespatos produce la liberación de  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  y ácido silícico. Por otra parte, la ortoclasa alterada, parte del ácido silícico y el aluminio pueden recombinarse y en presencia de agua para formar arcilla:



La caolinita es el material sólido que resulta de la reacción, mientras que el ácido silícico y el hidróxido de potasio pasan a la solución del suelo pudiendo ser lavados u ocurrir que parte del potasio pueda ser retenido por la arcilla, plantas o microorganismos.

La presencia de sustancias que acidifiquen el medio, como por ejemplo: CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → 2H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>), acelera la descomposición de los minerales primarios y favorece la formación de arcillas (caolinita):

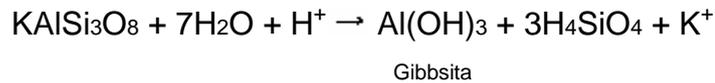


Ortoclasa

Arcilla (Caolinita)

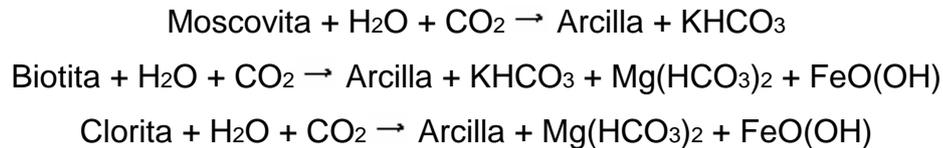
Ácido Silícico

Un intenso lavado como el que ocurre en las regiones tropicales puede remover todo el Sílice, resultando en la formación de Hidróxido de Aluminio o Gibbsita:



Gibbsita

Otro ejemplo lo es el efecto de la meteorización sobre micas y cloritas para formar arcillas. En ese proceso se liberan cationes que se pierden por lavado, se adsorben sobre las partículas sólidas del suelo y/o precipitan en forma soluble:



El K<sup>+</sup> y el Mg<sup>2+</sup>, se pueden perder por lavado o ser adsorbidos, pero el hierro que en la Biotita y Clorita normalmente esta en la forma reducida (Fe<sup>2+</sup>), al producirse la meteorización es liberado y oxidado a la forma (Fe<sup>3+</sup>) para posteriormente precipitar bajo la forma de Goethita (FeO(OH) muy insoluble), y puede recubrir otras partículas del suelo dándole colores marrón amarillento. Si ocurre una meteorización más intensa, el resultado final de la transformación de micas es (al igual que en los Feldespatos) la

formación de Caolinita, y finalmente Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dándole este último mineral una coloración rojiza a los suelos <sup>[4]</sup>.

### 3.1. Caolinita (Aluminosilicato)

Las arcillas silicatadas pueden ser clasificadas en cuatro grupos de acuerdo a el numero y arreglo de las capas tetraédricas y octaédricas que componen su unidad cristalina. Según Casanova (1996), estos grupos son los de la Caolinita (1:1), Montmorillonita (2:1), Illita (2:1) y Clorita (2:2), donde la relación expresada entre paréntesis indica la relación entre capas (tetraédricas : octaédricas) que presentan las respectivas unidades cristalinas.

La Caolinita en su unidad cristalina esta constituida por una capa de tetraedros y otra de octaedros, por lo que la relación entre ambos tipos de capas es la expresada anteriormente (1:1). Los octaedros están formados por cationes  $\text{Al}^{3+}$ , rodeados por 6 aniones (2 de  $\text{O}^{2-}$  y 4 de  $\text{OH}^-$ ).

Las dos capas que constituyen la unidad estructural cristalina de la caolinita se puede apreciar en la Fig. 3. Como se observa, los tetraedros y octaedros se encuentran unidos fuertemente entre si por átomos de oxigeno, los cuales están compartidos por el Si y el Al.

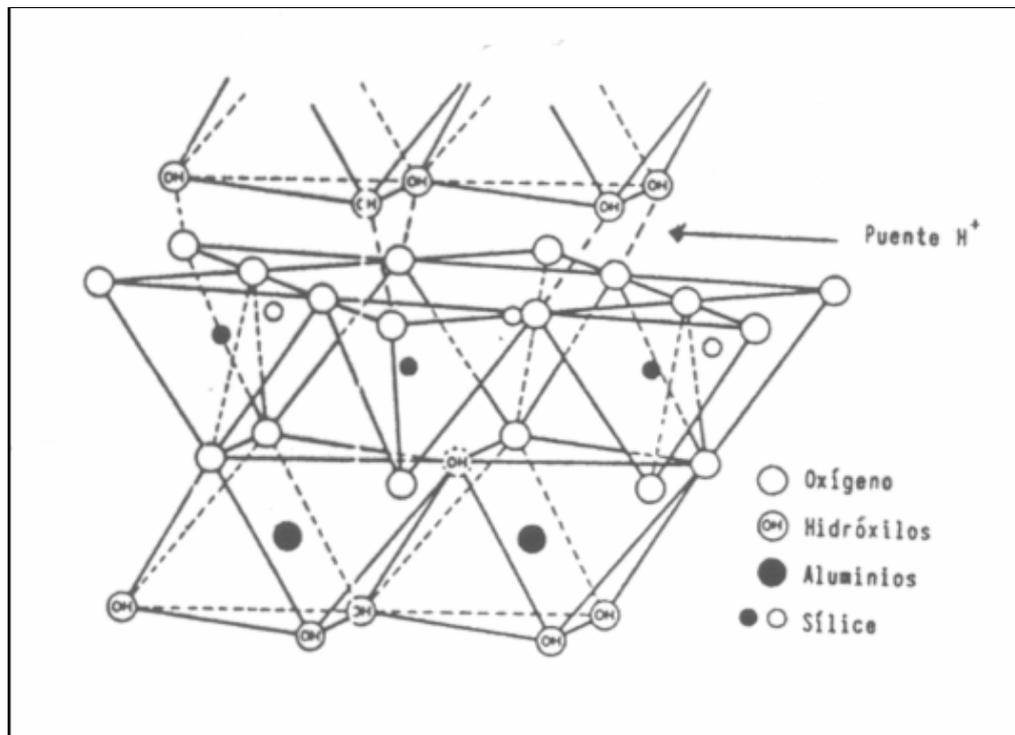


Figura. 3. Estructura cristalina de la caolinita (Casanova, 1996) <sup>[4]</sup>.

El crecimiento de los cristales se logra por el apilamiento de muchas unidades estructurales superpuestas, en las cuales los grupos (OH) que están unidos al Al en la capa octaédrica están muy cerca de los oxígenos de la capa tetraédrica adyacente, estableciéndose interacciones tipo “Puente de Hidrogeno” entre los oxígenos y grupos (OH) antes mencionados, lo cual le permite a la estructura de la arcilla adquirir suficiente rigidez como para desarrollar cristales relativamente espesos. Como resultado de este arreglo estructural, se tiene que la caolinita presenta las siguientes propiedades:

- Como resultado del modo de agregación de las unidades cristalinas, se ve favorecida la formación de partículas grandes de este mineral que mejora la permeabilidad de los suelos. Por lo tanto es de esperar que los suelos con predominio de caolinita posean buenas características físicas.

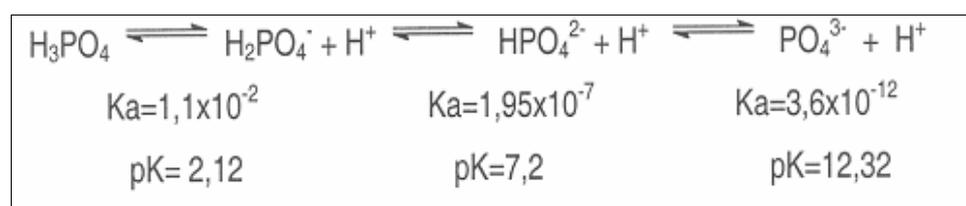
- El agua y los cationes no pueden penetrar en el espacio interlamilar y por lo tanto no pueden causar expansión y contracción al darse el humedecimiento y secado de los suelos. Por esta razón los suelos con predominio de caolinita son menos expansivos que aquellos que presentan cantidades similares de otras arcillas.
- La caolinita no tiene posibilidad de experimentar sustituciones isomórficas, por lo que su estructura siempre esta eléctricamente balanceada y prácticamente nunca presenta cargas eléctricas por este motivo. Sin embargo, debido a la disposición espacial de los grupos (OH) de su estructura, eventualmente puede experimentar disociación de dichos iones por variaciones del pH de la solución del suelo, específicamente al disminuir este <sup>[4]</sup>.

#### 4. Dinámica del Fósforo en el Suelo

Se presenta casi exclusivamente como ortofosfatos derivados del ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), calcio y aluminio. Los compuestos formados pueden encontrarse en forma de iones en solución, sales cristalinas o sales adsorbidas por los coloides del suelo, pudiendo ser adsorbido por estos directamente o formando enlaces de gran estabilidad con los hidróxidos de hierro, aluminio o manganeso que forman parte de estos coloides. Estos últimos constituyen el “fósforo fijado” [12].

Las plantas absorben fósforo fundamentalmente bajo la forma de ortofosfato, principalmente  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y en menores proporciones  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Las cantidades relativas de estas formas aniónicas absorbidas por las raíces depende del pH del suelo. A valores bajos de pH predomina la absorción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  mientras que si el pH aumenta predominara la absorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  [4].

El sistema de fósforo se encuentra condicionado por el pH del medio, así, el ácido fosforico se disocia de la siguiente manera [11]:



donde  $K_a$  es la constante de disociación ácida y  $pK = -\log(K_a)$ .

La fuente más importante de fósforo en el suelo son los minerales, la materia orgánica, los fertilizantes y los residuos vegetales y animales. El fósforo que ha sido absorbido por las plantas parcialmente regresa al suelo a través de los residuos después de cosechar el cultivo o por el estiércol de los animales. La materia orgánica al mineralizarse libera fósforo orgánico en formas fácilmente aprovechables por las

plantas o puede absorber el fósforo en sus radicales orgánicos. Estas formas pueden ser liberadas a la solución del suelo muy lentamente en un periodo de varios años. Una vez que el fósforo es absorbido por el sistema radical de las plantas, este pasa a desarrollar una serie de funciones muy importantes para el exitoso desarrollo y producción de los cultivos.

Las principales formas de fosfatos orgánicos, son el fosfato de inositol y los ácidos nucleicos. El nivel de fósforo orgánico en los suelos puede variar entre un 3 y un 85 % del fósforo total <sup>[12]</sup>. Los fosfatos de inositol llegan al suelo tanto por restos vegetales como por excrementos de animales. Este compuesto es muy estable y sus sales, excepto con los metales alcalinos, son muy solubles. La configuración principal de los inositoles esta dada por el arreglo de grupos (-OH) alrededor del hexahidrox ciclohexano (ciclo del inositol) <sup>[3]</sup>.

Por su parte, las principales formas de fosfato inorgánico están limitadas a los minerales tales como la vivianita (fosfato de Fe), la variscita (fosfato de Al) y en mayor abundancia las apatitas (fosfatos de Ca). La abundancia relativa de cada uno de estos compuestos variará de acuerdo al origen del suelo, a los niveles de materia orgánica y al pH, siendo todos ellos de menor solubilidad que los compuestos fosfatados orgánicos <sup>[12]</sup>.

#### **4.1. Flujos de Fósforo en el suelo Rizosférico**

Los fosfatos interactúan en un sistema dinámico – heterogéneo que envuelve las raíces de las plantas, la solución y la fase sólida del suelo. Bajo condiciones de crecimiento vegetal activo, la tendencia de los iones fosfatados es a difundirse hacia las raíces de las plantas y ser absorbidos por ellas; una vez que la solución del suelo es agotada en fosfatos, desde la fase sólida es liberada cierta proporción del fosfato superficial a través de un proceso de desorción, en el cual intervienen aniones

orgánicos e inorgánicos comúnmente asociados al ambiente relativo a las raíces; de la misma manera, la descomposición (mineralización) de la materia orgánica enriquece en fosfato la solución del suelo. Si el nivel de fosfato en solución se incrementa por ejemplo, mediante adición de fertilizantes solubles en agua, la adsorción de estos fosfatos sobre la superficie del suelo o su precipitación como compuestos relativamente insolubles serán procesos que dominaran los equilibrios de fosfato. En el siguiente esquema (Fig. 4.), se presentan las diferentes reacciones en las que intervienen los fosfatos en el sistema suelo – planta <sup>[5]</sup>.

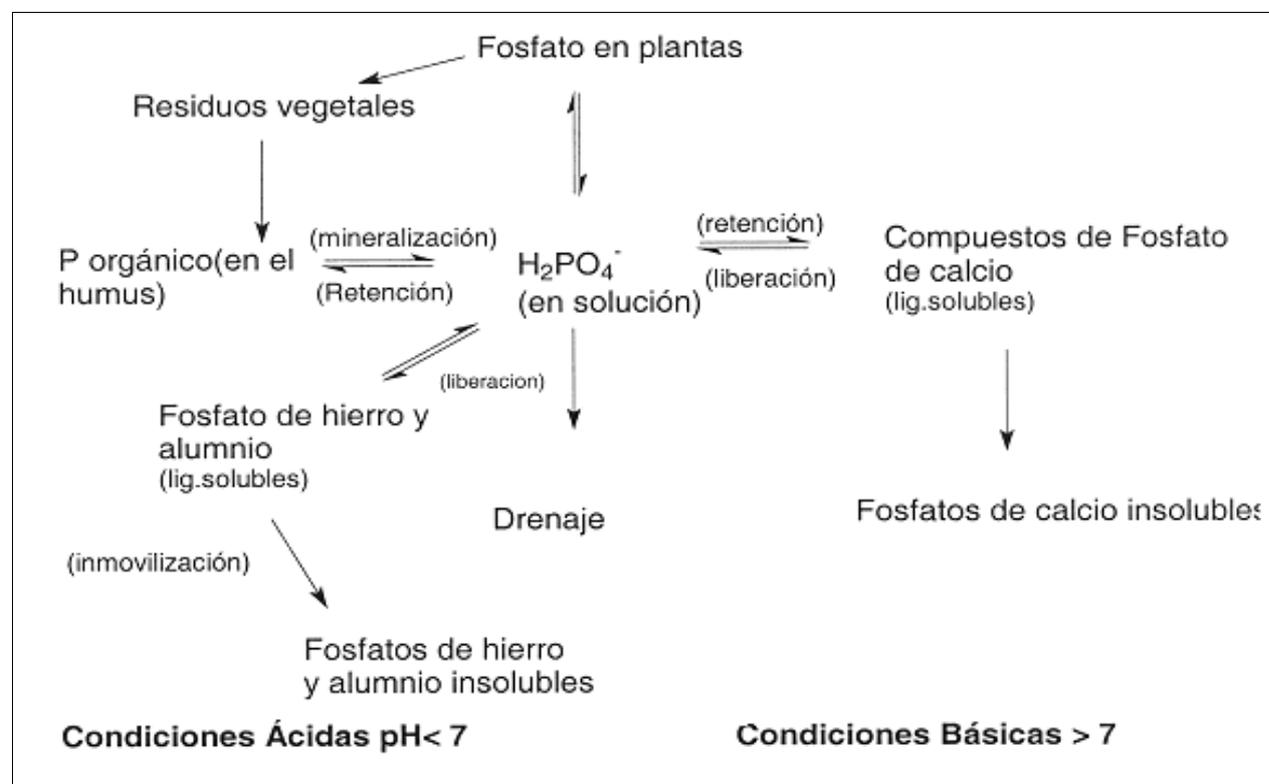


Figura. 4. Reacciones en las que intervienen los fosfatos en el sistema suelo – planta. (López-Hernández, 1977) <sup>[5]</sup>.

## 4.2. Reacciones del Fósforo en el Suelo

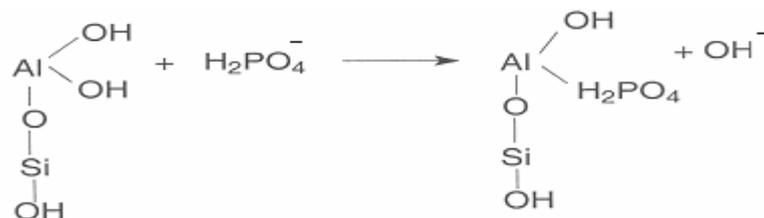
Se ha encontrado que el fósforo en el suelo puede reaccionar básicamente de tres maneras diferentes <sup>[13]</sup>:

- Por procesos de Adsorción o de Intercambio Aniónico: se tienen interacciones químicas y físicas donde el grupo  $\text{PO}_4^{-3}$  se intercambia con grupos  $\text{OH}^-$ , lo cual se evidencia por un aumento en el pH.
- Por Sustitución Isomórfica: estas ocurren cuando se está formando la red cristalina de un mineral, son poco frecuentes y ocurren especialmente a temperaturas elevadas.
- Reacciones de Precipitación: ocurren a distintos pH (a bajos pH con cationes como  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  y en condiciones básicas con cationes como el  $\text{Ca}^{2+}$ ), tales reacciones están controladas por los productos de solubilidad de los compuestos formados.

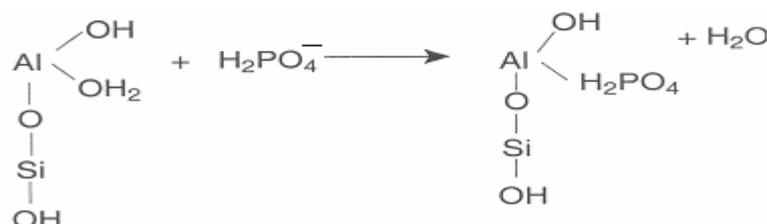
Según esto, se proponen varias teorías para tratar de comprender los mecanismos de adsorción de fósforo en suelos <sup>[13]</sup>:

**4.2.1. Adsorción por Arcillas:** estas pueden ser de varios tipos.

Intercambio con grupos  $\text{OH}^-$ : estos ocurren en condiciones ácidas y se evidencian por un aumento en el pH.



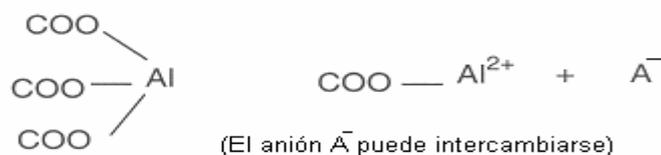
Intercambio con grupos OH<sub>2</sub>: ocurren en condiciones más ácidas que las anteriores sin cambiar el pH del medio.



Puente con catión: se produce cuando el fosfato se enlaza con un catión para luego interactuar con el aluminio y se evidencia por un aumento en la capacidad de intercambio catiónico. Puede ocurrir también con la materia orgánica.

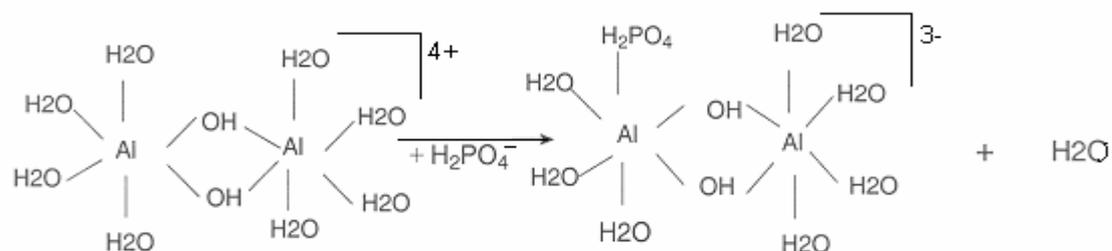


Materia orgánica

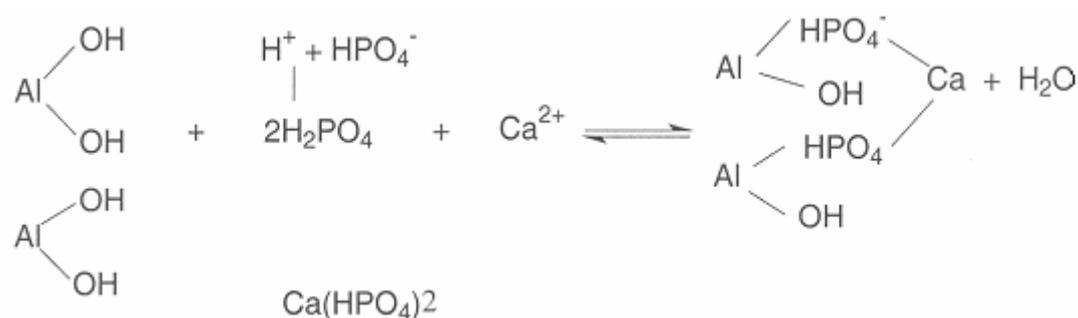


**4.2.2. Adsorción por Hidróxidos de Aluminio:** puede darse a través de dos mecanismos.

Fijación en polímeros de Aluminio: Se puede aumentar la capacidad de intercambio catiónico.



Adsorción en hidróxidos superficiales: por precipitación al formarse compuestos, como la variscita y la estrengita, y simultáneamente reacciones de adsorción sobre la superficie de estos compuesto.



Los procesos de adsorción de fósforo en minerales secundarios, específicamente en caolinita, que evaluaremos en el presente trabajo de investigación, se fundamentan en las interacciones fisicoquímicas que se generan entre los iones fosfato y la superficie de este mineral. Por esta razón, a continuación, se hace una breve descripción sobre los fenómenos de adsorción.

## 5. Fenómenos de Adsorción

La adsorción, es el fenómeno por el cual una sustancia atraída por fuerzas electrostáticas de Van Der Waals o químicas, se une a la superficie de otros por un periodo más o menos corto. Según la naturaleza de las fuerzas que intervienen en la unión, se habla de cambio iónico cuando estas son electrostáticas; de adsorción física cuando son de Van Der Waals y de adsorción química o quimiadsorción, cuando intervienen fuerzas químicas, especialmente enlaces covalentes de diferentes tipos. En los suelos, por ser sistemas muy complejos y heterogéneos, actúan al mismo tiempo diferentes fuerzas de retención.

Una molécula adsorbida difiere apreciablemente de otras no adsorbidas de la misma especie, no solo por su movilidad restringida, si no porque se orientan y de ser posible se polarizan bajo el efecto del adsorbente. Así mismo, en las superficies de tamaño constante la cantidad adsorbida dependerá entre otras cosas de la temperatura. En consecuencia, en el caso de elevadas temperaturas, como ocurre en los trópicos y en las zonas templadas en verano, aumentara la desorción de sustancias del suelo. Por lo tanto la adsorción es el resultado del equilibrio entre fuerzas de atracción que inmovilizan a las partículas y la agitación térmica que las mueven.

En el laboratorio, los fenómenos de adsorción se estudian a temperatura constante y con frecuencia varia la cantidad de sustancia adsorbente. Las curvas que se obtienen en estos experimentos a temperaturas constantes suelen denominarse isotermas, entre las cuales existen cinco tipos principales, tal como se muestra en la (Fig. 5) <sup>[3]</sup>. La representación de los fenómenos de adsorción en función de las diferentes variables fisicoquímicas que se controlan en los sistemas homogéneos, constituyen los modelos de adsorción.

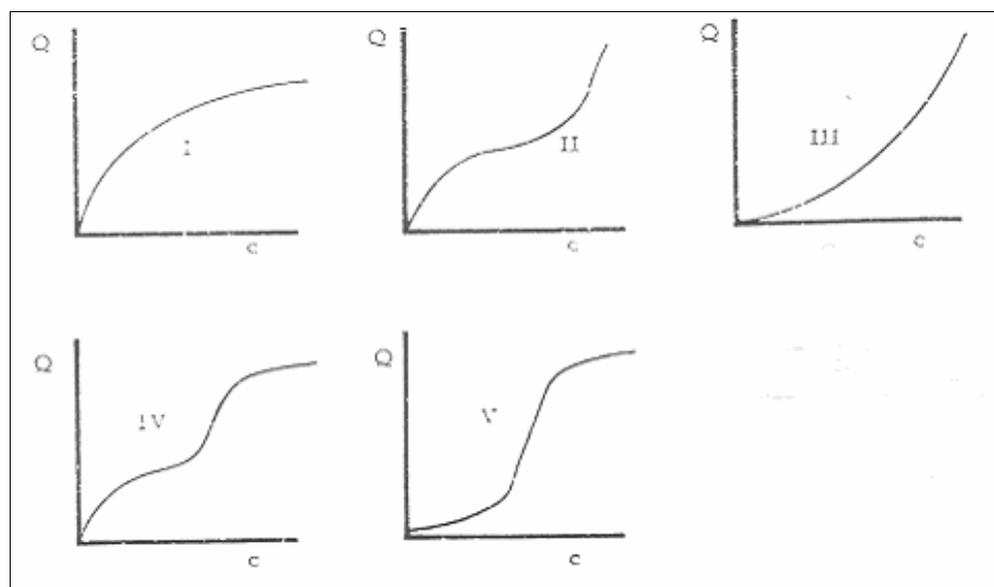


Figura. 5. Tipos de isothermas de adsorción. En las ordenadas: concentración de la sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente (Q). En las abscisas: concentración de la sustancia que se adsorbe (c). (Bornemisza, 1982) <sup>[3]</sup>.

### 5.1. Fisiadsorción y Quimiadsorción

Los principales estudios sobre adsorción y catálisis superficial fueron hechos en 1834 por Michael Faraday, quien estudió en especial las reacciones con gases sobre superficies, percatándose de que estas reacciones ocurren en películas adsorbidas donde el catalizador sólido ejerce una fuerza de adsorción sobre las moléculas del gas y ocasiona que estén presentes en concentraciones mucho más altas que en el cuerpo principal del gas. Sin embargo, se ha demostrado que esto no es cierto, ya que las mismas superficies pueden originar diferentes productos de reacción <sup>[14]</sup>.

Ahora bien, la adsorción se ha definido como la retención de líquidos o gases en la superficie de cuerpos sólidos, debida a la atracción entre moléculas de la superficie del adsorbente y las del fluido, siendo el límite que separa a dos fases la superficie o la interfase. Los átomos y moléculas se pueden unir a las superficies de diferentes modos,

encontrándose dos tipos de adsorción: la fisiadsorción y la quimiadsorción. En la fisiadsorción, se produce una interacción de Van Der Waals entre el adsorbato (sustancia fijada) y el sustrato, es una interacción de largo alcance pero débil y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación, entre (300-500)kJ/mol. Esta energía puede ser adsorbida en forma de variaciones de red y disipada como calor, de modo que la partícula perderá gradualmente su energía y se unirá finalmente a la superficie (proceso de acomodación) <sup>[15]</sup>.

Una partícula adsorbida físicamente vibra en un pozo de potencial poco profundo y podría desprenderse de la superficie al cabo de poco tiempo. La velocidad de desorción es de primer orden y tiene una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius, con una energía de activación comparable a la entalpía de fisiadsorción. El  $t_{1/2}$  para la permanencia en la superficie tiene una dependencia con la temperatura:

$$K_{ads} = e \cdot e^{-(E_a/RT)} \quad [1]$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / K_{ads} = t_0 \cdot e^{-(E_a/RT)} \quad [2]$$

“La quimiadsorción fue considerada por primera vez en 1916 por el químico estadounidense Irving Langmuir” (Laidler, 1987) <sup>[14]</sup>, aquí las partículas se unen a la superficie formando un enlace químico, generalmente covalente (8,37x10<sup>4</sup> – 4,19x10<sup>5</sup>) kJ/mol y tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato. Una molécula adsorbida de esta manera se puede disociar ante la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales. La existencia de fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimiadsorción es una de las razones de que en las superficies se catalicen reacciones.

Una consecuencia importante de la quimiadsorción es que después de que la superficie se ha cubierto con una sola capa de moléculas adsorbidas, queda saturada, pudiendo solo ocurrir adsorción adicional sobre la capa ya presente, solo del tipo fisiadsorción (interacciones más débiles), por ello Langmuir insistió en que la quimiadsorción incluye la formación de una capa unimolecular. Esto ha sido confirmado por posteriores investigadores, encontrándose que estas cesan después que se forma la capa unimolecular, pero es la fisiadsorción la que puede generar capas adicionales [14].

“La quimiadsorción es por lo general exotérmica” (Atkins, 1986), debido a que para que un proceso sea espontáneo requiere un  $\Delta G < 0$  negativo y dado que la libertad de translación del adsorbato se reduce cuando es adsorbido,  $\Delta S$  disminuye. Por lo que para que [15]:

$$\Delta G = \Delta H - T.(\Delta S) \quad [3]$$

$\Delta H$  ha de ser  $< 0$ . Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y tiene una elevada movilidad de translación sobre la superficie.

La entalpía de adsorción depende de la extensión de superficie cubierta, porque las partículas adsorbidas interactúan entre ellas. Si las partículas se repelen, el  $\Delta H_{ads}$  resulta menos exotérmico al aumentar el recubrimiento. Estas especies se sitúan sobre la superficie de un modo desordenado hasta que las exigencias del empaquetamiento requieren orden.

Si las partículas se atraen entre si, tienden a agruparse en islas y el crecimiento tiene lugar por los bordes de estas. Muestran transiciones orden – desorden cuando se

calientan tanto, que el movimiento térmico supera las interacciones partícula – partícula, pero no lo suficiente para que se produzca la desorción.

## 5.2. Adsorción Específica y No Específica de iones sobre superficies sólidas

Los iones de una solución acuosa al entrar en contacto con una superficie sólida, pueden ser adsorbidos por esta, formando diferentes tipos de complejos superficiales donde la estabilidad termodinámica de los mismos depende del tipo y fortaleza de las interacciones fisicoquímicas que en ese sistema estén involucradas.

Por esta razón y a modo de poder establecer diferencias entre los diferentes tipos de complejos superficiales que se pueden formar, tenemos que estos pueden ser clasificados como complejos de esfera interna, complejos de esfera externa y complejos de capa difusa.

Los complejos que se forman directamente entre el metal del sustrato (superficie sólida) y un anión o entre el oxígeno de un grupo funcional hidroxilo unido al sustrato y un catión, por medio del establecimiento de interacciones químicas de tipo covalentes o iónicas que proporcionan gran estabilidad a los enlaces formados, se denominan complejos de esfera interna. Por el contrario, cuando el anión o el catión que forman el complejo están enlazados al grupo funcional a través de una molécula de agua por medio del establecimiento de fuerzas electrostáticas (solvatación), el complejo resultante se denomina de esfera externa.

La unión entre los iones y el sustrato, tanto en los complejos de esfera interna como también en los de esfera externa, tienen carácter localizado. Pero si el ión se encuentra más alejado del sustrato, pero lo suficientemente cerca como para sentir su carga superficial, éste puede todavía sentirse electrostáticamente unido a la partícula coloidal. Esta atracción ya no es localizada y no se puede asignar un sitio de adsorción

específico de la partícula. Este tipo de complejos son los denominados de Capa Difusa, ya que presentan un carácter deslocalizado de la atracción electrostática, siendo consecuentemente los más inestables.

En consecuencia, la formación de un complejo de esfera interna se denomina adsorción específica y se realiza por medio de enlaces iónicos o covalentes. Por el contrario, la formación de un complejo de esfera externa de capa difusa, se denomina adsorción no específica y se realiza por medio de fuerzas electrostáticas. Esta distinción es muy importante en la química de los suelos, ya que sólo son intercambiables los iones que forman complejos de esfera externa o de capa difusa, pero no así los de esfera interna. Solo los intercambiables pueden considerarse como nutrientes para las plantas y solo ellos intervienen en la fertilidad de un suelo <sup>[55]</sup>.

A continuación, en la (Fig. 6), se muestra esquemáticamente la diferencia entre los tres tipos de complejos superficiales antes descritos.

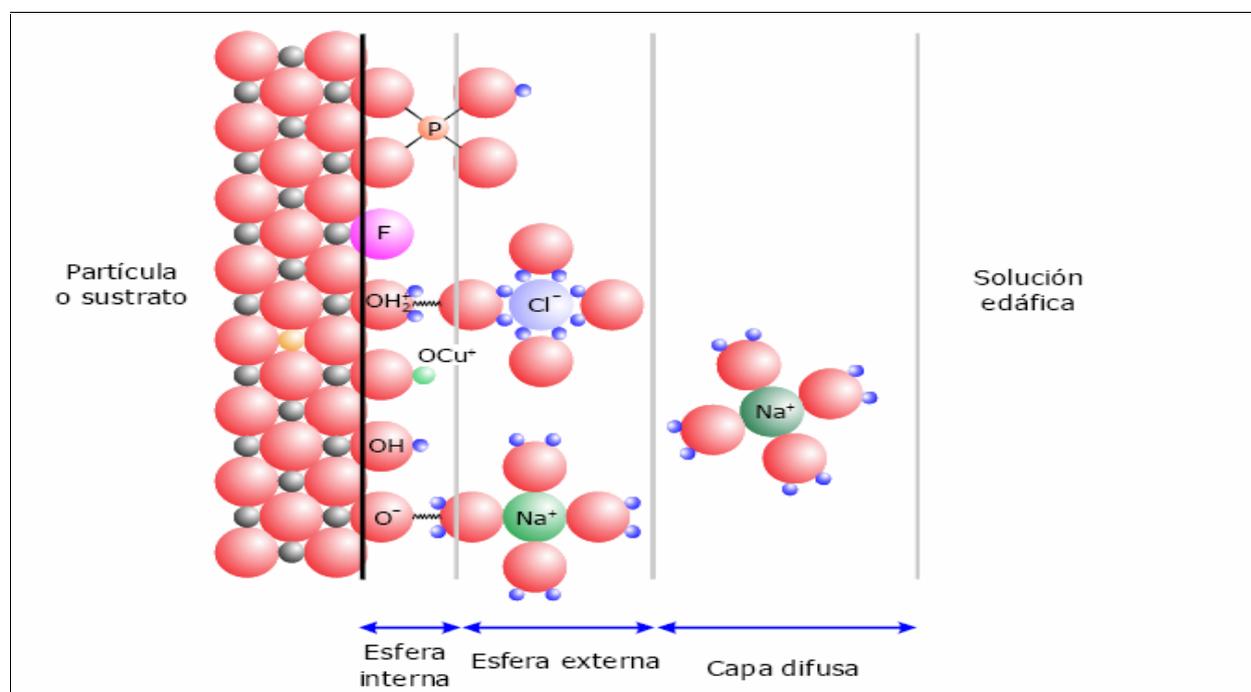


Figura. 6. Tipos de complejos superficiales (Gómez y Gimero, 2008) <sup>[55]</sup>.

### **5.3. Dependencia de la Energía Potencial de una partícula con respecto a la distancia que hay hasta la superficie del sustrato**

A medida que la partícula se aproxima a la superficie, su energía disminuye al ir siendo físicamente adsorbida a un estado precursor previo a la quimiadsorción <sup>[15]</sup>. Al moverse la molécula al estado de quimiadsorción, existe un aumento inicial de la energía potencial a medida que el átomo de sustrato ajuste sus enlaces en respuesta a la partícula que se acerca. Debido a esto se puede esperar que en todos los casos exista una barrera de energía potencial que separa los estados precursores y los de quimiadsorción, pudiendo ser baja y no superar la energía de una partícula estacionaria distante, por lo que se encuentra que no se requiere que el proceso sea activado y cabe esperar que sea rápido. En algunos casos la barrera crece, diciéndose que tales adsorciones deben ser activadas y son más lentas que las que no requieren ser activadas. Con esto se demuestra que las velocidades no son un buen criterio para distinguir entre fisiadsorción y quimiadsorción. Esta última puede ser rápida si la energía de activación es ( $\leq 0$ ), pero puede ser lenta si esta es grande. La fisiadsorción es por lo general rápida, pero puede ser lenta si la adsorción se produce en un medio poroso. También es importante destacar que la fisiadsorción inicial es una característica importante en el proceso de quimiadsorción, ya que de no existir esta primera etapa, habría una energía de activación muy superior para la quimiadsorción, por consiguiente siempre se favorece el proceso que pasa por la etapa de fisiadsorción.

En función de los términos descritos anteriormente, a continuación se hace referencia a las isotermas de adsorción como un modelo útil en la descripción de los procesos de adsorción de fósforo. Estos relacionan la medida del tamaño del sistema ajustando los datos de adsorción a una isoterma previamente descrita.

Para representar matemáticamente los fenómenos de adsorción, se suele recurrir a las ecuaciones fisicoquímicas que se utilizan en sistemas más homogéneos, tales como la isoterma de Freundlich y la isoterma de Langmuir <sup>[3]</sup>.

#### 5.4. Isoterma de Freundlich

Es una ecuación empírica con la cual se trata de representar fenómenos cuya descripción gráfica corresponde al tipo de curva I de la (Fig. 5). Se representa la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente (Q), por ejemplo, miligramos de fósforo por gramos de suelo en función de la cantidad aplicada de la sustancia que se adsorbe (c). La ecuación se escribe:

$$Q = a.c^b \text{ [4]}$$

donde a y b son constantes del sistema adsorbente.

La ecuación anterior, también se puede reescribir en su forma lineal como:

$$\text{Log}(Q) = \text{Log}(a) + b.\text{Log}(c) \text{ [5]}$$

Si se representa esta ecuación ( $\log(Q)$  vs.  $\log(c)$ ), se obtiene una línea recta con pendiente b y una intersección en el eje de las ordenadas representada por  $\log(a)$ . Se ha observado en muchos sistemas, que b varía entre 1 y 0,1. Cuando se trabaja con concentraciones bajas, la pendiente tiende a ser muy alta, lo que indica adsorción intensa.

Una ventaja de esta isoterma es que, por ser una ecuación empírica, no presupone nada y así no compromete al operario. Sin embargo, por ser una curva cóncava hacia arriba, indica una adsorción ilimitada que no corresponde a la situación

real en los suelos; por otra parte, la ecuación tampoco indica una adsorción máxima, a diferencia de la ecuación de Langmuir, lo cual tampoco corresponde a una propiedad real de los suelos [3].

### 5.5. Isoterma de Langmuir

Se trata de una función hiperbólica que se derivó de una representación simplificada de la teoría de gases. Se estima que esta ecuación es de gran aplicabilidad en la química de suelos, aunque en ciertos casos parece ser necesario ampliarla, ya que la versión original fue derivada para sistemas más sencillos que los suelos [3].

Langmuir supone que después de establecer el equilibrio, una fracción  $\theta$  de la superficie queda cubierta por moléculas adsorbidas, quedando una fracción  $(1-\theta)$  sin cubrir. La velocidad de adsorción es entonces proporcional a la concentración ( $c$ ) de las moléculas en la fase gaseosa o líquida, y también es proporcional a la fracción de superficie que no está recubierta, ya que la adsorción puede ocurrir cuando las moléculas chocan contra la superficie descubierta.

Por lo tanto, la velocidad de adsorción ( $v_a$ ) es:

$$v_a = K_a \cdot c \cdot (1 - \theta) \quad [6]$$

donde  $K_a$  es la constante de velocidad que se relaciona con el proceso de adsorción. La velocidad de desorción  $v_d$  es proporcional al número de moléculas unidas a la superficie, el cual a su vez es proporcional a la fracción de la superficie recubierta

$$v_d = K_d \cdot \theta \quad [7]$$

donde  $K_d$  es una constante de velocidad para el proceso de desorción. En el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que:

$$K_a \cdot c \cdot (1-\theta) = K_d \cdot \theta \quad [8] \quad \rightarrow \quad \theta / (1-\theta) = (K_a \cdot c) / K_d \quad [9]$$

La relación de  $(K_a/K_d)$ , es una constante de equilibrio que suele representarse como  $K$ , entonces:

$$\theta / (1-\theta) = K \cdot c \quad [10] \quad \rightarrow \quad \theta = ((1-\theta) \cdot K \cdot c) \quad [11] \quad \rightarrow \quad \theta = K \cdot c - \theta \cdot K \cdot c \quad [12] \quad \rightarrow$$

$$\theta + \theta \cdot K \cdot c = K \cdot c \quad [13] \quad \rightarrow \quad \theta \cdot (1+K \cdot c) = K \cdot c \quad [14] \quad \rightarrow \quad \theta = K \cdot c / (1+K \cdot c) \quad [15]$$

A concentraciones de  $(c)$  suficientemente bajas,  $(1+K \cdot c \approx 1)$ , y por lo tanto  $(\theta_{ac})$ , pudiéndose, previo tratamiento matemático, expresarse a la ecuación [15] como se muestra a continuación:

$$1-\theta = 1 / (1+K \cdot c) \quad [16]$$

Por el contrario, a concentraciones muy altas (si,  $c \gg 0$ ), se tiene que la ecuación [15] puede expresarse como:

$$1-\theta \approx 1 / K \cdot c \quad [17]$$

En la adsorción de una solución, lo común es la adsorción en monocapas, donde su espesor se encuentra determinado por el tamaño de las moléculas del adsorbato y su orientación con respecto a la superficie. Al principio la adsorción crece

proporcionalmente con la concentración, pero este crecimiento disminuye paulatinamente, y a concentraciones lo suficientemente elevadas ocurre una saturación de la superficie por una capa monomolecular del absorbente, para luego permanecer constante al aumentar la concentración. Ver curva I de la (Fig. 5).

La ecuación de Langmuir se puede llevar a una función lineal, donde al graficar  $(c/Q)$  en función de  $(c)$ , se pueden obtener el valor de la constante de equilibrio  $K$ :

$$c/Q = c/X_m + 1/K \cdot X_m \text{ [18] } \dots \text{ donde } X_m \text{ es la cantidad máxima de (P) adsorbido.}$$

A pesar de que la ecuación de Langmuir tiene un gran significado físico, muchas de las veces los datos de adsorción de fósforo no se ajustan a la misma y no puede utilizarse para explicar el proceso. Entre las limitaciones a su aplicación se encuentra las siguientes:

- Solo es correcta a niveles de concentraciones bajos que permitan formar a la monocapa.
- Asume energía de enlace uniforme, pero esta es no decreciente, pues la pendiente disminuye en forma constante.
- No considera las partículas que podrían desplazarse en el proceso de adsorción.

El valor práctico de ajustar isotermas de adsorción, se debe a que la cantidad de fósforo determinada en las mismas es generalmente mucho menor que el total adsorbido; además, de las isotermas puede derivarse fácilmente la concentración de equilibrio, ya que para la nutrición de las plantas se asume que una concentración aproximada de 0,2 ppm en solución es normalmente adecuada para la mayoría de estas <sup>[3]</sup>.

Unos de los principales factores responsables de los elevados índices de adsorción de fósforo que se presenta en los suelos de ecosistemas de sabana, esta íntimamente ligado al elevado déficit de materia orgánica que caracteriza a este tipo de suelos. En virtud de esta realidad, a continuación se describe brevemente las características más resaltantes que presenta la materia orgánica de los suelos y sus efectos sobre la biodisponibilidad de nutrientes esenciales para las plantas.

## 6. La Materia Orgánica de los Suelos

La materia orgánica del suelo normalmente se estima a partir del contenido del carbono orgánico. El carbono se encuentra en el suelo de diferentes formas carbono elemental (carbón vegetal, grafito, etc.), en forma inorgánica como carbonatos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) y en forma orgánica en el tejido de los animales, plantas, microorganismos así como también productos de descomposición como el humus<sup>[16]</sup>.

De acuerdo con Whitby y Schnitzer (1978), las sustancias húmicas ó humus del suelo, “representan los principales constituyentes de la materia orgánica presente en aguas, suelos y sedimentos. Son el producto de la degradación química y enzimática de residuos de plantas, animales y también de la actividad sintética de microorganismos, a bajas temperaturas”<sup>[17]</sup> (~ 50°C). Adicionalmente, Schnitzer y Khan (1972), establecieron que “están constituidas por compuestos químicamente complejos, hidrofóbicos y con un alto grado de estructuras aromáticas”<sup>[18]</sup>.

Estas sustancias se clasifican operacionalmente a partir de las solubilidades de estas en medios ácidos, básicos o solventes orgánicos. Las huminas corresponden a la fracción de la materia orgánica de los suelos o sedimentos que es insoluble a cualquier pH y por lo tanto no puede ser extraída en medio ácido ni básico diluido<sup>[20]</sup>. Los ácidos fúlvicos constituyen una serie de compuestos sólidos o semisólidos, amorfos, de color

amarillento y naturaleza coloidal, fácilmente dispersables en agua y no precipitables por los ácidos, susceptibles en cambio de experimentar floculación en determinadas condiciones de pH y concentración de las soluciones de cationes no alcalinos <sup>[21]</sup>. Los ácidos húmicos se presentan como sólidos amorfos de color marrón oscuro, generalmente insolubles en agua y en casi todos los disolventes no polares, pero fácilmente dispersables en las soluciones acuosas de los hidróxidos y sales básicas de los metales alcalinos, constituyendo un hidrosol que puede experimentar floculación mediante el tratamiento de los ácidos o los demás cationes. Desde el punto de vista estructural, su molécula parece estar constituida por un núcleo de naturaleza aromática, más o menos condensado, y de una región cortical con mayor predominio de radicales alifáticos, presentando en conjunto el carácter de heteropolímeros condensados <sup>[21]</sup>.

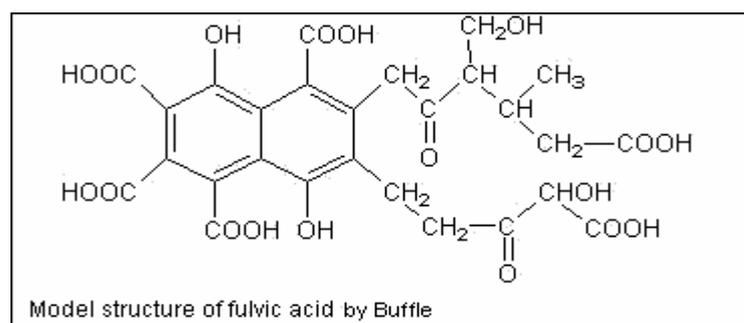


Figura. 7. Molécula hipotética de ácidos fúlvicos (Weber, 2007) <sup>[22]</sup>.

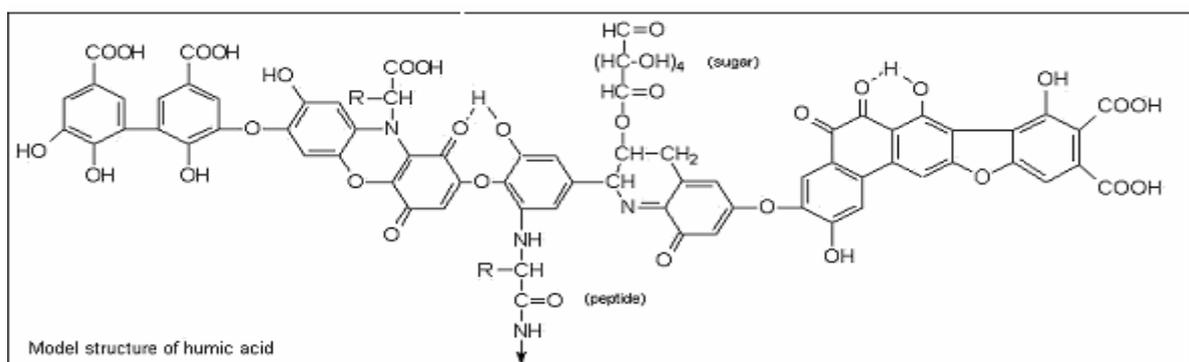


Figura. 8. Molécula hipotética de ácidos húmicos (Weber, 2007) <sup>[22]</sup>.

MacCarthy *et al*, (1990), al referirse a la complejidad de estas sustancias, establece que “La gran complejidad que presentan las sustancias húmicas, en cuanto a su *composición y estructura*, ha hecho necesario grandes esfuerzos para conocer dicha composición” <sup>[23]</sup>. Sin embargo, las similitudes entre estas son más numerosas que sus diferencias.

Los análisis elementales de estos compuestos muestran que, en general, el (98-100)% de sus elementos (libres de cenizas) son C, H, O, N, S y P. La distribución se puede ver en la Tabla. 1:

Tabla. 1. Intervalos usuales para la composición elemental de las sustancias húmicas (Steelink, 1985) <sup>[24]</sup>.

<b>Elemento</b>	<b>Ácidos Húmicos (%)</b>	<b>Ácidos Fúlvicos (%)</b>
Carbono	53,8-58,7	40,7-50,6
Oxígeno	32,8-38,3	39,7-49,8
Hidrógeno	3,2-6,2	3,8-7,0
Nitrógeno	0,8-4,3	0,9-3,3
Azúfre	0,1-1,5	0,1-3,6

En general se observa que los ácidos fúlvicos presentan mayores contenidos de oxígeno y menores de carbono comparado con los húmicos. De esa manera las relaciones O/C para los ácidos húmicos presentan un valor aproximado de 0,5, mientras que para los ácidos fúlvicos este valor se centra en 0,7 <sup>[24]</sup>. Este hecho se traduce en un mayor contenido de grupos funcionales oxigenados en los últimos.

Según Stevenson (1994), “los ácidos fúlvicos contienen un mayor número de grupos funcionales de carácter ácido que los ácidos húmicos, particularmente

carboxilos y fenoles” [25]. Adicionalmente Ramos (2000) al referirse a este tema, plantea que “en los húmicos la mayor parte del oxígeno se encuentra formando parte del núcleo o estructura central, en uniones éter o éster, mientras que para los ácidos fúlvicos esta como -COOH, -OH o =C=O” [26]. Aunque estos datos (Tabla. 2.) muestran cierta variabilidad, se puede decir que los ácidos fúlvicos presentan mayor acidez total que los ácidos húmicos, debido a esa mayor presencia de grupos carboxilo e hidroxilo.

Tabla 2. Distribución de grupos funcionales oxigenados en sustancias húmicas (meq/100g). (Stevenson, 1994) [25].

	<b>Ácidos húmicos</b>	<b>Ácidos fúlvicos</b>
Acidez Total	560-890	640-1420
-COOH	150-570	520-1120
-OH acidicos	210-570	30-570
-OH alcohólicos y débilmente ácidos	20-490	260-950
=C=O cetónicos y de quinónas	30-140	120-420
-O-CH <sub>3</sub>	30-80	30-120

La problemática para la definición de una estructura para las sustancias húmicas ha sido afrontada por muchos investigadores, que han propuestos diversos modelos, aunque en muchos casos con poco éxito [26]. A pesar de toda su complejidad y de lo difícil que resulta dar una estructura adecuada para definir a las sustancias húmicas, su interés agronómico supera dichas complicaciones, como observó Hayes (1991), quien menciona que “no es necesario averiguar de manera precisa la estructura de las sustancias húmicas para tener un aceptable conocimiento de la importante función de las mismas” [27].

Tal importancia radica en que estas sustancias se encargan de regular los procesos químicos que ocurren en los suelos e influye en sus características físicas además de ser el centro de casi todas las actividades biológicas que en él se desarrollan. Entre los procesos químicos de relevancia en los que intervienen <sup>[3]</sup>, se pueden mencionar los siguientes:

- El suministro de elementos nutritivos, en particular la liberación de nitrógeno, fósforo, azufre y micronutrientes disponibles para las plantas.
- La estabilidad de la acidez del suelo por el poder amortiguador que posee la materia orgánica.
- Su contribución a la capacidad de intercambio catiónico de los suelos, sobre todo en suelos arenosos o los muy antiguos que contienen arcillas de reducida capacidad de intercambio y baja retención de cationes.
- La formación de quelatos que permiten regularizar los niveles de disponibilidad de los nutrientes formando sustancias orgánicas que constituyen compuestos solubles, con cationes de valencia variable.
- La volatilización del nitrógeno y azufre a partir de los suelos, sobre todo procedentes de la materia orgánica que se descompone fácilmente.
- Los fenómenos de adsorción, entre los que son de particular importancia la inactivación de plaguicidas y la fijación de fósforo.

La materia orgánica afecta también, como se mencionó anteriormente, a algunas propiedades físicas importantes en el suelo, entre las que se destacan:

- La estructura del suelo, ya que favorece la formación de agregados individuales, reduce su agregación global y disminuye la plasticidad del mismo.
- Permite un uso más eficiente del agua, mejorando su infiltración en el suelo, reduciendo las pérdidas por evaporación, mejorando el drenaje de los suelos de

textura fina y por ende desarrollando una mejor distribución del agua en el perfil del suelo, promoviendo una mejor germinación y el mejor aprovechamiento del agua.

López-Hernández (1977), al referirse al papel desempeñado por la materia orgánica en los suelos, destaca que “es ambivalente, ya que puede o bien adsorber fosfatos o bloquear potenciales sitios de adsorción en las superficies de partículas inorgánicas como arcillas y óxidos metálicos” [5].

Por otra parte, es importante destacar que el mal drenaje, climas húmedos, pobre aireación y de bajas temperaturas, favorecen el crecimiento de las plantas y tienden a conservar el contenido de materia orgánica en los suelos, viéndose reducida la actividad de los microorganismos. Recíprocamente, un buen drenaje, climas secos, buena aireación y altas temperaturas, promueven un menor crecimiento de las plantas y tienden a descomponer la materia orgánica en los suelos, viéndose incrementada la actividad de los microorganismos [4].

Como ya es sabido, las áreas del suelo que presentan pendientes muy pronunciadas tienen mucha escorrentía por lo cual hay menos agua aprovechable para las plantas. Al mismo tiempo, parte de la materia orgánica se pierde por erosión resultando suelos poco profundos y con poco contenido de materia orgánica. De igual manera, en suelos cultivados se tiende a disminuir continuamente el contenido de materia orgánica debido a que la mayor parte de los cultivos es cosechado con fines de alimentación humana y animal, mientras que en el suelo virgen casi toda la materia orgánica producida por la vegetación natural regresa al suelo [4].

Por esta razón, es de vital importancia desarrollar alternativas de manejo agroecológico adecuadas para maximizar la producción agrícola en vastas extensiones de terrenos que presentan serias deficiencias de nutrientes esenciales para la

producción agrícola, como por ejemplo, los Ecosistemas de Sabanas de Los Llanos venezolanos. Una de estas alternativas, es el empleo de las enmiendas orgánicas, las cuales se describen a continuación.

## 7. Alternativas de Manejo Agroecológico

Las enmiendas orgánicas son aquellos materiales que primeramente modifican las características físico-químicas y/o la actividad biológica, sin tener en cuenta su valor como aporte de nutrientes. Las enmiendas orgánicas, a su vez, se clasifican en:

Los abonos orgánicos son todos los materiales de origen orgánico que se pueden descomponer por la acción de microbios y del trabajo del ser humano <sup>[28]</sup>.

Los abonos verdes son cultivos de cobertura o una planta que cubre la tierra y se siembra para protegerla de los agentes erosivos, tales como fuertes lluvias, vientos y aportar nutrientes vitales en su desarrollo, no para cosecharse <sup>[28]</sup>.

La composta es el humus obtenido por descomposición bioquímica al favorecer la fermentación aeróbica (con oxígeno) de residuos orgánicos como restos vegetales, animales, excrementos y purines, por medio de la reproducción masiva de bacterias aeróbicas termófilas <sup>[29]</sup>.

Entre los *beneficios* del uso de las enmiendas orgánicas se tienen:

- Aumento de la capacidad de intercambio catiónico del suelo.
- Aumento de la capacidad de regulación química del suelo.
- Aporte de sustancias de crecimiento.
- Aumento del porcentaje de CO<sub>2</sub> en el suelo, capaz de acidificar suelos alcalinos y la parte aérea de cultivos densos que tengan restringida la circulación de aire, promoviendo por lo tanto, un aumento de la fotosíntesis.

- Reducción de la actividad del aluminio en solución, a través de las fuertes ligaduras del mismo con grupos carboxílicos y fenólicos de la materia orgánica, formando quelatos, lo cual favorece a un aumento de la disponibilidad de micronutrientes.
- Fuente de Ca, Mg y micronutrientes.
- Aumento de la disponibilidad del fósforo, no solo por su aporte directo, si no también al reducir su precipitación con hierro y aluminio.
- Mejora en la estructura del suelo, promoviendo una mayor aireación y crecimiento radical.
- Mayor protección del suelo al encostramiento.
- Aumento de la capacidad de retención del agua.
- Aumento de la actividad microbiana.

Teniendo en cuenta estas ventajas y considerando las limitaciones inherentes a la explotación intensiva de los ecosistemas de sabana con fines agrícolas y pecuarios, es necesaria la búsqueda de alternativas de manejo que permitan un mejor aprovechamiento de dichos recursos edáficos y ecológicos.

En la Tabla. 3, se muestran las alternativas agroecológicas de manejo (AAM) comúnmente aplicadas a los suelos de sabana y los sistemas de acumulación y transformación de la materia orgánica (SATMO).

En los SATMO de sabanas, pueden identificarse de acuerdo a las entradas y salidas, sistemas de importación (asociados a la acumulación de excretas de origen animal y material vegetal) y sistemas establecidos (asociados a la materia orgánica generada *in situ*). Además de ello debe incluirse a los organismos del suelo que participan en la transformación de la materia orgánica incorporada, tales como bacterias, hongos, actinomicetos, milipodos, arácnidos, entre otros <sup>[30]</sup>.

Tabla. 3. Alternativas agroecológicas de manejo y sistemas de acumulación y transformación de la materia orgánica (López-Hernández y Ojeda, 1996) <sup>[30]</sup>.

<b>Alternativas Agroecológicas de Manejo (AAM)</b>	Cultivos Adaptados
	Uso de Roca Fosfórica
	Encalado con criterio de Bajos Insumos
	Movimiento descendente de Ca y Mg y/o Encalado Profundo
	Manejo del Agua de Lluvia y Desarrollo Fenológico del Cultivo
	Manejo de Fertilizantes Nitrogenados con Criterio de Estimulo de la Biofertilidad
	Incremento del Porcentaje de Agregación mediante Emulsiones Asfálticas
	Uso de Fuentes Combinadas de Fósforo
<b>Sistemas de Acumulación y Transformación de la Materia Orgánica (SATMO)</b>	Lombricultura en Sabanas
	Barbecho
	Sistemas de Labranza Conservacionista
	Uso de Coberturas y Abonos Verdes
	Majadas (materia orgánica equina y bobina)
	Uso de Materia Orgánica de Origen Animal Semi-Industrializado (porquinaza, gallinaza)
	Pastos Asociados

Dado que nuestro estudio busca evaluar los efectos de las emulsiones asfálticas como agente capaz de incrementar las fracciones de fósforo en la solución del suelo, es necesario hacer énfasis en la utilidad de los abonos verdes y emulsiones asfálticas en agroecosistemas de sabana que se muestran en la Tabla. 3.

Es bien conocido que una alta proporción de suelos tropicales y la mayor parte de los suelos de sabanas son deficientes en fósforo (P), de allí que con frecuencia este elemento se ha identificado como principal factor limitante de la producción primaria y secundaria de estos ecosistemas.

En los últimos años, los *abonos verdes*, han formado parte de los esquemas agroecológicos como una de las alternativas de la sostenibilidad de la producción de los suelos. Davelouis (1990), al referirse a esto, destaca que “los abonos verdes reducen en cierto grado la acidez del suelo al disminuir la movilidad del aluminio”<sup>[31]</sup>, de igual forma Yágodin *et al.* (1986), agrega que estos “elevan la capacidad buffer, la retención de humedad y mejoran la estructura edáfica al crear mejores condiciones particularmente en los suelos de textura arenosa”<sup>[32]</sup>. De igual forma, López-Hernández y Ojeda (1996), confirman que dichos abonos verdes “pueden estimular un incremento sensible de las fracciones biodisponibles del fósforo y con ello inducir a una reducción de las costosas fuentes de fósforo soluble tradicionalmente utilizados en los planes de fertilización”<sup>[30]</sup>.

De las bondades que aporta el uso de abonos verdes a los ecosistemas de sabanas, el que ha sido más relacionado con las *emulsiones asfálticas* es el que tiene que ver con el reemplazo de las coberturas de origen biológico que aportan los abonos verdes, por una cobertura artificial aportada por dichas emulsiones capaz de brindar protección frente al impacto de las gotas de lluvia, además de elevar los niveles de productividad de los suelos. Pla *et al.* (1984), destacan que las pérdidas por escorrentía superficial de un alfisol del estado Guárico, Venezuela, fueron insignificantes al comparar los suelos con y sin cobertura de asfalto. Una mayor productividad para el cultivo ensayado, fue igualmente señalada por los autores. El uso de emulsiones asfálticas también demuestra un aumento en el porcentaje de agregados, mayores de 1mm, estables al agua en suelos de bajo desarrollo estructural<sup>[33]</sup>.

Como se mencionó anteriormente, nuestro estudio busca evaluar los efectos de las emulsiones asfálticas como agente capaz de incrementar las fracciones de fósforo en la solución del suelo, evaluando su efecto individualizado sobre los minerales secundarios de mayor presencia en suelos ácidos de sabanas. Por esta razón, a

continuación se presenta una breve exposición sobre asfáltenos y emulsiones asfálticas.

## 8. Asfáltenos

Los *asfáltenos*, son definidos en términos operacionales como la fracción del crudo que es insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, tales como n-heptano y n-pentano, pero que son solubles en solventes aromáticos y polares como tolueno y tetrahidrofurano. Se considera que son moléculas policíclicas, con múltiples anillos aromáticos policondensados, lo que les confiere una forma semiplana. Además, contienen heteroátomos, metales y cadenas alifáticas laterales, que varían con el tamaño, por lo que no son compuestos puros ni moléculas idénticas. Poseen una carga eléctrica y son polidispersos en peso molecular, grupos funcionales y estructuras, lo que los hace presentar una alta complejidad (macromoléculas) y, por tanto, solo se conocen sus estructuras químicas promedio.

Alayon (2004), establece que “los heteroátomos mayormente encontrados en asfáltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O)” [34]. El nitrógeno se encuentra como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica y lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto de grupos sulfídicos. El nitrógeno se encuentra como grupos pirrólicos y quinólicos. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílicos, carbonilo, carboxílico, y éter [34].

La Fig. 9., muestra una estructura promedio para los asfáltenos de Cerro Negro, propuesta por Acevedo (1984). En ella se muestran algunas de las características mencionadas anteriormente.

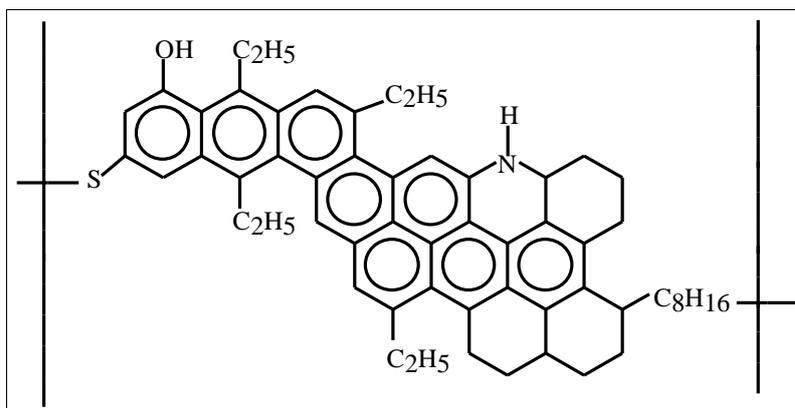


Figura. 9. Estructura hipotética para los asfáltenos de cerro negro (Acevedo, 1984) <sup>[35]</sup>.

Debido al elevado carácter aromático que exhiben las estructuras, presentan gran tendencia a asociarse entre si y con otras especies presentes en el crudo, como las resinas, disminuyendo su solubilidad y promoviendo la formación de agregados.

Para explicar el comportamiento de los asfáltenos en el crudo y en algunos solventes orgánicos, como tolueno. Actualmente, la teoría coloidal es la más aceptada, siendo esta la razón por lo cual es común encontrar en la literatura numerosos autores que se refieren a los asfáltenos como sólidos coloidales que se encuentran dispersos en el crudo <sup>[36]</sup>.

Los asfáltenos en el crudo y en ciertos solventes orgánicos se encuentran formando estructuras polidispersas de partículas con tamaño promedio entre 10 y 10000 nm, lo cual se corresponde con el hecho de que los coloides son partículas, generalmente sólidas, que se encuentran dispersas en una fase continua y que se caracterizan principalmente por su tamaño <sup>[37]</sup>.

## 8.1. Emulsiones Asfálticas

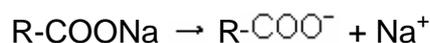
Rodríguez *et al*, (2001), definen a una *emulsión* como “una dispersión fina más o menos estabilizada de un líquido en otro, los cuales son no miscibles entre sí y están unidos por un emulsificante” <sup>[38]</sup>. Adicionalmente agrega que “las emulsiones son sistemas formados por dos fases parcial o totalmente inmiscibles, en donde una forma la llamada fase continua (o dispersante, que es el agua) y la otra la fase discreta (o dispersa, que es el asfalto)”. En el caso de las *emulsiones asfálticas*, los líquidos no miscibles son el agua y el asfalto. Adicionalmente se tiene el emulsificante, el cual se deposita en la interface entre el agua y el asfalto estableciendo la emulsión; este depende del tipo de emulsión que se requiera <sup>[38]</sup>.

Por otra parte, Becher (1972), definió a una *emulsión asfáltica* como una suspensión de asfalto en agua (del tipo aceite – agua) y un agente emulsificador en el cual el asfalto es la fase dispersa (interna) y el agua la fase continua (externa), preparada en un molino coloidal y en la cual el cemento asfáltico queda suspendido en forma de pequeñas gotitas polarizadas por el agente emulsificante <sup>[39]</sup>.

Los *emulsificantes o surfactantes*, son compuestos orgánicos de peso molecular relativamente elevado (entre 100 y 300 g/mol); tienen una parte hidrofóbica, que generalmente es una cadena hidrocarbonada ya sea lineal o cíclica, que es soluble en el medio orgánico y un componente hidrofílico, que generalmente es un grupo polar de tipo orgánico o inorgánico soluble en el medio acuoso, que se encuentran formando interacciones electrostáticas con otras especies iónicas y con el contacto con el agua se disocian, quedando con cargas negativas o positivas según el tipo de surfactante <sup>[38]</sup>.

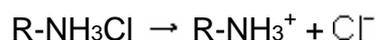
El tipo de surfactante define el tipo de emulsión. Los surfactantes aniónicos, tienen grupos ácidos en su parte hidrofílica, con carga eléctrica negativa; éstos tienen

como fórmula general (R-COONa). Cuando este tipo de surfactante se encuentra en un medio acuoso se disocia resultando:



donde el grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) se va a la parte hidrofílica, mientras que el radical (-R) se queda en la parte hidrofóbica.

Los surfactantes catiónicos son generalmente grupos aminos con carga eléctrica positiva y con fórmula general (R-NH<sub>3</sub>Cl). Cuando este tipo de surfactante actúa en un medio acuoso se disocia resultando:



El grupo amino ( $-\text{NH}_3^+$ ) se va a la parte hidrofílica, mientras que el radical (-R) se queda en la parte hidrofóbica.

Los surfactantes son los que, producida la emulsión, se sitúan en su mayor parte en la "interfase". Su parte hidrofóbica se dirige hacia el asfalto y su parte polar hacia el agua. Con estos surfactantes iónicos, las partículas adquieren cargas eléctricas del mismo signo, repeliéndose entre ellos y estabilizando al sistema <sup>[38]</sup>. Las emulsiones de asfalto estabilizadas por surfactantes catiónicos, poseen ciertas ventajas, puesto que las partículas de emulsión cargadas positivamente están aparentemente ligadas a las cargas negativas de los suelos.

En conclusión, de acuerdo al tipo de surfactante usado, las emulsiones asfálticas pueden ser *clasificadas* como se muestra a continuación:

- *Emulsiones aniónicas*: en este tipo de emulsiones, el agente emulsificante (surfactante aniónico), le confiere una polaridad negativa a los glóbulos, o sea que éstos adquieren una carga negativa.
- *Emulsiones catiónicas*: En este tipo de emulsiones el agente emulsificante (surfactante catiónico), le confiere una polaridad positiva a los glóbulos, o sea que éstos adquieren una carga positiva <sup>[38]</sup>.

También se clasifican de acuerdo a la estabilidad de las emulsiones asfálticas en los siguientes tipos:

- *De rompimiento rápido.*
- *De rompimiento medio.*
- *De rompimiento lento.*
- *Para impregnación.*
- *Súper estables.*

Este fenómeno de *rompimiento o ruptura* de la emulsión ocurre debido a la carga eléctrica que tiene el material base que neutraliza la carga de las partículas de asfalto en la emulsión, permitiendo que se acerquen unas a otras para formar agregados de gran tamaño; estos agregados son los que se depositan sobre el material base formando una capa asfáltica.

Durante este proceso, el agua es eliminada del sistema asfalto-material base. En el proceso de desestabilización, la emulsión como va perdiendo agua, pasa por una emulsión inversa en donde el asfalto forma la fase continua y el agua la fase dispersa, o

sea que se forman pequeñas gotas de agua en el interior del asfalto, las cuales posteriormente, cuando se deposita la capa de asfalto, son eliminadas.

En general, los factores que influyen en la ruptura de la emulsión aniónica son la evaporación de la fase acuosa, la difusión del agua de la emulsión y la adsorción superficial de una parte del emulsificante (surfactante), en el material base. La ruptura de la emulsión catiónica se produce por la adsorción de la parte polar del surfactante por los agregados, provocando la ruptura de la emulsión y haciendo que las partículas del asfalto se adhieran inmediatamente a las partículas del material base, aun en presencia de humedad.

Por otra parte, también es importante destacar la importancia del uso de emulsiones asfálticas como se muestra a continuación:

- Es un ligante asfáltico no contaminante ni peligroso, ya que contiene del 35 al 40% de agua como solvente.
- Su manejo es sencillo y seguro, gracias a su baja viscosidad a temperatura ambiente.
- Pueden ser almacenadas por semanas o meses, debido entre otras cosas a la igualdad de las densidades de sus componentes.
- Tiene una gran adhesión con cualquier agregado pétreo.
- Presenta un bajo costo de la fase dispersante, que es el agua.
- El equipo de aplicación es mucho más sencillo debido a que todos sus componentes se aplican a temperatura ambiente.
- Por su aplicación en frío, ayuda a no alterar el medio ambiente y queda suprimida la emisión de humos o gases.
- El empleo del agua como solvente no crea problema de su desperdicio, ya que es recuperable.

## 9. Antecedentes

En el pasado, se han realizado estudios vinculados a la adsorción de fósforo en suelos altamente meteorizados de las zonas tropicales con la finalidad de buscar alternativas que permitan minimizar la cantidad de este elemento adsorbido, bloqueando los posibles sitios de adsorción de fosfato en dichos suelos. Para esto, han estudiado el efecto que sobre estos sistemas complejos, causan las enmiendas orgánicas, ácidos orgánicos, aniones orgánicos, entre otras sustancias capaces de plantear una competencia iónica con el fosfato por los sitios de adsorción presentes en los suelos.

A continuación se presentan algunas de las investigaciones realizadas con anterioridad en relación a la adsorción de fósforo por determinados minerales secundarios propios de suelos altamente meteorizados y suelos de carga variable.

**Muljadi et al. (1965)** <sup>[40]</sup>. Estudiaron los mecanismos de adsorción de fosfato por caolinita, gibbsita y pseudoboehmita. Dividieron la Isoterma que obtuvieron en tres regiones, Región I ( $<1 \times 10^{-4}M$ , zona de mayor adsorción de fosfato), Región II (a partir de  $1 \times 10^{-4}M$ , cuando la isoterma es convexa al eje-Y) y Región III (zona lineal). En función de estas regiones, evaluaron la reversibilidad de la isoterma de adsorción de fósforo, de acuerdo a variaciones de pH y disminución de la concentración de fosfato en el equilibrio del sistema sólido-líquido. Observaron que con *caolinita*, al disminuir la concentración de fosfato en la solución, el sistema tiende al re-equilibrio, fomentando la desorción de iones fosfato; en las regiones II y III, mientras que para la región I, la isoterma es irreversible, es decir, no hay desorción de fosfato. Por otra parte, para las tres regiones, la adsorción de fosfato es aparentemente reversible con respecto al pH al variarlo entre 5 y 9. Para el caso de *gibbsita* y *pseudoboehmita*, ocurre lo mismo que para la caolinita, con la salvedad de que en las regiones II y III el fosfato es adsorbido menos reversiblemente, lo cual les indicó que para esos minerales en particular, el

fosfato puede experimentar un cambio de fase solo si se disminuye su concentración drásticamente. La irreversibilidad de la isoterma es considerada, solo para la Región I.

**Van Riemsdijk (1980)** <sup>[41]</sup>. Estudió la reacción del fosfato con hidróxido de aluminio en relación con la adsorción de fosfato en los suelos. El modelo estudiado describió la adsorción y desorción de fosfato sobre gibbsita y encontraron que a una baja concentración de fosfato, hay una adsorción pura, formando una monocapa en el margen de la superficie de las plaquetas de gibbsita. A una alta concentración de fosfato y un largo tiempo de reacción, se forma un precipitado en el tope del adsorbato. Utilizo ecuaciones cinéticas para discriminar entre los dos procesos.

**Van Riemsdijk y Lyklema et al. (1980)** <sup>[42]</sup>. Estudiaron la reacción del fosfato con gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), más allá del máximo de adsorción. La reacción fue estudiada para una constante de supersaturación. Como resultado, obtuvieron que las medidas de sorción excedían la capacidad de adsorción para un sistema supersaturado con respecto a una fase del fosfato de aluminio. Además, la velocidad de esta sorción, aumenta con el incremento de la supersaturación y fue inversamente proporcional a la cantidad de fosfato sorbida. Ellos interpretaron este proceso como una reacción de precipitación química; donde el producto de la reacción forma una cubierta en las partículas originales de gibbsita. Debido a esta precipitación, el área total de superficie incrementó. La cubierta de superficie, impidió al sistema alcanzar el equilibrio termodinámico durante varias semanas.

**López-Hernández et al. (1981)** <sup>[43]</sup>. Estudiaron el uso de la isoterma de adsorción para evaluar requerimientos de fósforo en los suelos, para lo cual emplearon el horizonte superficial (0-10) cm de seis suelos (alfisol, oxisol, ultisol y entisol), localizados en distintas regiones de Venezuela. La determinación del tiempo de equilibrio para la adsorción, indicó que el 85% del fósforo añadido es adsorbido en las 12 primeras horas, tendiendo a estabilizarse la reacción durante los siguientes seis

días. Adicionalmente, observaron que ocurre una mayor adsorción de fósforo inicial cuando el suelo es agitado en forma continua, ya que bajo esta modalidad, la interacción entre la solución de fósforo y las superficies activas del suelo es mayor. En cuanto al efecto de la temperatura determinaron que bajo un incremento térmico la adsorción física decrece y confirmaron que la adsorción de fosfato por el suelo es una quimisorción de naturaleza exotérmica. Por otro lado, aseguraron que en cada suelo existían al menos dos regiones de adsorción con diferentes afinidades por el anión ortofosfato y corroboraron que la capacidad máxima de adsorción de aniones en suelos ácidos, es un parámetro relacionado con las formas activas de hierro, aluminio y manganeso, donde los suelos más arcillosos presentan valores de retención más altos que los constituidos por partículas más gruesas.

**López-Hernández et al. (1986)** <sup>[44]</sup>. Estudiaron la adsorción competitiva de fosfato con malato y oxalato en suelos tropicales. Aseguraron que los aniones orgánicos compiten con el fosfato por los sitios de adsorción, reduciendo significativamente el fosfato adsorbido por los suelos, además de favorecer la liberación de una cierta proporción de fósforo nativo. Los resultados obtenidos para el análisis de fósforo, indican que una máxima reducción de la adsorción de fosfato, ocurre cuando este ión y los aniones orgánicos son añadidos juntos o cuando el fosfato es introducido después de la adsorción del anión orgánico. Ambos aniones orgánicos son capaces de ocupar los sitios obligatorios del fosfato a través de una reacción de cambio de ligando y que son más eficiente y rápidamente adsorbidos en la superficie del suelo que el fosfato. Finalmente concluyeron que de ser posible la existencia de esos aniones orgánicos en la rizosfera, en cantidades adecuadas, pueden mejorar el nivel de fosfato en el tiempo.

**Hu et al. (2001)** <sup>[45]</sup>. Estudiaron el efecto de varios ácidos orgánicos en la adsorción de fosfato por suelos ácidos de una zona subtropical de China Central. Los resultados mostraron que el citrato y oxalato redujeron marcadamente la adsorción de fosfato, pero el tartrato, benzoato y acetato solo tuvieron una ligera influencia, siendo el

citrato el que redujo más la adsorción del fosfato al compararlo con el oxalato. También corroboraron que dicha reducción esta vinculada a la concentración de los ligandos orgánicos en la solución. Adicionalmente encontraron que a valores de pH en un rango de (2-10) y añadiendo el fosfato antes que el ácido orgánico, hubo poca reducción de la adsorción de fosfato, mientras que cuando el ácido orgánico fue introducido antes que el fosfato, la reducción de la adsorción de fosfato fue máxima. Por otra parte, también encontraron que una mezcla de dos ácidos orgánicos reduce más la adsorción de fosfato que cada uno de estos por separado y menos que el total de estos.

**Violante et al. (2002)** <sup>[46]</sup>. Estudiaron la adsorción de fosfato en minerales y suelos de carga variable afectados por ligandos orgánicos e inorgánicos. Encontraron que los óxidos e hidróxidos de Fe y Al y aluminosilicatos pobremente cristalinos (hallados en un extenso rango de órdenes de suelos), así como complejos organominerales, son los responsables de la retención de fosfato en los suelos. Además determinaron que los ácidos orgánicos producidos por microorganismos o plantas y ácidos húmicos y fúlvicos, influyen en la adsorción de fosfatos y su disponibilidad para las plantas. Demostraron que la reducción máxima de la adsorción de fosfatos por los suelos, ocurre cuando los ligandos orgánicos son previamente adsorbidos en minerales o suelos de carga variable. La adsorción competitiva de fosfato y ligandos orgánicos, aseguran que fue influenciada por el pH, la naturaleza de los ligandos y la naturaleza de la superficie de minerales de arcilla y suelos. También encontraron que los ligandos orgánicos pueden coprecipitar con especies de hidróxido de aluminio o hidróxido de hierro, formando complejos organominerales, los cuales difieren en composición química, propiedades de superficie y reactividad con respecto al fosfato.

**Yi-Shon et al. (2004)** <sup>[47]</sup>. Estudiaron la adsorción de fosfato en alúmina y caolinita empleando soluciones acuosas diluidas y un rango de concentraciones de fosfatos comprendidas entre ( $2 \times 10^{-7}$  -  $2 \times 10^{-4}$ ) M y un rango de pH entre 2 – 12. Los

resultados se ajustaron adecuadamente a la isoterma de Langmuir, encontrándose la presencia de algunos sitios de adsorción ocupados más fácilmente por las menores concentraciones de fosfato. Las curvas de fosfato adsorbido por alúmina y caolinita para volúmenes de solución constante, como una función del pH, presenta un máximo a un pH de aproximadamente 4 para ambas superficies. El efecto de algunos cationes como ( $\text{Ca}^{2+} < \text{La}^{3+}$ ), es el de incrementar la adsorción de fosfato para un  $\text{pH} > 4$ . El efecto de algunos aniones (ácido húmico ~ succinato ~ poliestirenosulfonato) es el de decrecer la adsorción de fosfato para un  $\text{pH} < 6$ . Agentes acomplejantes como ( $\text{F}^- < \text{tartrato} < \text{oxalato} < \text{EDTA} < \text{citrato}$ ), presentan una alta afinidad por aluminio en el orden mostrado, teniendo un amplio efecto acomplejante y reduciendo la adsorción de fosfato para  $\text{pH} < 8$ .

Ahora bien, desde hace algún tiempo se han llevado a cabo estudios relacionados con el uso emulsiones asfálticas como agentes mejoradores de las propiedades fisicoquímicas de los suelos. A continuación se muestran algunos de ellos:

**Pla et al. (1983)** <sup>[48]</sup>. Evaluaron el uso de emulsiones de asfalto para incrementar y regular la productividad de maní en un ultisol arenoso de la Mesa de Guanipa, Venezuela. Según estos autores, estos suelos se caracterizan por su baja fertilidad y baja capacidad de retención hídrica, asociada a una distribución desigual y errática de las lluvias. Los resultados que obtuvieron, indicaron una notable contribución a la conservación del agua en el suelo superficial a través de una reducción significativa de las pérdidas por evaporación y escurrimiento superficial, lográndose una mayor disponibilidad del vital líquido y de nutrimentos para su posterior utilización por las plantas.

**Salem et al. (1985)** <sup>[49]</sup>. Estudiaron el efecto de emulsiones bituminosas sobre la retención y liberación de algunos elementos químicos en muestras de suelos, para lo cual, aplicaron emulsiones asfálticas en dos tipos de suelos caracterizados por un bajo

contenido de materia orgánica y arcilla, donde el comportamiento de los elementos nutrientes es principalmente gobernado por disolución y lluvias que implican un riesgo considerable de pérdida de nutrientes por lavados. Los resultados obtenidos, indicaron una reducción considerable del lavado de nutrientes e incremento de la agregación y estabilidad del suelo. Adicionalmente, demostraron que las emulsiones asfálticas pueden usarse con el fin de disminuir las proporciones de Fe, Zn, Mn, Cu, Cd y Pb químicamente activos.

**Martínez *et al.* (2001)** <sup>[50]</sup>. Estudiaron el efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. Realizaron pruebas a un suelo arcilloso tratados con gasolina y diesel con la finalidad de determinar el efecto de estos hidrocarburos sobre algunas propiedades específicas de estos suelos tales como el pH, la conductividad eléctrica, la materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico, densidad real y aparente, así como porosidad. Sus resultados mostraron que la materia orgánica presentó incrementos proporcionales al contenido de hidrocarburos, siendo el mayor ocasionado por diesel. La capacidad de intercambio catiónico presentó una ligera disminución conforme aumentó el grado de contaminación con gasolina o diesel. La densidad real presentó una tendencia a disminuir ligeramente en presencia de gasolina y diesel. A su vez, la porosidad también mostró una disminución marcada con la presencia de estos hidrocarburos. La conductividad eléctrica, la densidad aparente y el pH no presentaron variación de importancia en los valores obtenidos.

**Fortúm y Fortúm (2005)** <sup>[51]</sup>. Cuantificaron a los agregados de suelos tratados con emulsiones bituminosas y otras enmiendas orgánicas utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB). Para esto, muestras de suelos arenosos y arcillosos, fueron enmendados con emulsiones bituminosas y otras enmiendas orgánicas. Como resultado, obtuvieron que la estabilidad de los agregados fué mejor en los suelos arcillosos enmendados, lo cual probablemente se debió a la gran interacción de la materia orgánica con la arcilla en estos suelos. También con emulsiones bituminosas

incrementó el tamaño y la estabilidad acuosa del agregado en ambos suelos, mientras que el tratamiento con materia orgánica, causó la formación de pequeños agregados de baja estabilidad en suelos arenosos y agregados estables en suelos arcillosos. Además, la materia orgánica, actuó en la formación de nuevos agregados de partículas de sedimentos más arcillas, los cuales están unidos por puentes de cationes. Con estas observaciones, concluyeron que las emulsiones bituminosas favorecen al mejoramiento estructural en suelos arenosos y arcillosos debido a sus propiedades adhesivas, tomando aumento para grandes agregados desde los más pequeños. Cuando esa emulsión es mezclada con paja y estiércol previamente, se obtuvo un mejoramiento estructural debido a su efecto adherente así como a procesos de microagregación donde algunos elementos, divalentes y trivalentes, están envueltos.

**Herrera (2007)** <sup>[52]</sup>. Estudio el efecto de las emulsiones asfálticas sobre la adsorción de fósforo en suelos ácidos de las sabanas ubicadas al sur-oeste del Estado Anzoátegui. Los resultados mostraron que los suelos estudiados poseen una baja-moderada capacidad de adsorción de (P), con saturación de la superficie entre (300-500)ppm de fosfato a diferencia de los resultados obtenidos por otros investigadores, para suelos de sabanas que presentaban saturación entre (600-800)ppm. Por otro lado, los resultados corroboraron que la adsorción de fósforo tiene lugar a través de dos mecanismos: 1) Cambios del ligando  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  con grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{OH}_2$  que se encuentran unidos a átomos de Fe y Al y 2) Interacciones electrostáticas que se producen entre los aniones fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) y las cargas (+) de los grupos  $\text{Al-OH}_2^+$  ó  $\text{Fe-OH}_2^+$ . En cuanto a los efectos de las emulsiones asfálticas, encontró que estos son directos sobre la isotermas de adsorción de fosfato, pudiéndose observar una gran disminución del fósforo adsorbido al comparar la isoterma control o de referencia con la isoterma obtenida en presencia de la emulsión asfáltica, lo cual reflejó una gran disminución de la capacidad adsortiva de fósforo por parte del suelo al incorporar emulsiones asfálticas e indicó que estas se adsorben específicamente sobre la superficie del suelo, pudiendo bloquear o competir con el ión fosfato por los sitios de adsorción, disminuyendo la

cantidad de (P) retenido. Las isotermas de adsorción estudiadas se ajustaron en todo el rango de concentraciones al modelo linealizado de Freundlich.

En función de los trabajos presentados anteriormente, es posible considerar a las emulsiones asfálticas como una enmienda de suelo importante para ser considerada a futuro en el manejo agroecológico de los suelos, debido a las posibilidades de mejoramiento que estas ofrecen a las propiedades físicas y químicas de los mismos. Consecuentemente, se plantea el uso de emulsiones asfálticas como un agente eficaz, capaz de competir con los iones fosfatos por los sitios de adsorción y así disminuir la cantidad de fósforo retenido e incrementar su biodisponibilidad en los suelos.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Herrera (2007) <sup>[52]</sup>, es de particular interés en nuestra investigación determinar el efecto que ejercen ambos tipos de emulsiones asfálticas, tanto aniónica como catiónica, sobre la adsorción de fósforo en sistemas de menor complejidad que el planteado por un suelo, para lo cual sería muy significativo evaluar el efecto individualizado que ejercen dichas emulsiones sobre la adsorción de fósforo en sistemas más homogéneos, como el aportado por los minerales de mayor presencia en los suelos de sabanas tropicales tales como gibbsita, goethita, hematita y caolinita, siendo este último, el mineral a evaluar en el presente trabajo.

## **OBJETIVOS**

### Objetivo general

Evaluar el efecto de diferentes tipos de emulsiones asfálticas (aniónica y catiónica) de rompimiento lento, en la adsorción de fósforo (P) sobre un mineral de caolinita.

### Objetivos específicos:

- Determinar la competencia iónica que se establece entre fosfato y las emulsiones asfálticas, aniónicas y catiónicas provenientes del Crudo Boscan, sobre la superficie de un mineral de caolinita.
- Validar los cambios de adsorción de P utilizando los modelos teórico-matemáticos de Langmuir y Freundlich.

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **1. Diseño experimental**

El experimento consistió en evaluar la capacidad de adsorción de fósforo (P) por la caolinita bajo cuatro condiciones diferentes de competencia iónica entre el ión fosfato y las emulsiones asfálticas empleadas, tanto catiónica como aniónica. Dichas condiciones son:

- Introducción de fósforo después de la adsorción de la emulsión (IE-P).
- Introducción de fósforo antes de la adsorción de la emulsión (IP-E).
- Introducción simultánea de fósforo y emulsión (IPE).
- Introducción de fósforo luego de un periodo de incubación de la caolinita con emulsión durante 10 días (IEIn-P).

Para validar los efectos que tiene la aplicación de las emulsiones asfálticas sobre la adsorción de fósforo en caolinita, bajo las cuatro diferentes condiciones de competencia iónica antes mencionadas, se construyeron isothermas de adsorción de P por cada situación y una isoterma control, sin emulsión asfáltica, para lo cual se utilizaron tubos de centrifuga de polipropileno, con 1g de caolinita y diferentes dosis de P por triplicado (Tabla. 4).

La isoterma control (IC), cumple con un papel referencial en cuanto a la adsorción de P sobre esta superficie mineral y en base a ella se establecieron las comparaciones debidas al grado de adsorción de P bajo las diferentes condiciones de competencia iónica antes mencionadas.

Para el caso de la introducción de fósforo antes de la adsorción de la emulsión (IP-E), se realizó el mismo procedimiento descrito para la Isoterma control (IC), con la salvedad de que en este caso, luego de permitir la adsorción de P, se procedió a agregar a las emulsiones asfálticas (catiónica o aniónica) según el caso.

En el caso de la introducción de fósforo después de la adsorción de la emulsión (IE-P), se procedió a agregar primero las emulsiones en los tubos que contenían 1g de caolinita, asignados a las diferentes dosis de P, para posterior a la adsorción de la emulsión, añadir las alícuotas de solución de este elemento correspondientes a cada uno de los tubos en cuestión.

Consecuentemente, para el caso de la introducción simultánea de fósforo y emulsión (IPE), se realizó la adición del volumen de emulsión primeramente, e inmediatamente se agregaron las soluciones correspondientes a las dosis de P en los tubos respectivos.

Finalmente, para el caso de introducción de fósforo luego de un periodo de incubación de la caolinita con emulsión durante 10 días (IEIn-P), se procedió a agregar las emulsiones y luego de esto, se llevaron los tubos con caolinita y emulsión a un sitio debidamente acondicionado, donde se dejaron en reposo a temperatura ambiente durante 10 días sin interrupción. Trascurrido este tiempo, se agregaron las soluciones de fósforo correspondientes a las seis dosis asociadas a cada punto.

Luego de alcanzarse el periodo de equilibrio correspondiente a 24h, se procedió a medir el pH de cada una de las réplicas correspondientes a cada uno de los puntos de las isotermas antes de realizar los análisis de P respectivos, con la finalidad de evaluar los cambios de pH. Estas medidas son un argumento útil en la discusión sobre los posibles mecanismos de adsorción que se estudian.

Tabla. 4. Diseño experimental.

Isotermas Puntos (IC)	Dosis de P por punto ( $\mu\text{g/g}$ )							Dosis de Emulsión por punto (T/Ha)						
	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Isotermas con EAL	(IPE)	0	40	100	200	320	400	500	No se empleó emulsión asfáltica					
	(IP-E)								Todos los puntos fueron tratados con una dosis de 7,3T/Ha de emulsión aniónica					
	(IE-P)													
	(IEIn-P)													
Isotermas con ECL	(IPE)	Todos los puntos fueron tratados con una dosis de 6,8T/Ha de emulsión catiónica												
	(IP-E)													
	(IE-P)													
	(IEIn-P)													

**NOTA:** \*La nomenclatura empleada para diferenciar a las isotermas se muestra en el Apéndice. 4.

\* La nomenclatura empleada para diferenciar los puntos de las isotermas es la mostrada como Ri.

## 2. Materiales

Los materiales empleados en este trabajo fueron: una muestra de caolinita mineral de alta pureza y dos emulsiones asfálticas (catiónica y aniónica), de rompimiento lento provenientes del Crudo Boscan, suministrado por la industria IPA. A continuación se describen sus características más importantes.

### 2.1. Origen y características de la Caolinita

La muestra de la arcilla que se utilizó como superficie adsorbente, corresponde a una Caolinita Mineral "Estándar", proveniente de la localidad de Mesa Alta (New Mexico), recolectada por el Dr. Ralph J. Colmes y verificada bajo su dirección en el Laboratorio Mineralógico de la Universidad de Columbia, por comparación con la muestra original de esta localidad. Dicho estándar, usado en el Instituto del Petróleo Americano, corresponde a una arcilla vinculada al proyecto N°49, cuyas especificaciones son Caolinita #9, grado API-9 y es distribuida exclusivamente por "Ward's Natural Science Establishment Inc."

### 2.1.1. Pre-tratamiento de la Caolinita

La Fig. 10, muestra el pre-tratamiento de la caolinita pulverizada y tamizada por una criba N°60 equivalente a 250 $\mu$ m de diámetro, para obtener partículas homogéneas y garantizar diámetros menores o iguales a 250 $\mu$ m en las partículas de caolinita utilizadas como superficie adsorbente.

Adicionalmente, se determinó el pH del mineral, para lo cual se tomaron dos tubos de ensayo a los cuales se les agrego por igual 1g de caolinita y 5mL de agua destilada. Posteriormente, dichos tubos fueron llevados a agitación durante 20min y luego de dejar reposar la mezcla durante 10min, se midió por triplicado el pH del líquido sobrenadante.

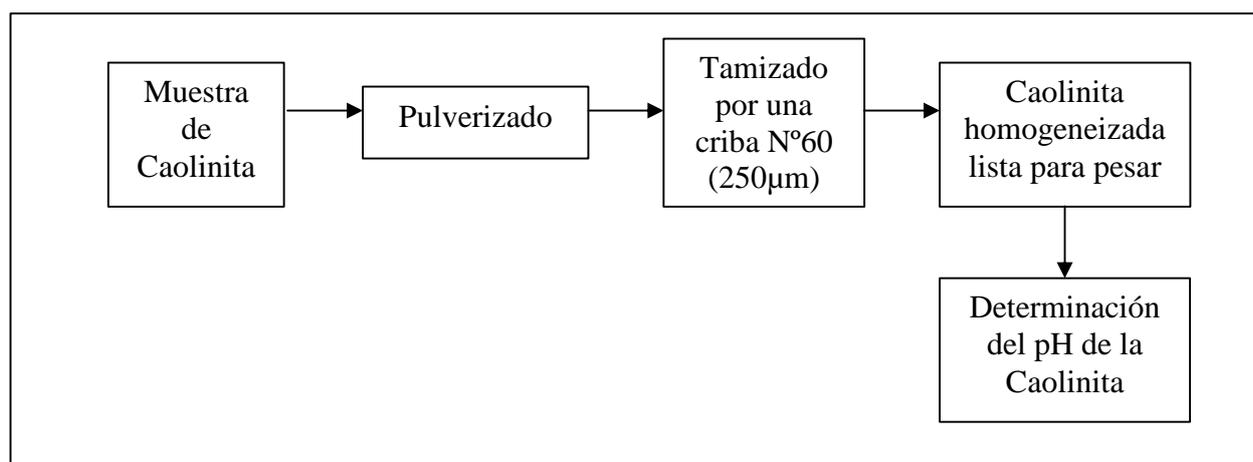


Figura. 10. Esquema de pre-tratamiento de la muestra de caolinita.

### 2.2. Origen y características de las emulsiones asfálticas aniónica y catiónica

Las emulsiones asfálticas utilizadas como enmiendas artificiales para la reducción de la adsorción de fósforo (P), fueron suministradas por la industria petrolera (PDVSA-INTEVEP). Estas emulsiones provienen del Crudo Boscan y son distribuidas

por Industrias IPA ubicadas en Maracay – Edo. Aragua. Se caracterizan por ser de rompimiento lento, con un contenido de asfalto comprendido entre (50-70)% y una densidad de ( $\approx 1,02\text{g/mL}$ ) para la catiónica y de ( $\approx 1,1\text{g/mL}$ ) para la aniónica.

### 3. Isotermas de adsorción de P

Para la construcción de las isotermas de adsorción de fósforo, se emplearon seis puntos identificados como  $R_i$  (donde  $i$  es un número del 0 al 6), correspondientes a las diferentes dosis de P en interacción con la caolinita (adsorbato). Estas dosis de P utilizadas, se seleccionaron de acuerdo al trabajo de López–Hernández *et al.* (1981) <sup>[43]</sup>. Dicho autor, consideró dosis de P de (0, 40, 100, 200, 320, 400 y 500)  $\mu\text{g}$  de (P)/g de adsorbente, para suelos que presentan moderada capacidad de retención de iones fosfato. Por lo tanto, se consideró el uso de estas dosis, debido a que la caolinita es un mineral de moderada capacidad de adsorción de P, dado que presenta pocas variaciones de su carga neta superficial en un amplio intervalo de pH.

Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup>, propusieron emplear una relación líquido/sólido = 5, como la mínima requerida para mantener una doble capa difusa de iones suficientemente estable, en torno a las partículas de caolinita en este tipo de sistemas. En este trabajo, se consideró el empleo una relación líquido/sólido = 10 con la finalidad de disponer de una mayor cantidad de solución para realizar los análisis, para lo cual se usaron 10mL de solución de P por cada gramo de caolinita. Esta relación si bien es mayor que la empleada por Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup>, no implica un incremento de la tensión iónica alrededor de las partículas, si no que más bien hace que la doble capa difusa se dilate, permitiendo una mejor movilidad de los iones.

### 3.1. Análisis de fósforo adsorbido por Caolinita en ausencia (tratamiento control) y presencia de emulsión asfáltica

El procedimiento se llevó a cabo pesando 1g de la caolinita pre-tratada (Fig. 10) y colocada en tubos de centrifuga de polipropileno de capacidad 15mL. Posteriormente, se agregaron volúmenes de 10mL de la solución de P a diferentes concentraciones, en cada uno de los tubos que contenían la caolinita, debidamente rotulados, de forma tal que cada uno de estos correspondiese a uno de los puntos de la isoterma (Tabla. 5). Los tubos se mantuvieron a 20°C, bajo agitación constante durante 24h, de acuerdo con la metodología propuesta por Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup>. Una vez alcanzado el equilibrio del sistema sólido/líquido, se procedió a centrifugar la mezcla durante 20min a 10000rpm. La Fig. 11, muestra el tratamiento al cual fueron sometidos los tubos en cuestión.

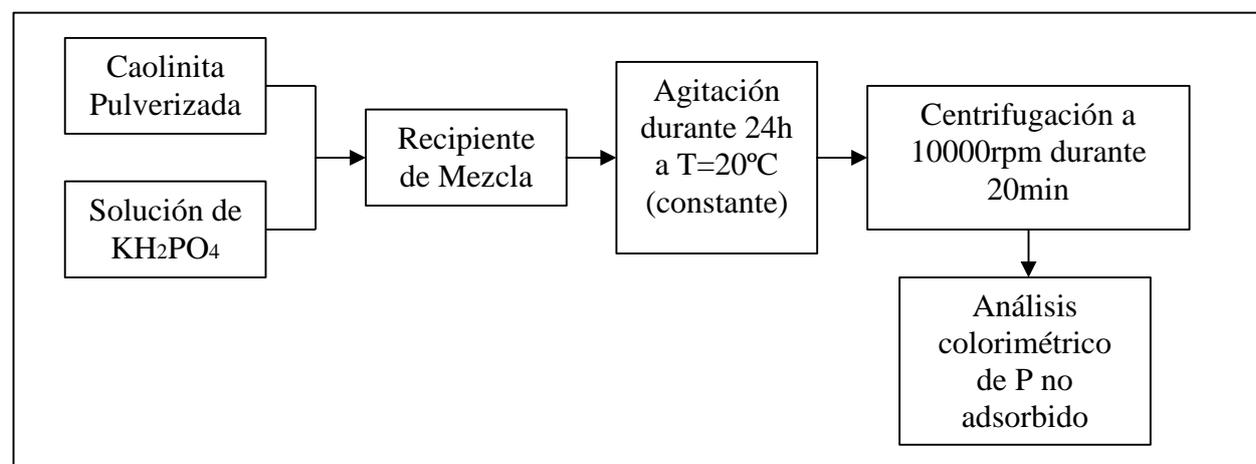


Figura. 11. Esquema propuesto para el análisis de fósforo adsorbido.

Una vez completado el periodo de centrifugación, se extrajo el sobrenadante, se filtró por gravedad y se les determinó la concentración de fósforo en solución, el cual conceptualmente representó el P no adsorbido. El P en solución se determinó por el método colorimétrico de Murphy y Riley (1962) <sup>[54]</sup>, para lo cual se usó un espectrómetro

UV-VISIBLE (Anexo. 3). De esta forma, por diferencia entre el P aplicado y el P no adsorbido, se determinó la cantidad de este elemento adsorbido por la caolinita.

La Tabla. 5, muestra el número de puntos empleados para la construcción de las isotermas de adsorción y otros detalles de importancia para la mejor comprensión de la metodología aplicada, tales como, las concentraciones equivalentes de P en ( $\mu\text{g/mL}$ ), que deben tener las soluciones de dicho elemento, las cuales son preparadas antes de ser agregadas en los tubos que contienen a la masa sólida de caolinita (1g del mineral), así como también las concentraciones de las soluciones “madre” de donde se tomaron las alícuotas correspondientes, las concentraciones y volúmenes de alícuotas de KCl empleados para mantener la fuerza iónica constante en el sistema y la cantidad de cloroformo empleado para inhibir el crecimiento microbiológico.

Tabla. 5. Tabla de datos propuesta para la construcción de las isotermas.

Puntos	Dosis de P ( $\mu\text{g/g}$ )	Dosis de P ( $\mu\text{g/mL}$ ) para la relación (1/10)	Soln Madre de P ( $\mu\text{g/mL}$ )	V <sub>alícuota</sub> de Soln Madre P (mL)	Soln Madre de KCl (mol/L)	V <sub>alícuota</sub> de Soln Madre de KCl (mL)	Concen. de KCl (mol/L) para la relación (1/10)	Volumen restante de H <sub>2</sub> O para el enrase de 10mL (**)	Gotas de Cloroformo (microbicida)	V de enrase final (mL)	Masa de Caolinita (g)
0	0	0	---	---	1	1	0,1	9	3	10	1
1	40	4	100	0,4	1	1	0,1	8,6	3	10	1
2	100	10	100	1	1	1	0,1	8	3	10	1
3	200	20	100	2	1	1	0,1	7	3	10	1
4	320	32	200	1,6	1	1	0,1	6,4	3	10	1
5	400	40	200	2	1	1	0,1	7	3	10	1
6	500	50	250	2	1	1	0,1	7	3	10	1
NOTAS: (**) Cuando se emplea emulsión, tanto catiónica como aniónica, se debe restar el volumen de dichas emulsiones, mezcladas con 1mL de agua, al volumen de enrase final.										Relación (sólido/líquido) en el sistema = (1/10)	

Es importante destacar que cada uno de los puntos mostrados en la Tabla. 5, se realizaron por triplicado para verificar la reproducibilidad de los fenómenos de adsorción de P por caolinita. Los cálculos vinculados a la obtención de las dosis de P, se muestran en el Apéndice. 2.

### 3.2. Modo de aplicación de las emulsiones asfálticas a la caolinita

Para garantizar la distribución homogénea de la emulsión en el sólido y lograr una mayor interacción entre las partículas de asfalto y las del mineral, se tomó 1mL de agua de los 10mL de enrase final que se indican en la Tabla. 5, para ser agregado previamente a los tubos contentivos de 1g de caolinita, quedando de esta manera, una pequeña capa de agua sobre el sólido, tal que permitiese evitar la aglomeración de la emulsión durante su agregado.

Al caer las gotas de emulsión sobre esta pequeña capa de agua, hasta completar la cantidad de 0,02mL de emulsión dispensada tanto para la catiónica como la aniónica, primeramente se dispersaban en el líquido, para posteriormente depositarse sobre la superficie del sólido y posteriormente se agitó suavemente para garantizar que las partículas de asfalto se mezclaran homogéneamente con dicho sólido en vez de quedarse depositadas sobre la parte de arriba, pudiendo observarse que al hacer esto, toda la caolinita se dispersaba y mezclaba homogéneamente con las partículas de asfalto, lo cual pudo observarse claramente gracias a que la caolinita que es de color blanco, se tiñó de un color gris claro (Anexo. 5).

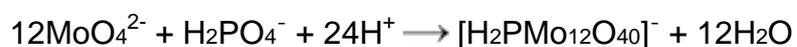
Posteriormente, al agregar los 9mL restantes, el cual contenía todo el P a agregar, se tomó la precaución de homogeneizar las cantidades volumétricas de (1mL + 9mL), garantizando así, que la concentración de P en cada tubo, llegase a ser la requerida de acuerdo a las dosis a emplear. Esto consistió en mover el tubo suavemente, de modo de evitar en lo posible, la ruptura de algunas interacciones físicas entre las partículas de asfalto y superficie adsorbente.

De esta forma se garantizó que las dosis de emulsión empleadas por gramo de caolinita hallan sido de 7,3T/Ha para las isothermas donde se empleó la emulsión asfáltica aniónica y de 6,8T/Ha para las isothermas donde se empleó la emulsión

asfáltica catiónica, para lo cual se tomaron alícuotas de 0,02mL de las emulsiones respectivas diluidas (1/6). Cabe destacar que estas dosis son muy próximas a la más alta empleada por Pla *et al.* (1983) <sup>[48]</sup> en sus ensayos experimentales, la cual fue de 6T/Ha y corresponde apenas a un 0,3% de emulsión por gramo de caolinita. Los cálculos pertinentes, por medio de los cuales se determinaron las dosis de emulsión, se muestran en el Apéndice. 1.

#### 4. Descripción del método colorimétrico empleado

El método colorimétrico de Murphy y Riley (1962) <sup>[54]</sup>, está basado en la reacción entre el ión molibdato y los iones fosfato que forman el complejo fosfomolibdato, reducido por el ácido ascórbico, cuyo color azul es cuantificable a 880nm y su intensidad es proporcional a la concentración de fósforo en la solución. La reacción química vinculada a este proceso es:



#### 5. Coeficientes derivados de Langmuir y Freundlich

Los valores experimentales encontrados para la adsorción de fósforo en cada caso, se graficaron utilizando las versiones lineales de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, a fin de establecer el modelo más adecuado para nuestros análisis por comparación de los coeficientes  $R^2$  de cada una de las curvas al hacerles la regresión lineal correspondiente.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **1. Determinación del pH de la caolinita**

La Tabla. 5, muestra el valor promedio del pH de la superficie mineral (caolinita) empleada como adsorbente, calculado según la ecuación:  $pH = S_i^n (pH_i/n)$ .

Tabla. 6. Medidas del pH de la superficie adsorbente.

<b>Tubo</b>	<b>pH1</b>	<b>pH2</b>	<b>pH3</b>	<b>Promedio</b>
<b>1</b>	3,793	3,791	3,793	3,792
<b>2</b>	3,861	3,859	3,857	3,859
<b>Promedio</b>	-----	-----	-----	<b>3,826</b>

La información anterior, nos indica que de la superficie del mineral en cuestión, se desprenden protones ( $H^+$ ) al ser agitado en medio acuoso como consecuencia de la desprotonación de los grupos (-OH) que se encuentran hidratados en la superficie del mineral, incrementando en cierto grado la acidez del medio acuoso que lo rodea.

### **2. Isotherma control de adsorción de P por caolinita (IC)**

La Fig. 12, muestra la isoterma control de adsorción de P por la caolinita (IC). En ella se representan los  $\mu g$  de P adsorbidos por gramo de caolinita ( $\mu gP(a)/gCaolinita$ ) en función de la concentración de P en el equilibrio ( $C_{eq}$ ). Como se puede observar, a medida que se aumenta la concentración inicial de P, también lo hace la cantidad de fósforo adsorbido, tendiendo a alcanzarse un máximo de saturación de la superficie adsorbente.

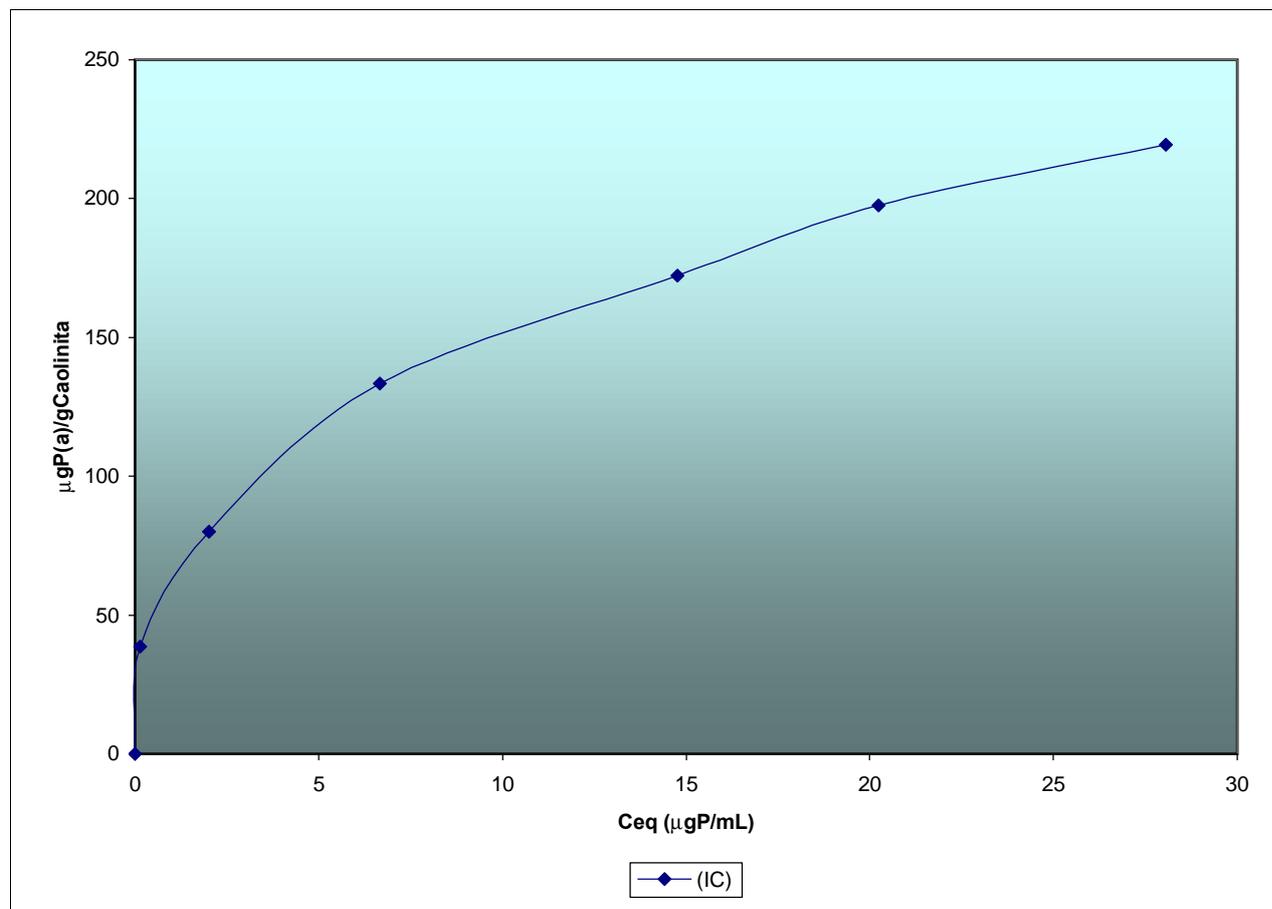


Figura. 12. Isoterma control de adsorción de P por caolinita (IC).

La Tabla. 7, presentan los valores promedio de pH obtenidos para las soluciones de los filtrados de los diferentes puntos de la isoterma, luego de establecerse el equilibrio de adsorción de fósforo y ser comparadas con las medidas de pH de dichas soluciones antes de ser equilibradas.

Tabla. 7. Medidas de pH de la isoterma control (IC).

PUNTO	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6
pH antes del equilibrio	6,024	5,896	5,708	5,523	5,391	5,306	5,243
pH luego del equilibrio (IC)	7,053	6,779	6,963	6,782	6,666	6,481	6,406

Los valores de pH de la Tabla. 7, muestran un aumento consistente a la vez que se tiene una mayor adsorción de P, lo cual es indicativo de la protonación de los grupos (-OH) y posterior desplazamiento de estos bajo la forma de grupos ( $H_2O$ ), razón por la cual disminuye la concentración de protones en la solución acuosa.

Para dar explicación a estos resultados, es necesario tener un conocimiento claro sobre las propiedades estructurales y químicas que presenta la superficie adsorbente, que en este caso específico es una caolinita estándar (grado API-9), la cual ya fue descrita.

La unidad estructural de la caolinita, se caracteriza por presentar una superficie lateral con predominio de grupos (-OH), los cuales se encuentran formando enlaces covalentes con átomos de Al. En solución acuosa, estos grupos (-OH), presentan pares de electrones no compartidos, capaces de actuar como bases de Lewis al compartir a dichos electrones con especies ácidas que son deficientes de electrones (ácido de Lewis) y protones ( $H^+$ ). En consecuencia, al estar la superficie de la caolinita, en contacto con una solución ácida, los grupo (-OH) se protonan con relativa facilidad, lo cual conlleva a que la superficie sólida adquiera una carga neta superficial (+) una vez protonados los grupos (-OH), formándose los grupos ( $-OH_2^+$ ). La Fig. 13, muestra una representación grafica de un fragmento de la superficie activa de la caolinita. En ella se pueden apreciar a los grupos (-OH) y ( $-OH_2^+$ ) unidos a un átomo de aluminio <sup>[55]</sup>.

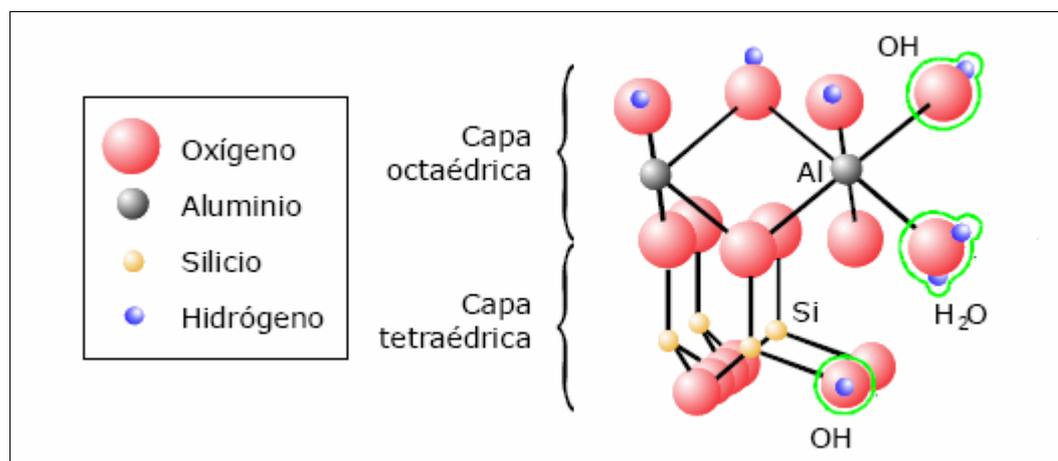


Figura. 13. Fragmento de la superficie lateral de un cristal de caolinita (Gómez y Gimero, 2008) <sup>[55]</sup>.

La presencia de los grupos ( $-\text{OH}_2^+$ ) en la caolinita, le confieren a su superficie una mayor reactividad, dado que la carga (+) que se localiza sobre el átomo de oxígeno, ejerce un efecto de atracción de la densidad electrónica del enlace ( $\text{Al} - \text{O}$ ) de naturaleza covalente, por el átomo de O, haciéndolo susceptible a romperse fácilmente, pudiendo ser desplazados los grupos ( $-\text{OH}_2^+$ ) al medio acuoso al ser intercambiados por otros iones presentes en la solución edáfica de los suelos, tales como el ión ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), el cual es la forma química más estable del fósforo presente en las soluciones edáficas a valores de pH entre 4 y 8, de acuerdo con López-Hernández, (1977) <sup>[5]</sup>.

Por lo tanto, cabe esperar que la superficie de la caolinita, bajo condiciones ácidas y en presencia de iones ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) sea susceptible a experimentar reacciones de intercambio aniónico en la que los iones fosfato pueden reemplazar fácilmente a los grupos ( $-\text{OH}$ ) que se encuentran bajo la forma ( $-\text{OH}_2^+$ ) en la superficie sólida, quedando quimiadsorbidos al compensar el déficit de electrones del átomo de Al con el excedente de electrones que posee el ión ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), y en consecuencia se forme una interacción covalente tan estable que fija a dicho ión a la caolinita de forma permanente, quedando el P fuertemente inmovilizado.

Mott (1970) <sup>[57]</sup>, propone el siguiente mecanismo de intercambio aniónico para iones ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) que son adsorbidos por superficies minerales como la caolinita y otros oxihidróxidos de aluminio, bajo condiciones de pH no muy lejanas al punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) <sup>[57]</sup>, (Fig. 14).

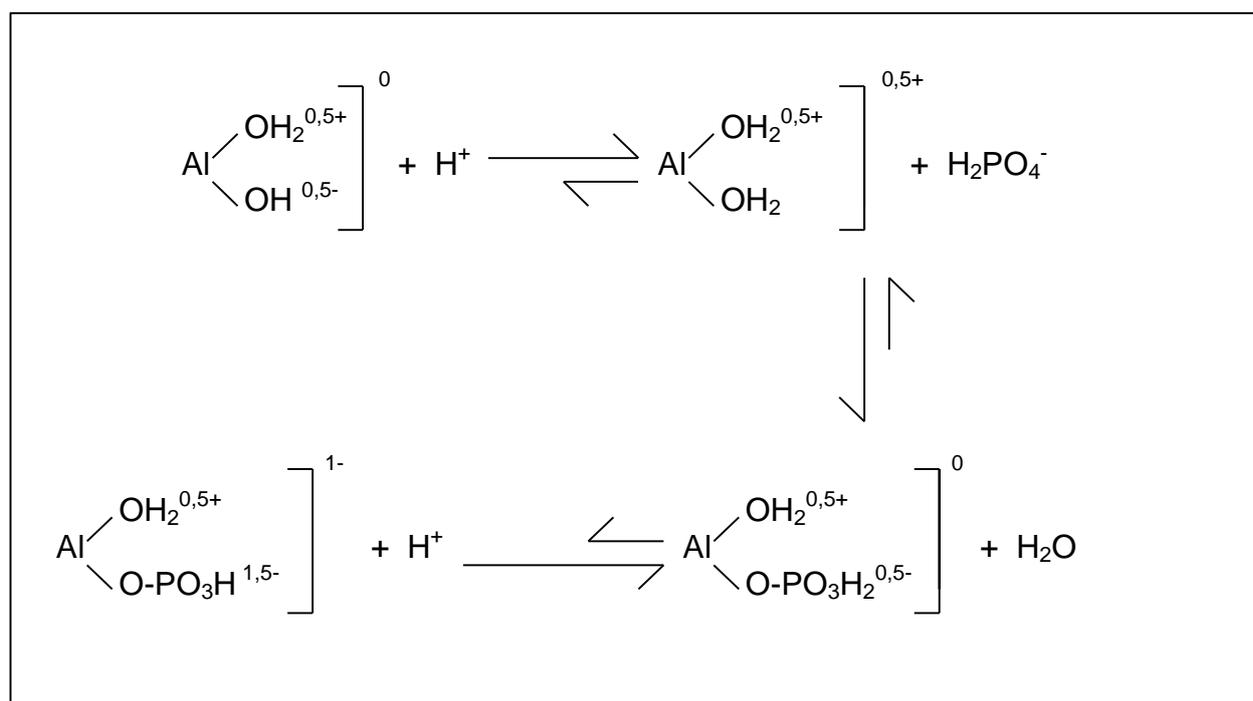


Figura. 14. Mecanismo de intercambio aniónico del ión ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) sobre una caolinita (Mott, 1970) <sup>[57]</sup>.

El mecanismo de intercambio aniónico propuesto por Mott (1970) <sup>[57]</sup>, es muy similar a el propuesto por Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup> al emplear caolinita como superficie adsorbente y a el planteado por Herrera (2007) <sup>[52]</sup>, quien empleo suelos ácidos de sabana. Dicho mecanismo se ajusta a nuestros resultados y nos permite corroborar el carácter fijador de iones fosfato por parte de la caolinita, además de validar el incremento del pH de la solución acuosa como consecuencia del desplazamiento de los grupos ( $-\text{OH}_2^+$ ) presentes en la superficie de la caolinita (Tabla. 7).

## 2. Isotermas de adsorción de P en presencia de las emulsiones asfálticas (situaciones de competencia iónica)

A continuación se muestran los resultados y las discusiones referentes a las situaciones de competencia iónica planteadas entre el ión fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) y las emulsiones asfálticas de rompimiento lento empleadas, tanto catiónica como aniónica.

### 2.1. Isotermas de adsorción de P en presencia de las emulsiones asfálticas, agregando primero las dosis de P (IP-E)

La Fig. 15, muestra las isotermas de adsorción de P correspondientes a las situaciones de competencia iónica en las que se da primero la incorporación del P al sistema y posteriormente se adiciona la emulsión asfáltica respectiva, bien sea catiónica (IP-E-ECL) o la aniónica (IP-E-EAL). La Tabla. 8, muestra las medidas de pH en cada caso.

Tabla. 8. Medidas de pH de las isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IP-E-ECL) e (IP-E-EAL).

PUNTO	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6
pH antes del equilibrio	6,024	5,896	5,708	5,523	5,391	5,306	5,243
pH luego del equilibrio (IP-E-ECL)	5,568	5,170	5,405	4,787	5,377	5,502	5,669
pH luego del equilibrio (IP-E-EAL)	4,726	5,194	4,897	5,109	5,592	5,384	5,348

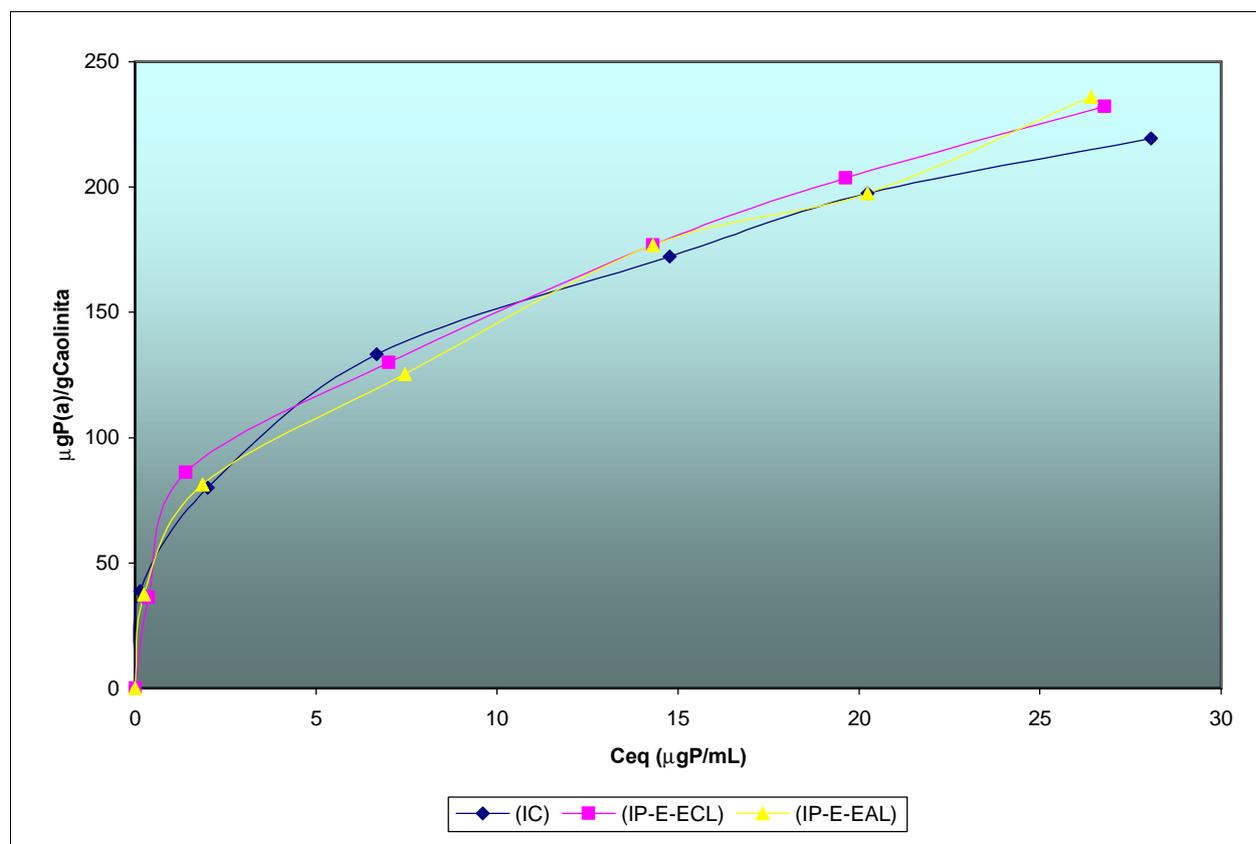


Figura. 15. Comparación entre la (IC) y las isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IP-E-ECL) e (IP-E-EAL).

La Fig. 15, muestra las isotermas en las que primero fueron agregadas las dosis de P, tal como ya fue mencionado. En dicha figura, la isoterma correspondiente a la situación donde se empleó emulsión catiónica se muestra de color rojo (IP-E-ECL), mientras que la isoterma correspondiente a la situación donde se empleó emulsión aniónica se muestra de color amarillo (IP-E-EAL). Ambas isotermas se encuentran prácticamente solapadas con la isoterma control (IC). Esto es indicativo de que ninguna de las emulsiones asfálticas en cuestión, son capaces de ejercer un efecto de desorción de los iones fosfato una vez que estos han sido adsorbidos por la superficie mineral bajo las condiciones experimentales de este trabajo. Este comportamiento es muy similar al observado por otros investigadores, tales como López-Hernández *et al.* (1986)

[44], Hu *et al.* (2001) [45] y Violante *et al.* (2002) [46], en cuanto al establecimiento de situaciones de competencia iónica entre los iones ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) y otros iones orgánicos. Esta situación se debe a que al permitir que se establezca el equilibrio de adsorción de P por parte de la caolinita, antes de agregar las emulsiones a los sistemas respectivos, se está dando el tiempo suficiente para que la superficie sólida pueda fijar a los iones fosfato en su estructura, antes de que la emulsión asfáltica pueda interactuar con la superficie mineral, lo que hace que no tenga efecto alguno el agregado posterior de las emulsiones, una vez permitida la adsorción de P inicialmente.

## **2.2. Isotermas de adsorción de P en presencia de las emulsiones asfálticas, agregando primero las emulsiones (IPE), (IE-P) e (IEIn-P)**

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la situación de competencia iónica correspondiente a la adición simultánea de la emulsión con el P al sistema, identificadas como (IPE-ECL) y (IPE-EAL). También se muestran las situaciones en las que se agrega primeramente a la emulsión asfáltica con posterior adición de las dosis de P, identificadas como (IE-P-ECL) y (IE-P-EAL). Y por último, se presentan las isotermas correspondientes a las situaciones en las que se agrega primeramente a la emulsión asfáltica, para ser dejadas en incubación durante 10 días, con posterior adición de las dosis de P, identificadas como (IE-P-ECL) y (IE-P-EAL).

La Fig. 16, muestra las isotermas de adsorción de P correspondientes a las situaciones de competencia iónica en las que se adicionan simultáneamente el P y la emulsión asfáltica respectiva, según sea el caso, bien sea catiónica (IPE-ECL), de color rojo o la aniónica (IPE-EAL), de color amarillo. También se muestra la Tabla. 9 con las medidas de pH respectivas, luego de establecerse los equilibrios de adsorción correspondientes a estas situaciones.

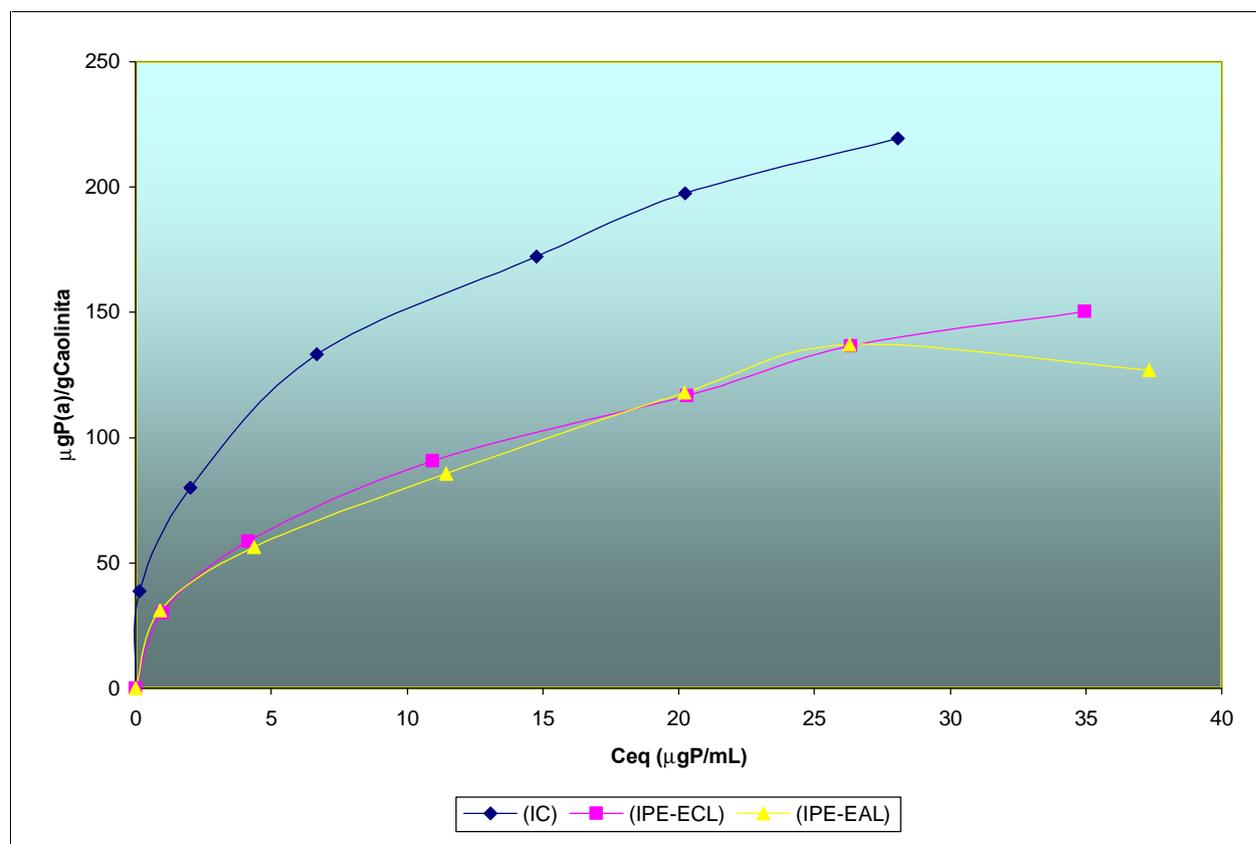


Figura. 16. Comparación entre la (IC) y las isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IPE-ECL) e (IPE-EAL).

Tabla. 9. Medidas de pH de las isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IPE-ECL) e (IPE-EAL).

PUNTO	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6
pH antes del equilibrio	6,024	5,896	5,708	5,523	5,391	5,306	5,243
pH luego del equilibrio (IPE-ECL)	5,927	6,510	5,898	6,710	6,631	6,360	6,394
pH luego del equilibrio (IPE-EAL)	6,524	4,340	4,871	5,171	5,036	5,040	5,398

La Fig. 17, muestra las Isotermas de adsorción de P correspondientes a las situaciones de competencia iónica en las se adiciona primeramente a la emulsión asfáltica, bien sea catiónica (IE-P-ECL), de color rojo o la aniónica (IE-P-EAL), de color amarillo, con posterior adición de las dosis de P. La Tabla. 10, muestra las medidas de pH correspondientes a esta situación, luego de establecerse los equilibrios de adsorción correspondientes.

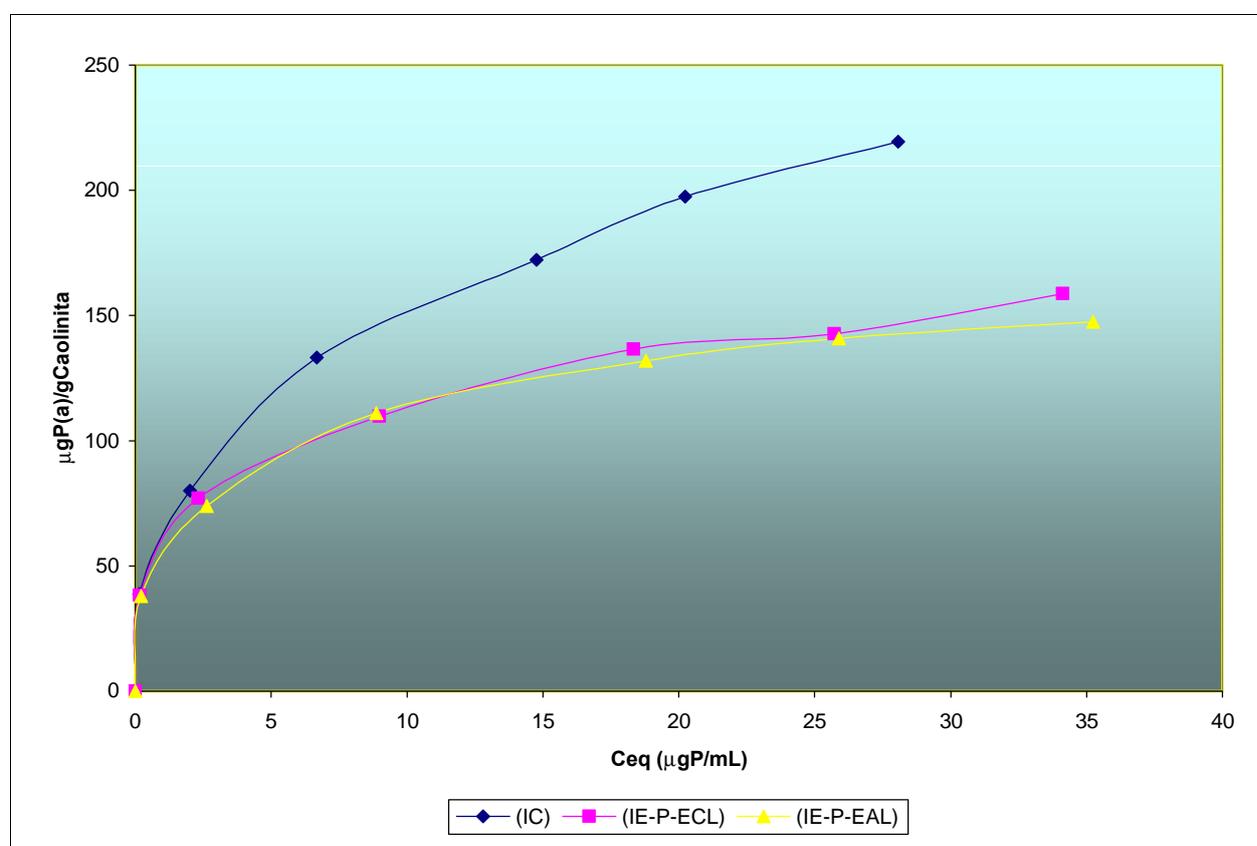


Figura. 17. Comparación entre la (IC) y las Isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IE-P-ECL) e (IE-P-EAL).

Tabla. 10. Medidas de pH de las Isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IE-P-ECL) e (IE-P-EAL).

<b>PUNTO</b>	<b>R0</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>pH antes del equilibrio</b>	6,024	5,896	5,708	5,523	5,391	5,306	5,243
<b>pH luego del equilibrio (IE-P-ECL)</b>	6,682	6,011	5,217	5,384	5,828	5,791	5,670
<b>pH luego del equilibrio (IE-P-EAL)</b>	5,505	6,814	5,169	5,202	4,925	5,971	6,178

En la Fig. 18, muestra a las isotermas de adsorción de P correspondientes a las situaciones de competencia iónica en las se adiciona primeramente a la emulsión asfáltica con tiempo de incubación de 10 días, bien sea catiónica (IEIn-P-ECL), de color rojo o la aniónica (IEIn-P-EAL), de color amarillo, con posterior adición de las dosis de P. La Tabla. 11, mostrada a continuación, presenta las medidas de pH correspondientes a esta situación, luego de establecerse los equilibrios de adsorción correspondientes.

Tabla. 11. Medidas de pH de las Isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IEIn-P-ECL) e (IEIn-P-EAL).

<b>PUNTO</b>	<b>R0</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>pH antes del equilibrio</b>	6,024	5,896	5,708	5,523	5,391	5,306	5,243
<b>pH luego del equilibrio (IEIn-P-ECL)</b>	6,474	6,574	6,368	6,223	6,278	6,223	5,995
<b>pH luego del equilibrio (IEIn-P-EAL)</b>	7,115	6,906	6,479	6,490	6,336	6,310	6,217

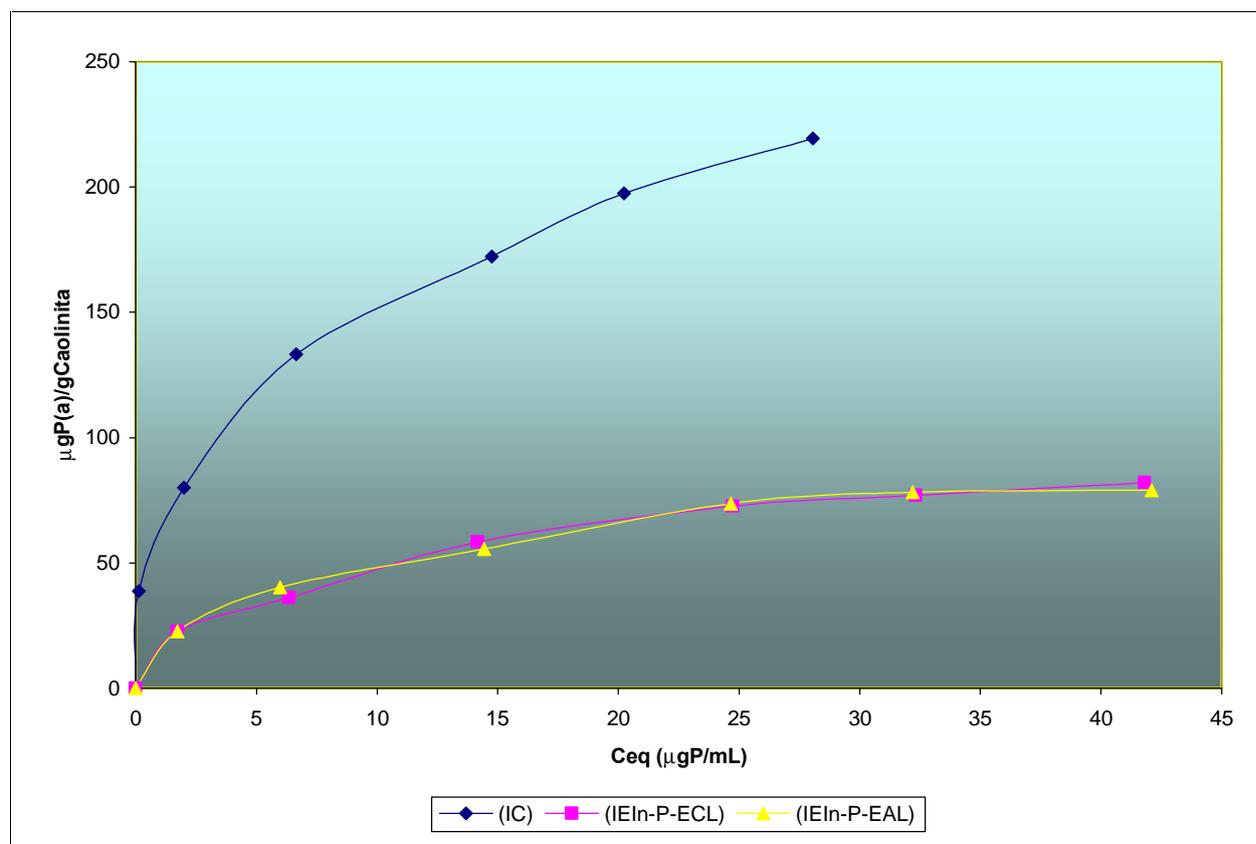


Figura.18. Comparación entre la (IC) y las Isotermas correspondientes a las situaciones de competencia iónica (IEIn-P-ECL) e (IEIn-P-EAL).

Al comparar las Fig. 16 y 17, correspondientes al agregado de las emulsiones y las dosis de fósforo simultáneamente (IPE-ECL) e (IPE-EAL) por una parte, con las situaciones en las que se agregaron las emulsiones asfálticas primero (IE-P-ECL) e (IE-P-EAL) por la otra, tenemos que ambas presentan un efecto bastante parecido, disminuyendo notablemente la adsorción de P por caolinita, en proporciones similares. Sin embargo, al comparar los dos pares de isotermas anteriores con las otras dos que se muestran en la Fig. 18, correspondientes a las situaciones de competencia iónica donde se emplea un tiempo de incubación de 10 días (IEIn-P-ECL) e (IEIn-P-EAL), se observa que al dejar interactuando a las emulsiones con la superficie mineral durante un tiempo prolongado a temperatura ambiente, se tiene un efecto más marcado en la

disminución de la adsorción de P por parte de la caolinita, llegando incluso a disminuir hasta en un 55% más que las otras dos situaciones anteriormente mencionadas (Apéndice. 6).

Este hecho, pudiese estar relacionado con la temperatura y el tiempo, dado que ambos factores influyen en el rompimiento de las emulsiones asfálticas, de acuerdo con lo descrito en el Manual Básico de Emulsiones Asfálticas – Serie N°19 <sup>[58]</sup>. A temperaturas bajas, las miscelas asfalto-surfactantes, muestran una mayor estabilidad, siendo menos propensas a romperse, por lo que las emulsiones asfálticas, a temperaturas por debajo de 25°C, podrían estar ejerciendo un efecto limitado sobre la superficie adsorbente. Por su parte, el tiempo o plazo que se le da a una emulsión para romper, también influye considerablemente en la eficiencia de rompimiento de las mismas, tal y como se puede observar en nuestros resultados, teniéndose un efecto más marcado, cuando el periodo de incubación es mayor.

Ahora bien, como ha podido ser observado en las figuras antes mencionadas, en todos los casos de competencia iónica realizados, ambos tipos de emulsiones, tanto catiónica como aniónica, han tenido un comportamiento similar en cuanto a sus efectos sobre la disminución de la adsorción de P por parte de la caolinita. Para dar explicación a estos hechos experimentales, es necesario que tengamos en cuenta las consideraciones hechas anteriormente a cerca del proceso de rompimiento de una emulsión.

De acuerdo con Rodríguez *et al.* (2001) <sup>[38]</sup>, estos cambios involucran el hecho de que las partículas de asfaltos que en principio se encuentran en una emulsión formando miscelas asfalto-surfactantes, estabilizadas por las repulsiones electrostáticas que se establecen entre ellas, al entrar en contacto con una superficie sólida, tienden a quedar adheridas a la misma, perdiendo su forma esférica y formando agregados de asfalto a la vez que se desprenden los surfactantes, los cuales tienden a ser adsorbidos por la

superficie sólida <sup>[38]</sup>. Esta situación es la que nos permite explicar, en principio, como las emulsiones asfálticas son capaces de ejercer un efecto bloqueador de los sitios de adsorción de P que se encuentran presentes en la superficie de la caolinita, dado que, las moléculas de asfalto al quedar adheridas a la superficie mineral, forma una especie de película que sirve de barrera e impide que los iones ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) puedan interactuar con el mineral, tal como se puede apreciar en la Fig. 19.

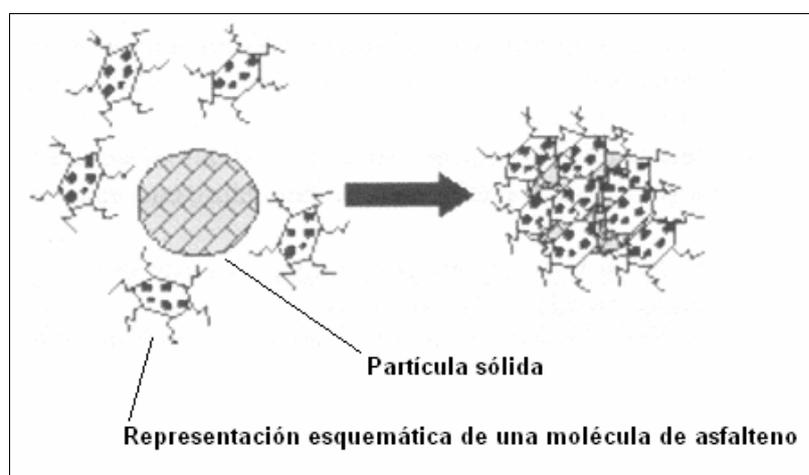


Figura. 19. Nucleación de asfaltenos en torno a una partícula sólida (Alayon, 2004) <sup>[34]</sup>.

La adsorción de los asfaltenos, en principio puede explicarse como una fisiadsorción, en la que la estructura compleja de sus moléculas, pueden establecer interacciones de Vander-Walls con la superficie mineral. Más sin embargo, los grupos (-COOH) presente en estas estructuras moleculares, por su condición ácida, pueden interactuar químicamente con los grupos (-OH) de la caolinita, siendo desprotonados y por lo tanto transformándose en grupos básicos del tipo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ), capaces de bloquear los sitios de adsorción de P en la caolinita. Sin embargo, es de esperarse que este efecto químico, se vea limitado en gran medida debido al efecto de impedimento estérico que plantean estas macroestructuras de asfaltenos, dado que debido a la complejidad de dicha estructura, la mayor parte de los grupos (-COOH)

presentes en la misma, podrían no llegar a interactuar adecuadamente con la superficie del mineral.

Más sin embargo, los surfactantes si presentan estructuras moleculares más sencillas y de menor volumen, por lo que es muy probable que sean estas moléculas de naturaleza iónica, las que ejercen un efecto bloqueador de los sitios de adsorción P presentes en la caolinita de un modo eficiente, pudiendo desplazar a los grupos (-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) presentes en la superficie de este mineral.

Por lo tanto, de acuerdo con lo planteado por Rodríguez *et al.* (2001) <sup>[38]</sup>, en relación con el rompimiento de las emulsiones asfálticas, es de esperarse que dichos surfactantes al ser quimiadsorbidos, orienten su grupo polar hacia la superficie adsorbente, la cual puede interactuar químicamente con la misma por medio del establecimiento de enlaces covalentes o interacciones electrostáticas, mientras que la parte hidrofóbica permanece orientada hacia la parte contraria, lo cual le permite a la superficie mineral adquirir un carácter parcialmente hidrofóbico, en el cual los asfáltenos pueden ser fisiadsorbidos de un modo eficiente aún en presencia de humedad <sup>[38]</sup>, lo cual coincide con el modelo de adsorción de asfalto en superficie húmeda propuesto por Loeber *et al.* (1999) <sup>[62]</sup>, estableciéndose de este modo una barrera física de macroagregados de asfalto que impide la interacción de los iones fosfato con el mineral (Fig. 19).

López-Hernández *et al.* (1986) <sup>[44]</sup>, al evaluar la adsorción competitiva del ión fosfato con malato y oxalato en suelos tropicales, aseguraron que los aniones orgánicos compiten con el fosfato por los sitios de adsorción, reduciendo significativamente el fosfato adsorbido por los suelos. Adicionalmente indican que una máxima reducción de la adsorción de fosfato, ocurre cuando este ión y los aniones orgánicos son añadidos juntos o cuando el fosfato es introducido después de la adsorción del anión orgánico. Ambos aniones orgánicos son capaces de ocupar los sitios de adsorción del fosfato

presentes en los suelos a través de una reacción de cambio de ligando y que son más eficiente y rápidamente adsorbidos en la superficie del suelo que el fosfato <sup>[44]</sup>.

Al considerar los resultados obtenidos por López-Hernández *et al.* (1986) <sup>[44]</sup>, y correlacionarlos con los nuestros, se puede constatar el papel protagónico que desempeñan los surfactantes aportados por las emulsiones asfálticas en la disminución de la adsorción de P por la superficie de una caolinita, bien sea por el efecto de competitividad que desempeña frente a los iones fosfato o también por el rol fundamental que juegan dichas moléculas en el establecimiento de películas de macroagregados de asfalto de relativa estabilidad que se establecen en torno a las partículas del mineral. Cabe destacar que al comparar los iones orgánicos empleados por dichos investigadores con las moléculas de surfactantes, en cuanto a grupos funcionales y volumen molecular, son similares.

Basados en estas propiedades y en el mecanismo propuesto por Mott (1970) <sup>[57]</sup>, (Fig. 14), a continuación se plantean los posibles mecanismos de intercambio iónico que permiten explicar el hecho de que ambos tipos de emulsiones asfálticas, catiónica y aniónica, ejerzan efectos similares en la disminución de la adsorción de P por la caolinita, tal como se pudo observar en nuestros resultados experimentales.

De acuerdo con Gómez y Gimero (2008) <sup>[55]</sup>, la caolinita presenta un pH de su punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) de aproximadamente 4,6 (Tabla. 12) y la carga neta superficial de este mineral varía muy poco con los cambios de pH de las soluciones edáficas <sup>[55]</sup>.

Tabla. 12. Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) de los minerales de mayor presencia en suelos ácidos de sabanas (Gómez y Gimero, 2008) <sup>[55]</sup>.

Componente	Formula Química	$\text{pH}_{\text{ZPC}}$
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	4,6
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	2,9
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	8,5
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,5
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	9,3

Ahora bien, si tenemos en cuenta que los valores de pH de las soluciones de P empleadas para la construcción de las isotermas, antes de ser equilibradas presentaban valores que oscilan entre 5,9 para el punto R1 y 5,2 para el punto R6, tenemos que dichos valores se encuentran muy cercanos al valor de pH del punto de carga cero de la caolinita ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ), por lo que es de esperar que bajo estas condiciones de pH, la superficie del mineral presente una carga neta superficial que se encuentra alrededor de cero, en consecuencia, es muy factible que no se establezcan repulsiones electrostáticas significativas entre la superficie sólida y los iones surfactantes pudiendo, tanto los aniónicos como los catiónicos, acercarse lo suficiente al mineral como para poder interactuar con la superficie del mismo. En base a esta situación, a continuación se proponen dos mecanismos de intercambio iónico por medio de los cuales se da una explicación a los resultados obtenidos en nuestros análisis.

Como ya fue mencionado y de acuerdo con Rodríguez *et al.* (2001), durante la ruptura de una emulsión asfáltica, se desprenden una cierta cantidad de surfactantes de las partículas de emulsión (miscelas asfalto-surfactante), los cuales tienden a interactuar con la superficie adsorbente <sup>[38]</sup>.

Por lo tanto, es de esperarse que las emulsiones cationicas, aporten al sistema sólido-líquido tratado en nuestras isotermas, surfactantes catiónicos, los cuales, muy

posiblemente presenten una estructura molecular del tipo  $(R-NH_3^+)$ . Este tipo de surfactante, cuyo grupo funcional activo es un grupo amino protonado, es el más usado en la elaboración de emulsiones asfálticas catiónicas comerciales y de acuerdo a sus propiedades ácido-base, posee la cualidad de comportarse como una especie ácida capaz de aportar protones en un medio acuoso con relativa facilidad. Por lo tanto, es de esperarse que este tipo de surfactantes, en presencia de una superficie mineral que no ejerza repulsiones electrostáticas significativas, pueda eventualmente interactuar químicamente con la misma. Tal es el caso de la situación que se plantea en nuestro sistema al emplear emulsiones asfálticas catiónicas.

De este modo, los surfactantes catiónicos tipo  $(R-NH_3^+)$ , pueden desprotonarse relativamente fácil al entrar en contacto con los grupos  $(-OH)$  que presenta la superficie de la caolinita, fomentando aún más la protonación de dichos grupos, no solo por el carácter ácido del sistema, si no también por ser el surfactante una fuente directa de protones. Al interactuar dicho surfactante con los grupos  $(-OH)$  de la superficie de la caolinita, se generan los grupos  $(-OH_2^+)$ , los cuales posteriormente son fácilmente desplazados por la base conjugada del surfactante catiónico  $(R-NH_2)$ , la cual actuaría como base de Lewis, ejerciendo de este modo, un efecto bloqueador de los sitios de adsorción de P presentes en la superficie del mineral, que en la caolinita se caracterizan por ser átomos de Al deficientes de densidad electrónica, la cual puede ser satisfecha por los pares electrónicos de carácter básico que presentan los grupos  $(-NH_2)$ . A continuación, se muestra una representación esquemática del posible mecanismo de intercambio iónico propuesto al emplear emulsiones asfálticas catiónicas (Fig. 20 y 21).

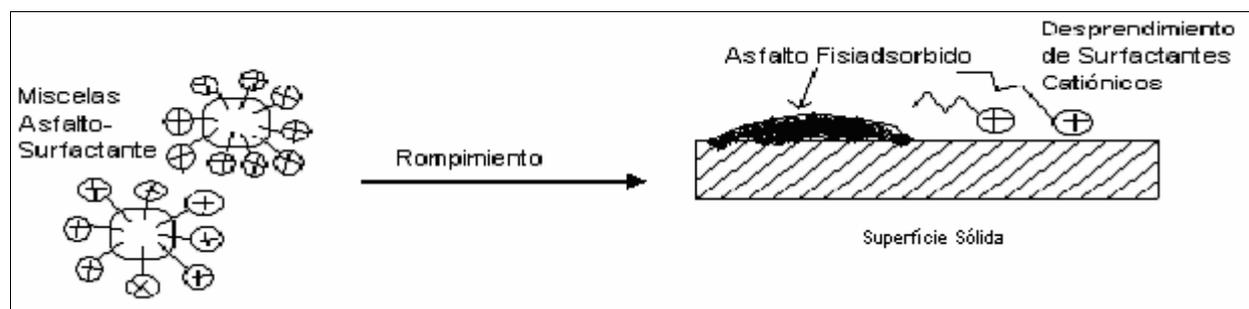


Figura. 20. Simulación del rompimiento de una emulsión asfáltica catiónica.

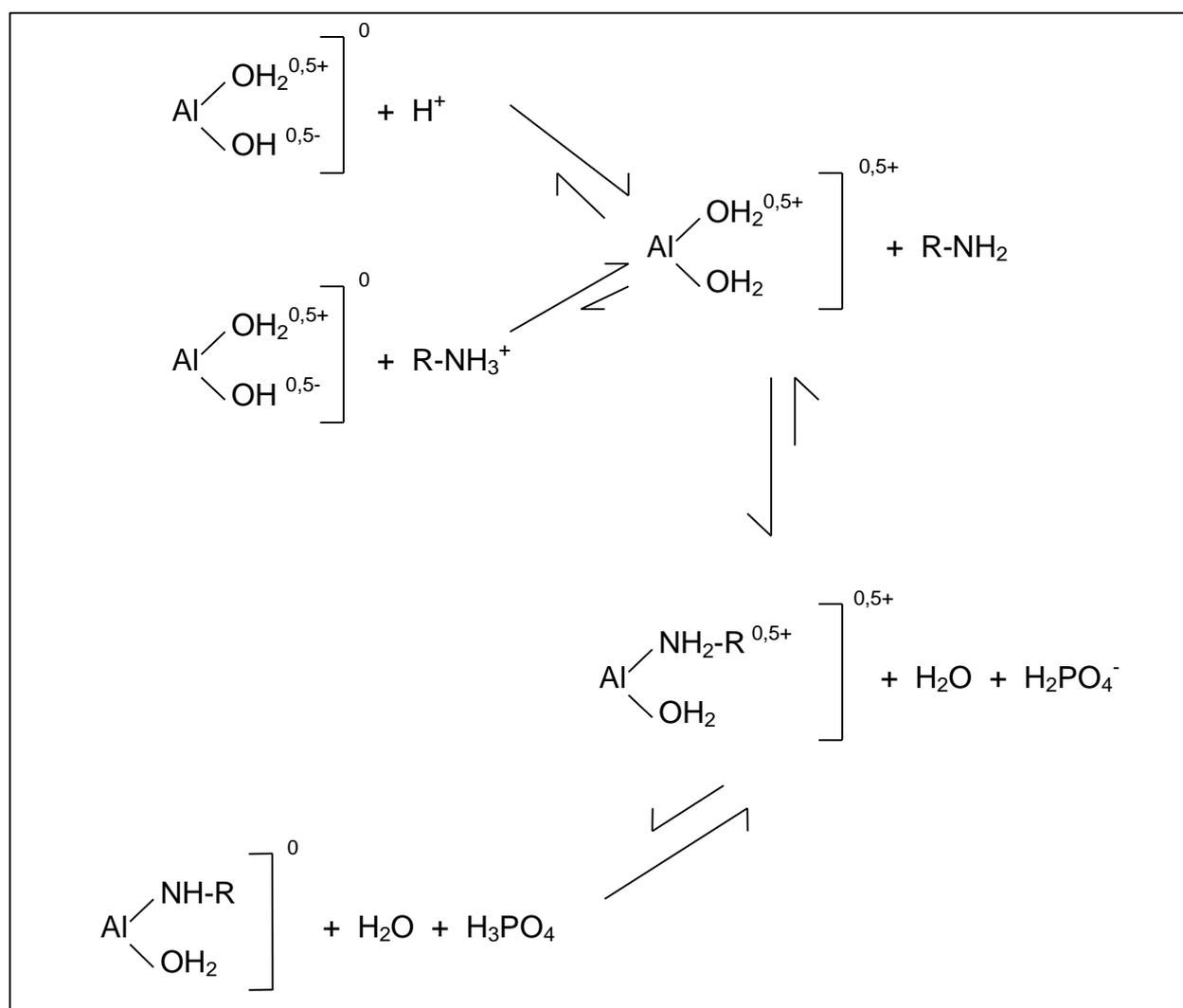


Figura. 21. Mecanismo de intercambio iónico propuesto al emplear emulsión asfáltica catiónica.

Los valores de pH mostrados en la Tabla. 11, correspondientes al uso de emulsión catiónica con periodo de incubación (IEIn-P-ECL), nos indican que la especie o complejo de adsorción que predomina luego de establecerse el tiempo de equilibrio, corresponde al complejo con ligando amino que esta indicado por las flechas de equilibrio de la Fig. 21, como la especie química más favorecida bajo las condiciones de pH finales.

Ahora bien, las emulsiones aniónicas, a diferencia de las catiónicas, aportan al sistema sólido-líquido, surfactantes aniónicos, los cuales presentan una estructura molecular del tipo (R-COO<sup>-</sup>). Este surfactante, con un grupo funcional activo carboxilato, es uno de los más usados en la elaboración de emulsiones asfálticas comerciales de carácter aniónico y posee la cualidad de comportarse como una base de Lewis, capaz de aportar densidad electrónica frente a especies químicas deficientes en ella. Por lo tanto, es muy factible que este tipo de surfactantes, en presencia de una superficie mineral que no ejerza repulsiones electrostáticas significativas, pueda eventualmente interactuar químicamente con la misma, bloqueando directamente los sitios de adsorción de P presentes en la caolinita, dado que tal como ya ha sido mencionado, estos se caracterizan por ser sitios con Al deficientes de densidad electrónica.

El posible mecanismo de intercambio iónico que nos permite explicar el efecto bloqueador de los sitios de adsorción de P presentes en la superficie de la caolinita al emplear emulsiones asfálticas aniónicas, involucra primeramente, la protonación de los grupos (-OH) del mineral por los protones del medio acuoso, lo cual hace que se conviertan en grupos (-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) y en consecuencia, debido a la carga (+) que se encuentra localizada sobre el oxígeno, se debilita el enlace Al-O, por lo que dichos grupos (-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>), tienden a ser fácilmente desplazados de la estructura cristalina del mineral por los ligandos (R-COO<sup>-</sup>), pudiendo posteriormente formar interacciones químicas estables con el Al por medio de enlaces covalentes, quedando de este modo quimiadsorbido.

A continuación, se muestra una representación esquemática del posible mecanismo de intercambio iónico propuesto al emplear emulsiones asfálticas aniónicas (Fig. 22 y 23).

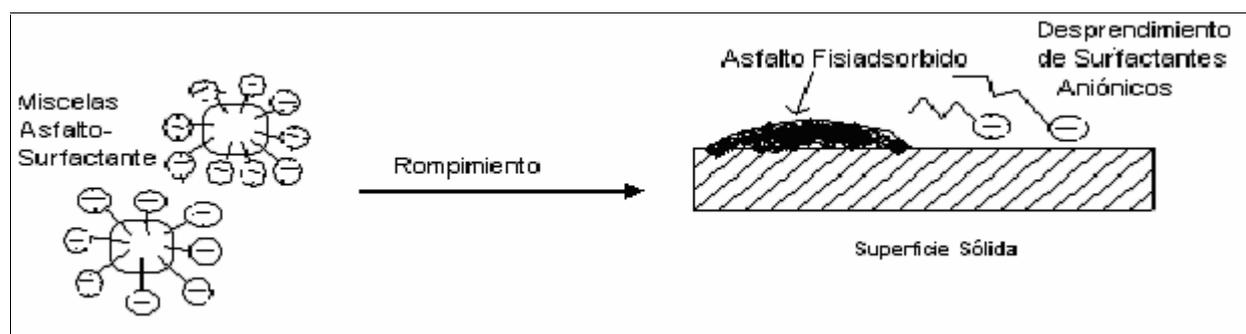


Figura. 22. Simulación del rompimiento de una emulsión asfáltica aniónica.

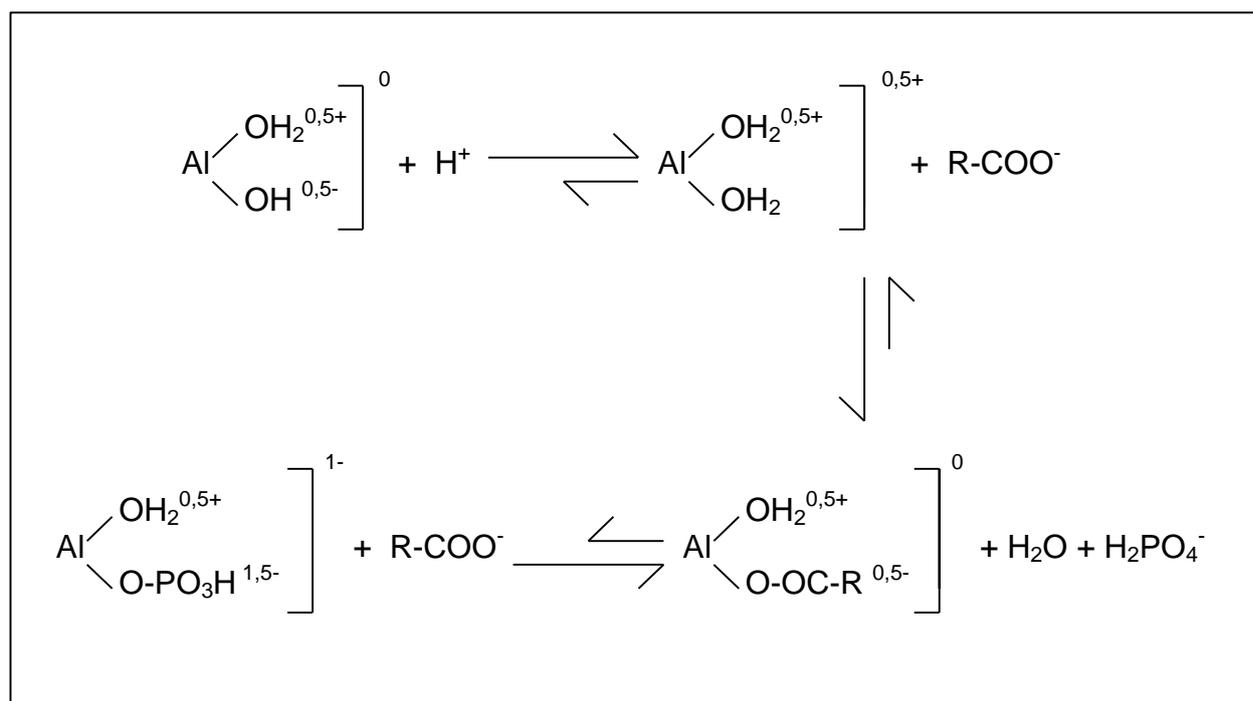


Figura. 23. Mecanismo de intercambio iónico propuesto al emplear emulsión asfáltica aniónica.

De acuerdo a los mecanismo propuestos anteriormente y a modo de complementar lo descrito hasta ahora, las medidas de pH correspondientes a la isoterma control (IC) y las isotermas donde se emplearon los diferentes tipos de emulsiones con un periodo de incubación de 10 días (IEIn-P-ECL) e (IEIn-P-EAL), confirman las interpretaciones hechas acerca de los mecanismos de intercambio iónico propuestos anteriormente, dado que al hacer las comparaciones correspondientes a cada uno de los puntos de las isotermas (punto a punto), se observó un incremento del pH con respecto a las de la isoterma control (IC), lo cual se ajusta al hecho de que se están desplazando grupos (-OH) y (-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) de la superficie del mineral durante el periodo de equilibrio, tal como se indica en los posibles mecanismos de intercambio iónico propuestos para cada caso respectivamente.

En consecuencia, se confirma por medio de los resultados obtenidos y los análisis realizados, que efectivamente las isotermas en las que se emplearon las emulsiones asfálticas de rompimiento lento, tanto catiónica como aniónica, en general mostraron un efecto de reducción de la adsorción de P sobre la caolinita, con excepción de la situación de competencia iónica en la que se agregó al sistema primero el P y posteriormente las emulsiones respectivas para cada caso (IP-E-ECL) y (IP-E-EAL).

### 3. Coeficientes derivados de Langmuir y Freundlich

Los ajustes realizados a las isotermas de adsorción de P, se hicieron llevando los datos obtenidos a las versiones lineales de los modelos de Langmuir y Freundlich. Para el caso de la isoterma de Langmuir, su versión lineal fue descrita ya en la ecuación: [18]  $c/Q = c/X_m + 1/K \cdot X_m$ ; mientras que la versión lineal de la isoterma de Freundlich se mostró en la ecuación: [5]  $\text{Log}(Q) = \text{Log}(a) + b \cdot \text{Log}(c)$ . A partir de las ecuaciones anteriores, se determinaron los coeficientes de correlación lineal  $R^2$  y también el coeficiente de adsorción máxima de Langmuir ( $X_m$ ), capacidad de adsorción de la fase

sólida de Freundlich (a) y capacidad relativa de adsorción de Freundlich (b). Las isotermas ajustadas por ambos modelos, se muestran en los Apéndices 9 y 10.

A continuación, se muestran los valores obtenidos para los coeficientes de correlación lineal correspondientes a cada una de las isotermas obtenidas (Tabla. 13).

Tabla. 13. Comparación entre los del coeficientes de correlación lineal  $R^2$ .

	Ajuste por el modelo de Langmuir	Ajuste por el modelo de Freundlich
	$R^2$	$R^2$
<b>(IC)</b>	0,9739	0,9923
<b>(IPE-ECL)</b>	0,9723	0,9994
<b>(IPE-EAL)</b>	0,9717	0,9813
<b>(IP-E-ECL)</b>	0,9674	0,9755
<b>(IP-E-EAL)</b>	0,9482	0,9949
<b>(IE-P-ECL)</b>	0,9869	0,9992
<b>(IE-P-EAL)</b>	0,9942	0,9961
<b>(IEIn-P-ECL)</b>	0,9886	0,9891
<b>(IEIn-P-EAL)</b>	0,9905	0,9892

Como se puede apreciar en la tabla anterior, todas las isotermas muestran un ajuste lineal bastante aceptable de acuerdo a ambos modelos, mostrando coeficientes  $R^2$  muy cercanos entre si. Sin embargo, en algunos casos, especialmente en el de la isoterma control, se puede observar una tendencia a ser más satisfactorio el ajuste realizado por el modelo de Freundlich.

Por consiguiente, a los niveles de concentración de P empleados en el presente trabajo, los cuales van desde los  $0\mu\text{gP/g}$  hasta los  $500\mu\text{gP/g}$ , la superficie adsorbente no presenta una saturación de moléculas de  $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  adsorbidas, llegando a ocurrir tan

solo el fenómeno de quimiadsorción, lo cual nos permite explicar los buenos ajustes de linealidad para las isothermas de acuerdo a ambos modelos teórico-matemáticos, siendo las diferencias entre ellos, poco significativas, además de haber obtenido representaciones graficas similares a la del tipo de curva I de la (Fig. 5.). Cabe destacar que los modelos de Langmuir y Freundlich se cumplen satisfactoriamente para sistemas en los cuales se trabaja a concentraciones relativamente bajas del adsorbato, lo cual permite la formación de una monocapa de moléculas quimiadsorbidas del adsorbato sobre la superficie sólida <sup>[56]</sup>.

De acuerdo a otros modelos teórico-matemáticos, como el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (isoterma de BET), al quedar saturada la superficie adsorbente con moléculas del adsorbato que han sido previamente quimiadsorbidas, podrá haber adsorción adicional del tipo fisiadsorción, obteniéndose gráficos similar a la curva III de la (Fig. 5.), lo cual no ocurrió en nuestro caso. Una isoterma de este tipo, es adecuada cuando se trabaja a concentraciones elevadas del adsorbato <sup>[56]</sup>, tal como lo observaron Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup>, para su isoterma de adsorción de P por caolinita, quien indico que la irreversibilidad de dicha isoterma en la denominada “región I”, se debe a que a los niveles de concentración de P menores a aproximadamente  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , la superficie adsorbente (caolinita API-9), presento la saturación debido al establecimiento de una monocapa de iones fosfato quimiadsorbidos, ocurriendo adsorción adicional del tipo fisiadsorción para mayores concentraciones de P, lo cual le permitió considerar al menos dos regiones más de acuerdo al grado de intensidad con el que ocurrieron las adsorciones posteriores al establecimiento de la monocapa.

Adicionalmente, se determinó el coeficiente de adsorción máxima de Langmuir ( $X_m$ ), el cual se obtuvo a partir del valor inverso de la pendiente de cada uno de los ajustes lineales realizados a las isothermas (ver ecuación [18], Pág. 93). Este coeficiente es de especial importancia, debido a que nos permite corroborar, por comparación de

los mismos, cual es la situación de competencia iónica que muestra los mejores efectos en la disminución de la adsorción de P por caolinita.

La Tabla. 14, muestra los valores obtenidos para los coeficientes de adsorción máxima de acuerdo al modelo de Langmuir.

Tabla. 14. Coeficientes de adsorción máxima de Langmuir ( $X_m$ ).

	$X_m$ ( $\times 10^1 \mu\text{g/g}$ )
(IC)	2,3310
(IPE-ECL)	1,7606
(IPE-EAL)	1,5106
(IP-E-ECL)	2,4876
(IP-E-EAL)	2,5063
(IE-P-ECL)	1,6260
(IE-P-EAL)	1,5408
(IEIn-P-ECL)	0,9718
(IEIn-P-EAL)	0,9302

Los resultados de los coeficientes de adsorción máxima ( $X_m$ ), obtenidos de acuerdo al ajuste realizado por el modelo de Langmuir, permiten demostrar los efectos que ejerce la aplicación de las emulsiones asfálticas sobre la superficie de una caolinita, en la disminución de la adsorción de P. La Tabla. 14, muestra claramente que todos los coeficientes de adsorción máxima obtenidos para las diferentes situaciones de competencia iónica, son menores que el valor correspondiente a la isoterma control (IC), con excepción de los correspondientes a la situación en la que primeramente se incorpora el P y posteriormente las emulsiones, estas están identificadas como (IP-E) en la Tabla 14, donde se observa que los valores parecieran no ser muy diferentes

entre sí. Esta situación, es una muestra del carácter fijador de P, en cuanto a la adsorción específica de este elemento por parte de la caolinita, cuando este es incorporado al sistema primero que la emulsión.

Esta situación también puede ser corroborada, si se observa la diferencia mostrada entre los valores correspondientes a la situación en la que se dejaron las emulsiones en contacto con la superficie adsorbente durante un periodo de incubación de 10 días y posterior adición de P, estas están identificadas como (IEIn-P) en la Tabla 14, con respecto a la isoterma control, siendo notable el efecto que causa la aplicación de estas emulsiones que introdujo una disminución severa de la adsorción de P sobre la caolinita.

Adicionalmente, se corrobora el hecho de que al añadir simultáneamente las emulsiones y el P (IPE), las isotermas de adsorción adaptadas al modelo de Langmuir, indican una tendencia muy similar a la encontrada para los casos en los que se añadió primeramente la emulsión y posteriormente el P.

Los resultados mostrados en la Tabla 14, son comparables a los que se muestran en la Tabla. 15, correspondientes los valores obtenidos para el coeficiente de capacidad de adsorción de la fase sólida de Freundlich ( $a$ ), mostrando una tendencia similar. Dicho coeficiente se determinó a partir del valor obtenido para el punto de corte en el eje de las ordenadas, para los ajustes lineales realizados por el modelo de Freundlich (ver ecuación [5], Pág. 93). La Tabla. 15, muestran los valores obtenidos para el coeficiente en cuestión.

Tabla. 15. Capacidad de adsorción de la fase sólida de Freundlich (a).

	<b>a (x10<sup>1</sup>)</b>
<b>(IC)</b>	7,1089
<b>(IPE-ECL)</b>	3,0409
<b>(IPE-EAL)</b>	3,2203
<b>(IP-E-ECL)</b>	6,1235
<b>(IP-E-EAL)</b>	6,3504
<b>(IE-P-ECL)</b>	6,1532
<b>(IE-P-EAL)</b>	5,7743
<b>(IEIn-P-ECL)</b>	1,7726
<b>(IEIn-P-EAL)</b>	1,8819

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla. 15, la mayor capacidad de adsorción de P por parte de la caolinita, se tiene para el caso de la isoterma control (IC), y esta disminuye al incorporar al sistema a la emulsión asfáltica correspondiente a cada caso, pudiéndose observar la menor capacidad de adsorción de P por parte del mineral, cuando se dejaron las emulsiones en contacto con la superficie adsorbente durante un periodo de incubación de 10 días, observándose una tendencia similar a la mostrada en la Tabla. 14, para el coeficiente  $X_m$ .

Por su parte, también por el modelo de Freundlich se determinó la capacidad relativa de adsorción (b), correspondiendo dicho coeficiente, al valor de la pendiente de cada uno de los ajustes lineales realizados a nuestras isotermas por este modelo. La Tabla. 16, muestran los valores obtenidos para dicho coeficiente.

Tabla. 16. Capacidad relativa de adsorción de Freundlich (b).

	<b>b (g/μg)</b>
<b>(IC)</b>	0,3297
<b>(IPE-ECL)</b>	0,4531
<b>(IPE-EAL)</b>	0,4105
<b>(IP-E-ECL)</b>	0,4071
<b>(IP-E-EAL)</b>	0,3818
<b>(IE-P-ECL)</b>	0,2664
<b>(IE-P-EAL)</b>	0,2755
<b>(IEIn-P-ECL)</b>	0,4239
<b>(IEIn-P-EAL)</b>	0,4055

De acuerdo con el modelo de Freundlich, el valor del coeficiente  $b$  por lo general se encuentra comprendido entre 0,1 y 1. Cuando dicho valor tiende a ser 1 ( $b \rightarrow 1$ ), quiere decir que la superficie adsorbente ha sido llevada a su óptima condición de equilibrio durante el proceso de adsorción, ocurriendo esta situación, especialmente cuando se trabaja a concentraciones bajas del adsorbato <sup>[3]</sup>, como las empleadas en esta investigación.

Sin embargo, al observar los resultados mostrados en la Tabla. 16, se puede apreciar que los valores obtenidos para el coeficiente  $b$ , se encuentran comprendidos entre 0,2 y 0,4 aproximadamente, lo cual nos indica que la caolinita empleada en la construcción de nuestras isothermas, no pudo ser llevada a su óptima condición de equilibrio durante el proceso de adsorción, bajo las condiciones experimentales aplicadas. Además, tampoco se observa una tendencia clara en cuanto al efecto que ejercen las emulsiones asfálticas sobre la adsorción de P en caolinita para este coeficiente en particular, a diferencia de los coeficientes de máxima adsorción de

Langmuir ( $X_m$ ) y de capacidad de adsorción de la fase sólida de Freundlich (a), que si lo muestran.

Adicionalmente, tenemos que al establecer comparaciones entre el coeficiente de adsorción máxima de Langmuir ( $X_m$ ), obtenido en la presente investigación para la isoterma control de adsorción de P por la caolinita (IC), el cual fue de  $23\mu\text{g/g}$  (Tabla. 14) y los obtenidos por otros investigadores, se observaron diferencias considerables que permitieron enfatizar el hecho de que efectivamente la caolinita empleada, no pudo ser llevada a su óptima condición de equilibrio durante el proceso de adsorción. Tal es el caso de López-Hernández (1977) <sup>[5]</sup>, quien determino el valor del coeficiente  $X_m$  para dos muestras minerales de caolinita, obteniendo valores de  $108\mu\text{g/g}$  para una y de  $452\mu\text{g/g}$  para la otra, mientras que Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup> obtuvieron un valor de aproximadamente  $555\mu\text{g/g}$  para el mismo coeficiente.

Esta situación, nos condujo a realizar una evaluación del procedimiento experimental llevado a cabo, particularmente en cuanto a lo concerniente a las variables experimentales que debemos regular durante el proceso de equilibrio (temperatura, tiempo de equilibrio y modo de agitación), con la finalidad de poder garantizar que la caolinita empleada fuese llevada a su óptima condición de equilibrio durante el proceso de adsorción de iones ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ).

Al hacer la evaluación antes mencionada y considerar previamente que la temperatura se mantuvo constante a  $20^\circ\text{C}$  y el tiempo de agitación fue de 24h sin interrupción de acuerdo con la metodología planteada por Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup>, se llegó a la conclusión que el problema radicó en el modo de agitación empleado durante nuestra experimentación. Por lo tanto, se procedió a repetir al menos dos puntos de nuestra isoterma control por duplicado, empleando fioles de 50mL en vez de los tubos de centrifuga de base cónica utilizados y así establecer una comparación directa tal que nos permitiese corroborar esta situación.

En la Fig. 24, se muestra la isoterma control y como incrementa la adsorción de P sobre caolinita al emplear fiolas de 50mL (puntos rosados), en lugar de tubos de centrifuga durante el proceso de agitación.

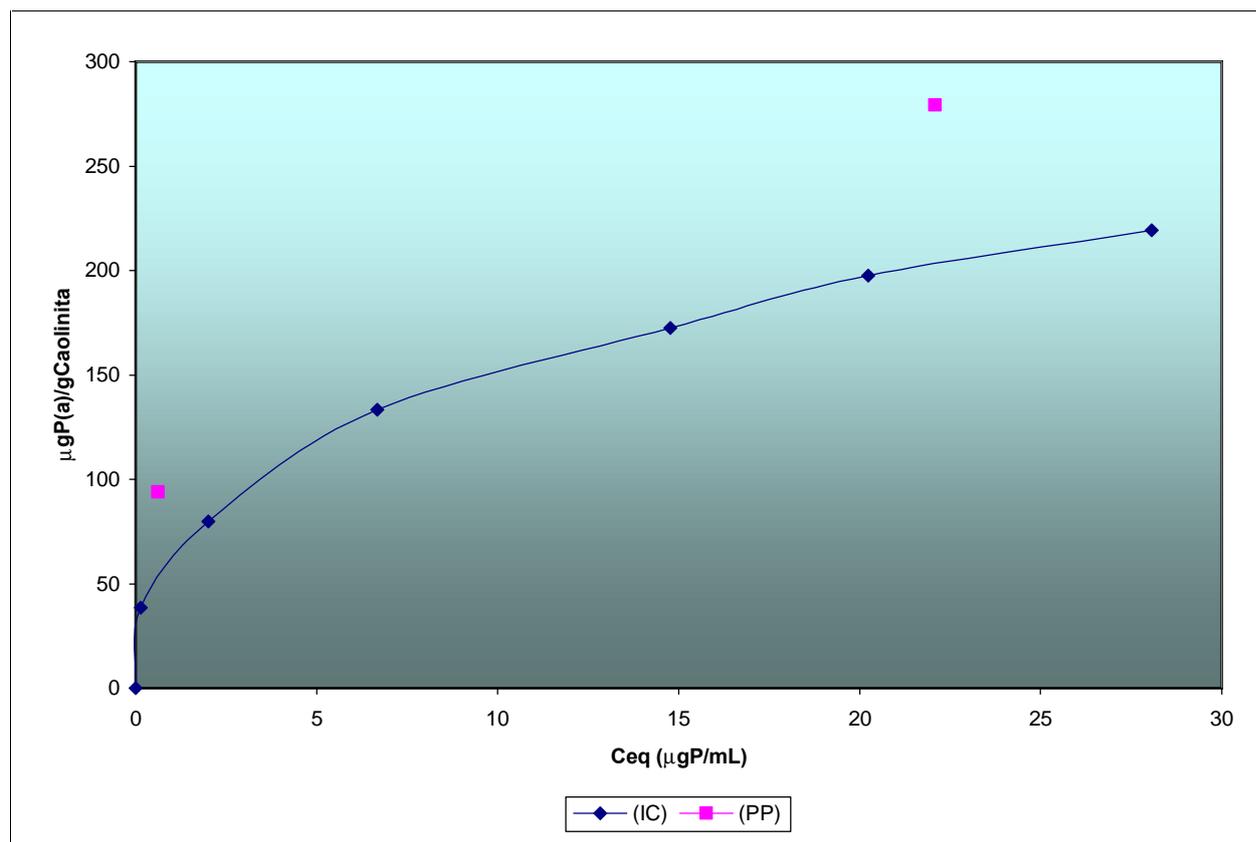


Figura. 24. Comparación entre la isoterma control (IC) y los puntos de prueba (PP).

Como se puede apreciar en la Fig. 24, y de acuerdo a los resultados mostrados en el Apéndice. 6, la adsorción de P por caolinita puede verse incrementada hasta en un 17,25% para la dosis de 100µgP/g de caolinita y en un 27,40% para la dosis de 500µgP/g. Por lo tanto, es recomendable tener en cuenta este aspecto en futuras investigaciones, con la finalidad de garantizar que la caolinita de grado API-9 utilizada

en la presente investigación, alcance su óptima condición de equilibrio para la adsorción de P.

Ahora bien, todas las isotermas obtenidas fueron llevadas al equilibrio bajo las mismas condiciones experimentales (tubos cónicos de 15mL), manteniendo un cuidado riguroso en este sentido. Más sin embargo, por haber utilizado un sistema de agitación poco eficiente, donde la interacción total y homogénea de las partículas del sólido con la solución de P no estuvo garantizada, es de esperarse que en ocasiones no se de el mismo grado de adsorción para las réplicas de un mismo punto, lo cual se puede ver reflejado en los valores de desviación estándar ( $S_{C_{eq}}$ ) obtenidos (Apéndice. 5), los cuales en ocasiones llegan a ser notablemente dispersos.

Cabe destacar, que debido a la poca cantidad de caolinita disponible luego de culminar nuestras experimentaciones, no fue posible hacer más replicas de otros de los puntos de la isoterma control, empleando fioles de 50mL. De haberse podido construir la isoterma completa bajo estas nuevas condiciones experimentales, se hubiese podido determinar el nuevo coeficiente de Freundlich para la capacidad relativa de adsorción (b), pues seguramente, bajo esas nuevas condiciones experimentales, el valor de dicho coeficiente se hubiese aproximado mucho más al valor de 1 que el obtenido en nuestro caso, el cual fue de tan solo 0,3297 (Tabla. 16), para nuestra isoterma control, y de igual forma, también es de esperarse que se obtenga un valor del coeficiente de adsorción máxima de Langmui ( $X_m$ ), para la adsorción de P por la caolinita, más parecido a los obtenidos por López-Hernández (1977) <sup>[5]</sup> y Muljadi *et al.* (1965) <sup>[40]</sup>, garantizándose así, que la caolinita pueda ser llevada a su óptima condición de equilibrio para la adsorción de P.

#### 4. Consideraciones acerca de los resultados obtenidos

Con motivo de realzar las cualidades que ofrece la presente investigación en cuanto a los aportes que puede brindar el debido uso de las emulsiones asfálticas como una enmienda de suelo de origen artificial en el incremento de los niveles de P biodisponible para las plantas en las soluciones edáficas de los suelos, es muy importante profundizar un poco más en la discusión de los resultados obtenidos tomando en cuenta otras investigaciones realizadas con anterioridad por otros autores, en las que se consideró el papel protagónico que juegan los ácidos orgánicos y los iones obtenidos a partir de sus bases conjugadas estables a los niveles de pH propios de los suelos ácidos de sabana, y que son incorporados a los mismos, bien sea como exudados radicales de las plantas o como productos de la descomposición de la materia orgánica, en cuanto a la disminución de la adsorción de P en suelos altamente meteorizados.

Los efectos favorables que producen estas emulsiones en cuanto a la disminución de la adsorción de P por suelos ácidos de sabana, fueron estudiados por Herrera (2007) <sup>[52]</sup>, lo cual corrobora el buen papel que desempeñan dichas emulsiones al interactuar con los minerales de mayor presencia en este tipo de suelos, los cuales se caracterizan por ser básicamente minerales de carga variable tales como las arcillas silicatadas y los oxihidroxidos de Fe y Al.

Kafkafi *et al.* (1988) <sup>[59]</sup>, al evaluar la adsorción de P por caolinita y la competencia iónica que se establece entre el ión fosfato y algunos aniones orgánicos reportados como exudados radicales de las raíces de las plantas tales como oxalato y citrato, pudieron determinar que dichos iones orgánicos pueden ejercer un efecto bloqueador de entre un 9 y 19% de los sitios de adsorción de P presentes en el mineral, permitiendo la mayor presencia de P en solución a valores de pH comprendidos entre 5,7 y 5,8, mientras que a valores de pH entre 7,9 y 8,0, la eficiencia de estos iones en

cuanto al bloqueo de los sitios de adsorción de P fue menor, indicando que este hecho pudo ser debido a que a valores de pH de 7,9 la carga sobre la superficie de la arcilla se hace más negativa en comparación de la que tendría a pH 5,7 <sup>[59]</sup>. De igual forma, López-Hernández *et al.* (1986) <sup>[44]</sup>, al evaluar la adsorción competitiva de oxalato y malato con el fosfato en suelos tropicales, reportó que a pH de 3,8 hay una fuerte competición del oxalato con el fosfato por los sitios de adsorción presentes en la superficie de óxidos minerales propios de los suelos tropicales <sup>[44]</sup>, lo cual respalda los resultados obtenidos por Kafkafi *et al.* (1988) <sup>[59]</sup>.

Así mismo, Hue (1991) <sup>[60]</sup>, al estudiar el efecto de el malato y acetato sobre la adsorción de P en suelos con diferentes mineralogías, pudo establecer que dichos iones pueden competir eficientemente por los sitios de adsorción de P presente en los suelos, incrementando los niveles de P en las soluciones edáficas <sup>[60]</sup>.

El mecanismo por medio del cual los iones orgánicos antes mencionados compiten por los sitios de adsorción de P en los suelos, planteado por los investigadores antes mencionados, es muy similar al propuesto por Mott (1970) <sup>[57]</sup> y a los mecanismos de intercambio iónicos planteados en el presente trabajo, a partir de los cuales los iones surfactantes desprendidos de las partículas de asfalto al romperse la emulsión, interaccionan con la superficie de la caolinita bloqueando los sitios de adsorción de P a valores de pH comprendidos entre 5,2 y 5,7. Por lo tanto, es muy importante considerar a las emulsiones asfálticas desde el punto de vista agroecológico, como una enmienda de suelo de origen artificial que es capaz de aportar al medio acuoso de las soluciones edáficas iones surfactantes capaces de bloquear los sitios de adsorción de P presentes en los suelos a través del proceso de ruptura de la emulsión, el cual, aunque difiere significativamente de los procesos biológicos por medio de los cuales son introducidos naturalmente los iones orgánicos a los suelos, también puede ser considerado con fines de incrementar la capacidad productiva de los mismos sin poner en riesgo la vida microbiana y llevando al mínimo las posibilidades de toxicidad

que pueden causar dichas emulsiones a los suelos al ser debidamente aplicadas en dosis adecuadas.

Por otro lado, como ya fue mencionado con anterioridad, los resultados obtenidos en cuanto a la disminución de la adsorción de P por parte de las emulsiones asfálticas, respecto al modo de aplicación por medio del cual fueron llevadas a cabo las situaciones de competencia iónica planteadas en la presente investigación, también pueden ser correlacionados con los resultados obtenidos por otros investigadores al emplear iones orgánicos. Un ejemplo de ello, son las observaciones hechas por López-Hernández *et al.* (1986) <sup>[44]</sup>, Hu *et al.* (2001) <sup>[45]</sup> y Violante *et al.* (2002) <sup>[46]</sup>, quienes indicaron que la reducción máxima de la adsorción de P, ocurre cuando los iones orgánicos son previamente adsorbidos por los suelos al ser incorporados primeramente antes que los iones fosfato. Hue (1991) <sup>[60]</sup>, al referirse a este caso, sugirió que la reacción de adsorción entre la superficie del suelo y los iones en cuestión, bien sea fosfato o los aniones orgánicos, es no reversible, por lo que una vez que se permite la adsorción primera de uno de estos iones, se dificulta la adsorción de otro anión, impidiendo que el segundo pueda desplazar al primero <sup>[60]</sup>. Esta situación, es muy similar a la observada en nuestros resultados, lo cual corrobora el supuesto hecho de que los iones surfactantes aportados por las emulsiones asfálticas, también pueden desempeñarse de modo similar a los iones orgánicos derivados de la descomposición de la materia orgánica y de los exudados radicales de las plantas, disminuyendo los índices de adsorción de P por los suelos.

Singh y Jones (1976) <sup>[61]</sup>, al evaluar la influencia de tener un periodo de incubación de la materia orgánica con el suelo, pudieron determinar que luego de 30 días, los residuos orgánicos disminuyen la cantidad de P adsorbido por el suelo, viéndose reflejado este hecho en un incremento de los niveles de P disponible en la solución edáfica, debido a que al dejar transcurrir este tiempo, la materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos), en descomposición, produce una mayor cantidad de ácidos

orgánicos, de los cuales se generan iones capaces de formar complejos inorgánicos estables con el Fe y Al presente en minerales de arcillas y los sesquioxidos del suelo, lo cual, consecuentemente causa el bloqueo de los sitios de adsorción de P presentes en estos minerales <sup>[61]</sup>. Esta situación complementa el hecho de haber obtenido mejores resultados en cuanto a la disminución de la adsorción de P por parte de las emulsiones asfálticas al emplear un tiempo de incubación de dichas emulsiones con la caolinita de 10 días, puesto que bajo estas condiciones se permite que se de una ruptura más eficiente de la emulsión, desprendiéndose la mayor cantidad de iones surfactantes posibles capaces de bloquear más sitios de adsorción de P presentes en la caolinita, de modo similar a lo que ocurre para el caso de la materia orgánica en descomposición, donde el tiempo de incubación permite la producción de una mayor cantidad de iones orgánicos capaces de ejercer el mismo efecto.

## **CONCLUSIONES**

- § La adsorción de P por caolinita se sugiere que ocurre a través de un proceso de intercambio aniónico entre los ligandos (-OH) de la superficie del mineral y los iones ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) presentes en la solución acuosa del medio a valores de pH relativamente ácidos.
- § El efecto de agregar las emulsiones asfálticas simultáneamente, con y antes de la aplicación de las dosis de P, permite disminuir considerablemente la adsorción de este elemento por la caolinita, mientras que no se observa efecto alguno al aplicar dichas emulsiones luego de la adsorción de P.
- § El efecto obtenido por las emulsiones asfálticas, al dejarlas interactuando con la caolinita durante un periodo de incubación de 10 días, permitió disminuir en aproximadamente un 50% más, la adsorción de P por este mineral.
- § Las emulsiones asfálticas disminuyen la adsorción de P por la superficie de una caolinita, no solo por la formación de macroagregados de asfalto en torno a las partículas de arcilla, si no también, gracias al efecto individualizado de los surfactantes (emulsionantes) que se desprenden de las miscelas (asfalto-surfactante) durante el proceso de rompimiento de las emulsiones, los cuales, por presentar un menor impedimento estérico, pueden competir más eficientemente con los iones ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) por los sitios de adsorción de P presentes en la caolinita, pudiendo llegar a ser quimiadsorbidos.
- § Para las situaciones de competencia iónica llevadas a cabo, no se observó diferencia apreciable que nos permita afirmar que algunas de las emulsiones empleadas, ofrezca ventajas de una sobre la otra, en cuanto su efecto en la disminución de la adsorción

de P por caolinita. Por lo tanto, para efectos de nuestras investigaciones, ambos tipos de emulsiones asfálticas, tanto catiónicas como aniónicas de rompimiento lento, ejercen un efecto similar en cuanto a la disminución de la adsorción de P por caolinita.

§ Todas las isothermas de adsorción de P obtenidas se ajustan relativamente bien a ambos modelos de linealización tanto para Langmuir como Freundlich. Este último es el modelo que más se ajusta, lo cual indica que para el intervalo de concentraciones de P empleado en este trabajo, no se logró obtener una saturación de la superficie adsorbente por parte del adsorbato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), ocurriendo adsorción solo del tipo quimiadsorción.

§ Los coeficientes de adsorción máxima de P obtenidos a partir del modelo de Langmuir ( $X_m$ ) y de capacidad de adsorción de la fase sólida de Freundlich (a), se ajustaron a nuestras isothermas de adsorción, indicando que efectivamente en todos los casos de competencia iónica, con excepción del correspondiente a la situación (IP-E), la debida aplicación de las emulsiones asfálticas disminuye considerablemente la adsorción de P por caolinita, siendo la situación correspondiente al periodo de incubación de 10 días la que mostró un efecto más marcado.

## **RECOMENDACIONES**

- § Se recomienda emplear fiolas de volumen adecuado, al momento de llevar a cabo el proceso de agitación, en vez de cualquier tipo de tubos de base cónica. De este modo, se garantiza una agitación más eficiente de la mezcla sólido-liquido, en la que todas las partículas del mineral puedan interactuar adecuadamente con la solución de P, evitándose así el gradiente de adsorción que se genera al usar tubos, lo cual dificulta el establecimiento de la condición de equilibrio.
- § Es conveniente continuar con esta investigación, considerando a otros tipos de superficies adsorbentes tales como otros de los minerales de notable presencia en los suelos ácidos de sabana (hematita, goethita y gibosita), con la finalidad de poder establecer una correlación de resultados que nos permita determinar cual de estos minerales ejerce un mayor efecto sobre la adsorción de P en los suelos ácidos y como contribuye la debida aplicación de las emulsiones asfálticas en la disminución de la adsorción de este elemento sobre estos diferentes agregados pétreos de total homogeneidad en cuanto a su composición mineral.

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1.- López-Hernández, D. 1991. *Phosphorus Dynamics in a Flooded Savanna*. .pp. 95-105. In Tieseen, H; Lopez-Hernandez, D., and Salcedo, I. (eds.): *Phosphorus Cycle in Terrestrial and Aquatic Systems*. Proc. Regional Workshop 3 South and Central America. University of Saskatchewan. Saskatoon, Canada.
- 2.- Mogollón, L. y Comerma, J. 1994. *Suelos de Venezuela*. Edit. Xlibris. 313 p.
- 3.- Bornemisza, E. 1982. *Introducción a la Química de Suelos*. Secretaria General de la Organización de Estados Americanos. Programa General de Desarrollo Científico y Tecnológico. Serie Química, Monografía N°25. Washington, D.C. 65 p.
- 4.- Casanova, E. 1996. *Introducción a la Ciencia del Suelo*. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Caracas, Venezuela. 379 p.
- 5.- López-Hernández, D. 1977. *La Química del Fósforo en Suelos Ácidos*. Universidad Central de Venezuela. Ediciones de la Biblioteca. Colección de Ciencias Biológicas VI. Facultad de Ciencias, U.C.V. Caracas, Venezuela. 123 p.
- 6.- Cocharne, T. 1990. *Regional Soils differentiation of neotropical Savannas*. En: Sarmiento G. Ed. *Las Sabanas Americanas*, U.L.A. Mérida, Venezuela. 94-194 p.
- 7.- COPLANARH. 1974. *Estudio Geomorfológico de los Llanos Orientales*. Inventario Nacional de Tierras, Ministerio, de Agricultura y Cría, Publicación N°38. Caracas, Venezuela. 164 p.
- 8.- Venezuela Virtual. Último día de consulta:25/10/2007. Página de Internet: [http://www.mipunto.com/venezuelavirtual/mapas/mapa\\_taxonomia\\_suelos.html](http://www.mipunto.com/venezuelavirtual/mapas/mapa_taxonomia_suelos.html).

- 9.- Luque, O. 1975. *Plan de Investigación sobre el manejo de Suelos de la Mesa de Guanipa, Edo Anzoátegui*. Boletín Técnico, N°15. 19 p.
- 10.- Rojas, I. y J. Comerma. 1988. *Caracterización de los Suelos Ácidos de Venezuela basada en algunas propiedades Físicas y Químicas*. FONAIAP. Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias. Agronomía Tropical. Maracay, Venezuela. 35: (1-3): 83-110 p.
- 11.- Bukman, H. y N. Brady. 1977. *Naturaleza y propiedades de los suelos*. Montaner y Simón, S.A. Barcelona, España. 1-167; 375-557 p.
- 12.- Montecinos, C. 1997. *Manejo Biológico del Fósforo en el Suelo*. Revista de CLADES. Numero Especial: 8/9. 7 p.
- 13.- Adams, A. 1995. *Fundamentos de Química de Suelos*. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Cáp.V. 247p.
- 14.- Laidler, K. 1987. *Chemistry Kinetics*. Harper & Row, Publisher, New York. Tercera Edición. 229 p.
- 15.- Atkins, P. 1986. *Fisicoquímica*. Addison – Wesley Iberoamericana. Tercera Edición. 892 p.
- 16.- Mediterránea de Agroquímicos. *El Suelo*. Última Consulta: 25/10/2007.  
Página de Internet: <http://www.mediterraneadeagroquimicos.es/INTROFRAME.htm>.
- 17.- Whitby, L. y Schnitzer, M. 1978. *Humic and Fulvic Acids in Sediments and Soils of Agricultural Water Sheds*. Canadian Journal Soil Science. 58: 167-178 p.

- 18.- Schnitzer, M. y U. Khan. 1972. *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker. New York. 2-3 p.
- 19.- Lo Mónaco, S. y L. López. 2004. *La Biosfera*. Tema 10. Guía Docente de Geoquímica. I.C.T. Facultad de Ciencias. U.C.V. Caracas, Venezuela. 17 p.
- 20.- López, L. 2002. *Sustancias Húmicas*. Tema 3. Guía Docente de Geoquímica Orgánica. I.C.T. Facultad de Ciencias. U.C.V. Caracas, Venezuela. 20 p.
- 21.- EDAFOLOGIA. 2007. Información acerca del Suelos - Libros Electrónicos y Monografías. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada. España. Última Consulta: 11/11/2007. Página de Internet: <http://edafologia.ugr.es/introeda/tema02/susthum.htm>.
- 22.- Weber, J. 2007. Homepage. Department of soil science & agricultural environment protection of the agricultural university of Wroclaw, Poland. Última Consulta: 11/11/2007. Página de Internet: <http://www.ar.wroc.pl/english/faculties/agr/issaep/index.html>.
- 23.- MacCarthy, P; R. Malcolm; C. Clapp. y P. Bloom. 1990. *An introduction to Soil Humic Substances*. Soil and Crop Sciences. 1: 1-12 p.
- 24.- Steelink, C. 1985. *Elemental Characteristics of Humic Substances*. In: Aiken, G; McKnight, D; Wershaw, R; MacCarthy, P. (Eds.) *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, John Wiley, New York, 457-476 p.
- 25.- Stevenson, F. 1994. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York. 496 p.

- 26.- Ramos, R. 2000. *Aplicación de Sustancias Húmicas Comerciales como Productos de Acción Bioestimulantes. Efecto frente al Estrés Salino*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. España. 335 p.
- 27.- Hayes, M.H.B. 1991. In: W.S. Wilson (Ed.) *Advances in Soil Organic Matter Research: The Impact on Agriculture and Environment*. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 3-22 p.
- 28.- Téllez, V. 2006. *Abonos Orgánicos en Uso*. Productores Siglo XXI. DESMI A.C. Publicaciones S.A. De C.V. Última Consulta: 11/11/2007. Página de Internet: <http://www.gpublicaciones.com/REVISTA/organicos.html>.
- 29.- Wikipedia. La Enciclopedia Libre. Última Consulta: 25/10/2007. Página de Internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/Suelo>.
- 30.- López-Hernández, D. y A. Ojeda. 1996. *Alternativas en el Manejo Agroecológico de los Suelos de las Sabanas del Norte de Suramérica*. *Ecotropicos*. 9: 101-117 p.
- 31.- Davelouis, J. 1990. *Green Manure Applications to Minimize Aluminium Toxicity in the Peruvian Amazon*. Graduate Faculty of North Caroline State University Department of Soil Science. p.H.D. Thesis. 170 p.
- 32.- Yágodin, B; P. Smirnov. y A. Peterburgski. 1986. *Agroquímica*. Tomo II. Editorial Mir, Moscú. 567 p.
- 33.- Pla, I; A. Florentino y D. Lobo. 1984. *Uso de Emulsiones de Asfalto para Incrementar y Regular la Productividad del Sorgo en un Alfisol franco-arenoso de los Llanos Ondulados del Norte del Estado Guárico, Sector Chaguaramas*. *Agronomía Tropical*. 34: 49-61 p.

- 34.- Alayon, M. 2004. *Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales "Asfaltenos Ocurrencia y Floculación"*. ULA. Merida, Venezuela. Cuaderno 1: 369 p.
- 35.- Acevedo, S. 1984. *Estudio de los crudos Pao, Hamaca, Morichal y Cerro Negro provenientes de la faja petrolífera del Orinoco*. Trabajo de Ascenso a la Categoría de Asociado. Facultad de Ciencias. UCV. 198 p.
- 36.- Acevedo, S; L. Gutierrez; G. Negrín; J. Pereira; B. Mendez; F. Delolme; G. Dessalces. Y D. Broseta. 2005. *Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes: A Comparison Between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry*. Energy & Fuels. 19: 1548-1560 p.
- 37.- Yen, T. y J. Dickie. 1997. *Macrostructures of the asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods*. Analytical Chemistry. 39: 1847-1852 p.
- 38.- Rodríguez, R; V. Castaño, y M. Martínez. 2001. *Emulsiones Asfálticas*. Secretaria de Comunicaciones y Transportes Instituto Mexicano del Transporte. Documento Técnico 23. 48 p.
- 39.- Becher, P. 1972. *Emulsiones, teoría y práctica*. Primera Edición. Editorial Blume. Madrid. Cáp. I – IV.
- 40.- Muljadi, D; A. Posner. y J. Quirk. 1965. *The Mechanism of Phosphate Adsorption by Kaolinite, Gibbsite, and Pseudoboehmite*. Journal of Soil Science. 17: N°2: 212-297 p.
- 41.- Van Riemsdijk, W. 1980. *The Reaction of Phosphate with Aluminum Hydroxide in Relation with Phosphate Bonding in Soils*. Journal Colloids and Surfaces. 1: 33-34 p.

- 42.- Van Riemsdijk, W. y J. Lyklema. 1980. *Reaction of Phosphate with Gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) Beyond the Adsorption Maximum*. Journal of Colloid and Interface Science. 76: 55-66 p.
- 43.- López-Hernández, D; I. Coronel. y L. Alvarez. 1981. *Uso de la Isotherma de Adsorción para Evaluar Requerimientos de Fósforo*. Turrialba. 31: 169-180 p.
- 44.- López-Hernández, D; G. Siegert. y J. Rodríguez. 1986. *Competitive Adsorption of Phosphate with Malate and Oxalate by Tropical Soils*. Soil Science Society of America Journal. 50: 1460-1462 p.
- 45.- Hu, H; J. He; X. Li. y F. Liu. 2001. *Effect of Several Organic on Phosphate Adsorption by Variable Charge Soils of Central China*. Elsevier Science Ltd. 26: 353 - 358 p.
- 46.- Violante, A; M. Pigna; M. Ricciardella. y L. Gianfreda. 2002. *Adsorption of Phosphate on Variable Charge Minerals and Soils as Affected by Organic and Inorganic Ligands*. Developments in Soil Science. 28: 279-295 p.
- 47.- Yi-Shon R; J. Chen; N. Butler. y W. Stumm. 2004. *Adsorption of Phosphate on Alumina and Kaolinite from dilute Aqueous Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science. 43: 421-436 p.
- 48.- Pla, I; D. Lobo. y A. Florentino. 1983. *Uso de Emulsiones de Asfalto para Incrementar y Regular la Productividad del Maní en un Ultisol Arenoso de la Mesa de Guanipa*. Revista de la Facultad de Agronomía. U.C.V. 34: 43-48 p.

- 49.- Salem, N; M. Verloo. y M. De Boodt. 1985. *Effects of Bituminous Emulsions on Retention and Release of Some Chemical Elements in two Soils Samples*. Geoderma. 35: 241-249 p.
- 50.- Martínez, V. y F. López. 2001. *Efecto de Hidrocarburos en las Propiedades Físicas y Químicas de Suelo Arcilloso*. Publicaciones Terra. 19: 9-17 p.
- 51.- Fortún, C. y A. Fortún. 2005. *Cuantification of Soil Aggregates Treated with Bituminous Emulsion and other Organic Amendments by using Scanning Electron Microscope*. Arid Land Research and Management. 19: 183-195 p.
- 52.- Herrera, T. 2007. *Efecto de las Emulsiones Asfálticas sobre la Adsorción de Fósforo en Suelos Ácidos*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V. Caracas. 129 p.
- 53.- Olsen, S. y L. Sommers. 1982. *Phosphorus*. In: A.L. Page, R. H. Miller and D. R. Keeney (Eds.) *Methods of Analysis*. Agronomy Am. Soc. Of Agron. (9) Wisconsin. U.S.A. 401-430 p.
- 54.- Murphy, J. y J. Riley. 1962. *A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters*. Anal. Chim. Acta: 27: 31-36 p.
- 55.- Gómez, J. y M. Gimero. 2008. *Geología de Suelos*. Tema 8. Guía Docente. Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España. 35 p.
- 56.- Levine, I. 2004. *Fisicoquímica*. Vol. 1. McGraw-Hill. Quinta Edición. 513 p.
- 57.- Mott, C. 1970. *Sorption of Anions by Soils* en *Sorption and transport processes in soils*. S.C.I. Monograph. 37: 40-53p.

- 58.- Asphalt Institute y Asphalt Emulsion Manufactures Association (AEMA). *Manual Básico de Emulsiones Asfálticas*. Manual Series N°19. USA. 112p.
- 59.- Kafkafi, U; B. Bar-Yosef; R. Rosenberg. y G. Sposito. 1988. *Phosphorus Adsorption by Kaolinite and Montmorillonite: II. Organic Anion Competition*. Soil Sci. Am. J. 52: 1585-1589p.
- 60.- Hue, N. 1991. *Effects of Organic Acids/Anions on P Sorption and Phytoavailability in Soils with Different Mineralogies*. Department of Agronomy and Soil Science. College of Tropical Agriculture and Human Resources. Univ. of Hawaii, Honolulu, HI. Journal Series N° 3600. 406: N°88: 463-471p.
- 61.- Singh, B. y J. Jones. 1976. *Phosphorous Sorption and Desorption characteristics of Soil as Affected by Organic Residues*. Dep. Of Plant and Soil Sciences. Univ. of Idaho, Moscow ID. Soil Science Soc. 4: 389-394p.
- 62.- Loeber. L; S. Alexandre; G. Muller; J. Triquigneaux; Y. Jolivet. Y M. Malot. 1999. *Bituminous Emulsion and their Characterization by Atomic Force Microscopy*. Journal of Microscopy. 198: N°1: 10-16p.

# Anexos

**Anexo. 1. Balanza analítica.**



**Características**

Marca: AND

Modelo: GR-200

Sensibilidad:  $\pm 0,0001\text{g}$

## Anexo. 2. Centrifugadora.



### Características

Marca: HERMLE - LABNET

Modelo: Z-300

### **Anexo. 3. Espectrofotómetro.**



#### **Características**

Marca: VARIAN

Modelo: Series – 634

Tipo: Doble haz

Rango de longitud de onda 190 nm-900nm

Exactitud fotométrica  $\pm 0,002$  Abs

Estabilidad del cero 0,0004 Abs/hora

Resolución 0,2 nm

Lámparas UV – 30W Deuterio y Vis – 50W tungsteno

Dimensiones 72x40x33 cm

**Anexo. 4.** Agitadora.

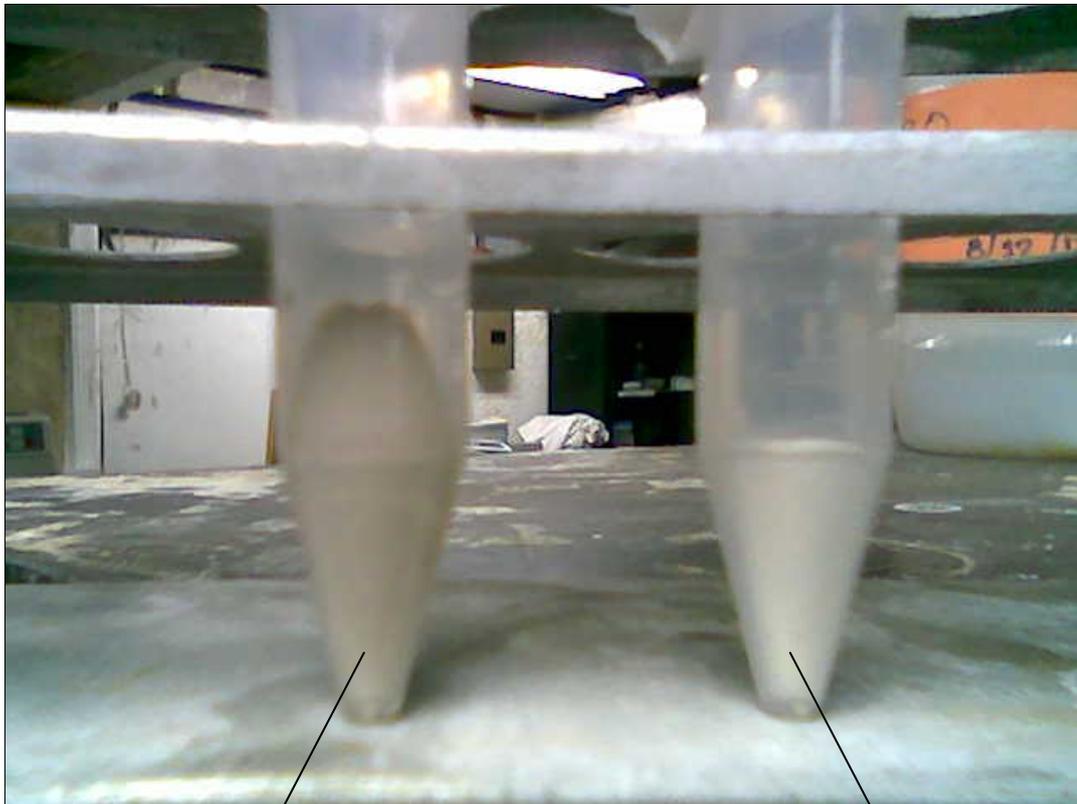


**Características**

Marca: New Brunswick Scientific

Modelo: G-76

**Anexo. 5.** Caolinita sin emulsión y con emulsión.



Caolinita con Emulsión  
Asfáltica homogéneamente  
mezclada

Caolinita sin Emulsión  
Asfáltica

### Anexo. 6. pH-metro.



#### Características

Marca: Orión

Modelo: 720A

Sensibilidad:  $\pm 0,001$



Soluciones Buffer empleadas  
en la calibración del equipo

# Apéndices

### Apéndice. 1. Cálculos referentes a la dosis de Emulsiones Asfálticas empleadas.

Se realizó una dilución (1/6) de ambas emulsiones concentradas (aniónica y catiónica), para garantizar que de una alícuota de 0,02mL de estas emulsiones diluidas se tuviese una dosis de 7,3T/Ha para la emulsión aniónica y de 6,8T/Ha para la emulsión catiónica. A continuación se muestran los cálculos realizados...

- Para la Emulsión Aniónica de rompimiento lento, cuya densidad es ( $d = 1,1\text{g/mL}$ ):

$$d_{(1/6)} = 1,1\text{g/mL} \cdot (1/6) = 0,1833\text{g/mL}$$

$$6\text{T/Ha} \cdot (1 \times 10^6\text{g}/1\text{T}) \cdot (1\text{mL}/0,1833\text{g}) \cdot (1\text{Ha}/2 \times 10^6\text{Kg}) = 16,3667\text{mL/Kg}$$

$$1000\text{g} \rightarrow 16,3667\text{mL}$$

$$1\text{g} \rightarrow x = 0,0164\text{mL} \approx 0,02\text{mL}$$

*La dosis real correspondiente a haber empleado 0,02mL/g, corresponde a 7,3T/Ha.*

- Para la Emulsión Catiónica de rompimiento lento, cuya densidad es ( $d = 1,02\text{g/mL}$ ):

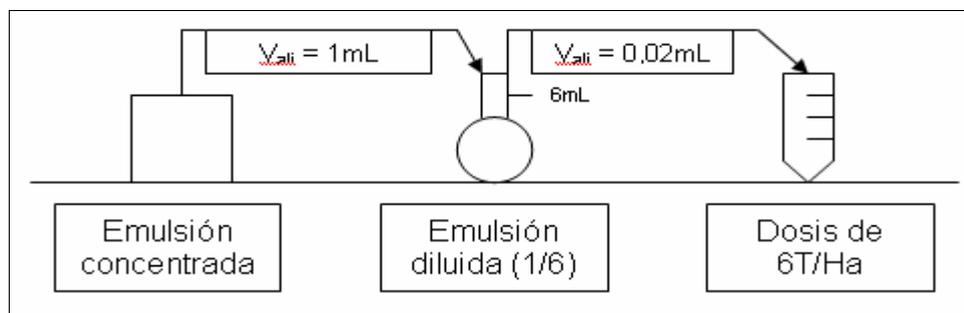
$$d_{(1/6)} = 1,02\text{g/mL} \cdot (1/6) = 0,17\text{g/mL}$$

$$6\text{T/Ha} \cdot (1 \times 10^6\text{g}/1\text{T}) \cdot (1\text{mL}/0,17\text{g}) \cdot (1\text{Ha}/2 \times 10^6\text{Kg}) = 17,6471\text{mL/Kg}$$

$$1000\text{g} \rightarrow 17,6471\text{mL}$$

$$1\text{g} \rightarrow x = 0,0176\text{mL} \approx 0,02\text{mL}$$

*La dosis real correspondiente a haber empleado 0,02mL/g, corresponde a 6,8T/Ha.*



**Apéndice. 2.** Cálculos referentes a la dosis de P empleadas para la construcción de las isotermas.

$\mu\text{gP} = C_c \cdot \text{gCaolinita} \rightarrow$  (concentración para una relación de masas en ppm entre P y Caolinita)

...para un volumen de ( $10\text{mL} = V_T$ ):  $C_T = (\mu\text{gP} / V_{T(\text{mL})})$

$$C_T = C_c \cdot \text{gCaolinita} \cdot (1/V_{T(\text{mL})})$$

...como:  $\mu\text{gP}_{(\text{alícuota})} = \mu\text{gP}_T$

$$C_M \cdot V_{(\text{alícuota})} = C_T \cdot V_T$$

$$V_{(\text{alícuota})} = (C_T / C_M) \cdot V_T$$

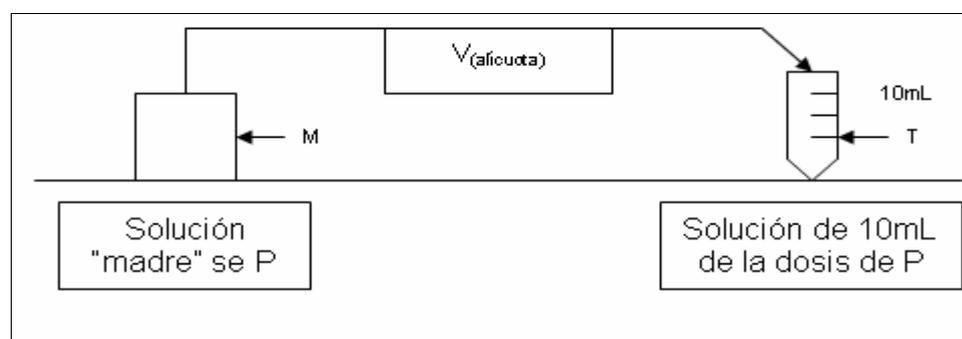
- Si tomamos el Punto #1 de nuestras isotermas, tenemos que:

$1\text{mL}_{(\text{Solm})} \ll\text{contiene}\gg 4\mu\text{gP}$

$10\text{mL}_{(\text{Solm})} \ll\text{contiene}\gg X = 40\mu\text{gP}$

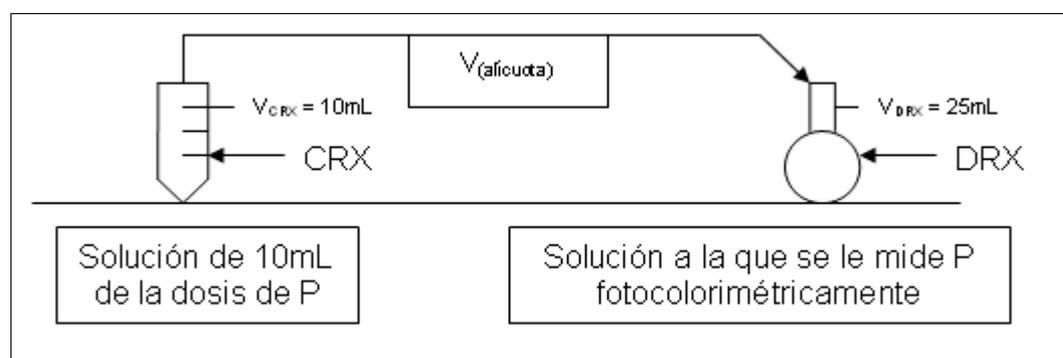
...es decir,  $40\mu\text{gP}$  interaccionan con  $1\text{g}$  de Caolinita ( $40\mu\text{gP/gCaolinita} = \text{Dosis de P}$ ).

Por lo tanto, para  $10\text{mL}$  de una solución de P de concentración ( $4\mu\text{gP/mL}$ ), tenemos que interaccionan  $40\mu\text{gP}$  por cada gramo de Caolinita.



### Apéndice. 3. Modelo de cálculo de P adsorbido por caolinita.

Como ya es sabido, del sobrenadante obtenido luego del periodo de equilibrio, se toma una alícuota y se lleva a un volumen final de 25mL. A esta solución, se le mide P por el método fotocolorimétrico de Murphy y Riley (1962) <sup>[54]</sup>. A continuación, se muestran los cálculos relacionados con las medidas fotocolorimétricas de P de las réplicas.



De la curva de calibración tenemos que:  $Abs = a \cdot C_{DRX} - b \rightarrow C_{DRX} = (Abs + b)/a$

Adicionalmente:  $C_{CRX} \cdot V_{(alícuota)} = C_{DRX} \cdot V_{DRX} \rightarrow C_{CRX} = C_{DRX} \cdot (V_{DRX} / V_{(alícuota)})$

$$C_{CRX} = [(Abs + b)/a] \cdot (V_{DRX} / V_{(alícuota)}) \dots \text{como: } C_{CRX} = \mu g P_{NA} / V_{CRX(mL)}$$

$$\dots \text{tenemos que: } \mu g P_{NA} = ((Abs + b)/a) \cdot (V_{DRX} / V_{(alícuota)}) \cdot V_{CRX(mL)}$$

Ahora bien, sabemos que:  $\{\mu g P_A = \mu g P_T - \mu g P_{NA}\}$  y que:  $\{\mu g P_T = C_{P(Dosis)} \cdot V_{CRX}\}$

Por lo tanto:  $\mu g P_A = (C_{P(Dosis)} - ((Abs + b)/a) \cdot (V_{DRX} / V_{(alícuota)})) \cdot V_{CRX(mL)}$

**Apéndice. 4.** Abreviaturas y simbología empleada.

**T/Ha** : toneladas por hectáreas.

**$\mu\text{gP}_A$**  : microgramos de P adsorbido.

**$\mu\text{gP}_{NA}$**  : microgramos de P no adsorbido.

**$\mu\text{gP}_T$**  : microgramos de P total.

**CRX** : concentrada de la replica X.

**DRX** : diluida de la replica X.

**(IC)** : Isoterma Control.

**(IPE-ECL)** : Isoterma correspondiente a la incorporación simultanea de fósforo y emulsión empleando la emulsión catiónica de rompimiento lento.

**(IPE-EAL)** : Isoterma correspondiente a la incorporación simultanea de fósforo y emulsión empleando la emulsión aniónica de rompimiento lento.

**(IEIn-P-ECL)** : Isoterma correspondiente a la incorporación primera de emulsión con tiempo de incubación de 10 días y posterior adición de fósforo empleando la emulsión catiónica de rompimiento lento.

**(IEIn-P-EAL)** : Isoterma correspondiente a la incorporación primera de emulsión con tiempo de incubación de 10 días y posterior adición de fósforo empleando la emulsión aniónica de rompimiento lento.

**(IP-E-ECL)** : Isoterma correspondiente a la incorporación primera de fósforo y posterior adición de emulsión empleando la emulsión catiónica de rompimiento lento.

**(IP-E-EAL)** : Isotherma correspondiente a la incorporación primera de fósforo y posterior adición de emulsión empleando la emulsión aniónica de rompimiento lento.

**(IE-P-ECL)** : Isotherma correspondiente a la incorporación primera de emulsión y posterior adición de fósforo empleando la emulsión catiónica de rompimiento lento.

**(IE-P-EAL)** : Isotherma correspondiente a la incorporación primera de emulsión y posterior adición de fósforo empleando la emulsión aniónica de rompimiento lento.

**(PP)** : Puntos de Prueba de acuerdo a la modalidad de agitación con fiolas.

**(Rip)** : Número de réplica.

**(Ceq)** : Concentración en el equilibrio.

**(S<sub>Ceq</sub>)** : Desviación estándar de la Ceq.

**Apéndice. 5.** Resultados de las isotermas.

<b>ISOTERMA CONTROL (IC)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
<b>R1p</b>	0,13	0,01	38,7	0,1
<b>R2p</b>	2,0	0,2	80	2
<b>R3p</b>	6,7	0,5	133	5
<b>R4p</b>	14,8	0,6	172	6
<b>R5p</b>	20,2	0,8	198	8
<b>R6p</b>	28,1	0,3	219	3

<b>ISOTERMA (IPE-ECL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
<b>R1p</b>	0,99	0,09	30,1	0,9
<b>R2p</b>	4,14	0,01	58,6	0,1
<b>R3p</b>	10,9	0,4	91	4
<b>R4p</b>	20	1	117	13
<b>R5p</b>	26,3	0,8	137	8
<b>R6p</b>	35	2	150	24

<b>ISOTERMA (IPE-EAL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
<b>R1p</b>	0,89	0,08	31,1	0,8
<b>R2p</b>	4,4	0,2	56	2
<b>R3p</b>	11,43	0,06	85,7	0,6
<b>R4p</b>	20,2	0,7	118	7
<b>R5p</b>	26	2	137	20
<b>R6p</b>	37,3	0,6	127	6

<b>ISOTERMA (IP-E-ECL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
R1p	0,374	0,004	36,26	0,04
R2p	1,4	0,1	86	1
R3p	7,0	0,1	130	1
R4p	14,3	0,2	177	2
R5p	20	1	204	10
R6p	26,8	0,9	232	9

<b>ISOTERMA (IP-E-EAL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
R1p	0,25	0,02	37,6	0,1
R2p	1,9	0,3	81	3
R3p	7,46	0,08	125,4	0,8
R4p	14,3	0,4	177	4
R5p	20,2	0,2	198	2
R6p	26	1	236	13

<b>ISOTERMA (IE-P-ECL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
R1p	0,17	0,03	38,3	0,3
R2p	2,31	0,04	76,9	0,4
R3p	9,0	0,1	110	1
R4p	18,3	0,4	137	4
R5p	25,7	0,8	143	8
R6p	34,1	0,7	159	7

<b>ISOTERMA (IE-P-EAL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
R1p	0,21	0,03	37,9	0,3
R2p	2,62	0,06	73,8	0,6
R3p	8,88	0,09	111,2	0,9
R4p	18,8	0,5	132	5
R5p	25,9	0,5	141	5
R6p	35,2	0,4	148	4

<b>ISOTERMA (IEIn-P-ECL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
<b>R1p</b>	1,7	0,2	23	2
<b>R2p</b>	6,4	0,1	36	1
<b>R3p</b>	14,2	0,5	58	5
<b>R4p</b>	24,7	0,6	73	6
<b>R5p</b>	32,3	0,8	77	8
<b>R6p</b>	42	2	82	17

<b>ISOTERMA (IEIn-P-EAL)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
<b>R1p</b>	1,7	0,1	23	1
<b>R2p</b>	6,0	0,1	40	1
<b>R3p</b>	14,4	0,3	56	3
<b>R4p</b>	24,6	0,3	74	3
<b>R5p</b>	32,2	0,3	78	3
<b>R6p</b>	42	1	79	13

<b>Puntos de Prueba (PP)</b>				
<b>REPLICA</b>	<b>Ceq (<math>\mu\text{gP/mL}</math>)</b>	<b>S<sub>Ceq</sub></b>	<b><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></b>	<b>S<sub><math>\mu\text{gP(a)}/\text{gCaolinita}</math></sub></b>
<b>R2p</b>	0,62	0,03	93,8	0,3
<b>R6p</b>	22,1	0,8	279	8

**Apéndice. 6.** Porcentaje de disminución (-) o incremento (+) de adsorción de P, tomando como referencia los puntos R2 y R6 de las isotermas.

<b>Comparación entre las isotermas (IC), (IPE-ECL), (IPE-EAL)</b>				
<b>PUNTOS</b>	<b>Dosis de P (µg/g)</b>	<b>% Referencia (IC)</b>	<b>% (IPE-ECL)</b>	<b>% (IPE-EAL)</b>
<b>R2</b>	<b>100</b>	<b>100,00</b>	<b>- 26,75</b>	<b>- 30,00</b>
<b>R6</b>	<b>500</b>	<b>100,00</b>	<b>- 31,51</b>	<b>- 42,01</b>

<b>Comparación entre las isotermas (IC), (IP-E-ECL), (IP-E-EAL)</b>				
<b>PUNTOS</b>	<b>Dosis de P (µg/g)</b>	<b>% Referencia (IC)</b>	<b>% (IP-E-ECL)</b>	<b>% (IP-E-EAL)</b>
<b>R2</b>	<b>100</b>	<b>100,00</b>	<b>+ 7,50</b>	<b>+ 1,25</b>
<b>R6</b>	<b>500</b>	<b>100,00</b>	<b>+ 5,94</b>	<b>+ 7,76</b>

<b>Comparación entre las isotermas (IC), (IE-P-ECL), (IE-P-EAL)</b>				
<b>PUNTOS</b>	<b>Dosis de P (µg/g)</b>	<b>% Referencia (IC)</b>	<b>% (IE-P-ECL)</b>	<b>% (IE-P-EAL)</b>
<b>R2</b>	<b>100</b>	<b>100,00</b>	<b>- 3,88</b>	<b>- 7,75</b>
<b>R6</b>	<b>500</b>	<b>100,00</b>	<b>- 27,40</b>	<b>- 32,42</b>

<b>Comparación entre las isotermas (IC), (IEIn-P-ECL), (IEIn-P-EAL)</b>				
<b>PUNTOS</b>	<b>Dosis de P (µg/g)</b>	<b>% Referencia (IC)</b>	<b>% (IEIn-P-ECL)</b>	<b>% (IEIn-P-EAL)</b>
<b>R2</b>	<b>100</b>	<b>100,00</b>	<b>- 55,00</b>	<b>- 50,00</b>
<b>R6</b>	<b>500</b>	<b>100,00</b>	<b>- 62,56</b>	<b>- 63,93</b>

<b>Comparación entre puntos de la isoterma (IC) y (PP)</b>				
<b>PUNTOS</b>	<b>Dosis de P (µg/g)</b>	<b>% Referencia (IC)</b>	<b>% (PP)</b>	
<b>R2</b>	<b>100</b>	<b>100,00</b>	<b>+ 17,25</b>	
<b>R6</b>	<b>500</b>	<b>100,00</b>	<b>+ 27,40</b>	

**Apéndice. 7.** Resultados para los ajustes lineales por el modelo de Langmuir.

<b>Isoterma control (IC)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	0,1342	2,0045	6,6675	14,7627	20,2451	28,0595
<b>Ceq/Q</b>	0,0347	0,2507	0,5001	0,8564	1,0248	1,2789

<b>(IPE-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	0,9933	4,1425	10,9365	20,3170	26,3480	34,9686
<b>Ceq/Q</b>	0,330	0,707	1,207	1,739	1,930	2,326

<b>(IPE-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	0,8901	4,3654	11,4329	20,2125	26,2957	37,3198
<b>Ceq/Q</b>	0,286	0,775	1,334	1,715	1,919	2,943

<b>(IP-E-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	0,3743	1,3973	7,0132	14,3031	19,6402	26,7881
<b>Ceq/Q</b>	0,103	0,162	0,540	0,808	0,965	1,154

<b>(IP-E-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	0,2425	1,8584	7,4558	14,3031	20,2450	26,4142
<b>Ceq/Q</b>	0,064	0,228	0,594	0,808	1,025	1,120

<b>(IE-P-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	0,1688	2,3123	9,0046	18,3419	25,7338	34,1283
<b>Ceq/Q</b>	0,044	0,301	0,819	1,343	1,804	2,150

<b>(IE-P-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	0,2132	2,6199	8,8795	18,7866	25,9006	35,2402
<b>Ceq/Q</b>	0,056	0,355	0,798	1,422	1,837	2,388

<b>(IEIn-P-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	1,7374	6,3697	14,1728	24,7416	32,3155	41,8045
<b>Ceq/Q</b>	0,768	1,754	2,432	3,409	4,205	5,101

<b>(IEIn-P-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Ceq</b>	1,7278	5,9794	14,4345	24,6478	32,1888	42,0954
<b>Ceq/Q</b>	0,760	1,487	2,594	3,352	4,121	5,325

**Apéndice. 8.** Resultados para los ajustes lineales por el modelo de Freundlich.

<b>Isoterma control (IC)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	-0,8722	0,3020	0,8240	1,1692	1,3063	1,4481
<b>Log(Q)</b>	1,5872	1,9028	2,1249	2,2365	2,2957	2,3412

<b>(IPE-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	-0,0029	0,6173	1,0389	1,3078	1,4207	1,5437
<b>Log(Q)</b>	1,4781	1,7677	1,9573	2,0676	2,1352	2,1770

<b>(IPE-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	-0,0506	0,6400	1,0582	1,3056	1,4199	1,5719
<b>Log(Q)</b>	1,4926	1,7509	1,9328	2,0714	2,1368	2,1031

<b>(IP-E-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	-0,4268	0,1453	0,8459	1,1554	1,2931	1,4279
<b>Log(Q)</b>	1,5594	1,9346	2,1135	2,2479	2,3088	2,3657

<b>(IP-E-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	-0,6153	0,2691	0,8725	1,1554	1,3063	1,4218
<b>Log(Q)</b>	1,5749	1,9107	2,0984	2,2479	2,2957	2,3727

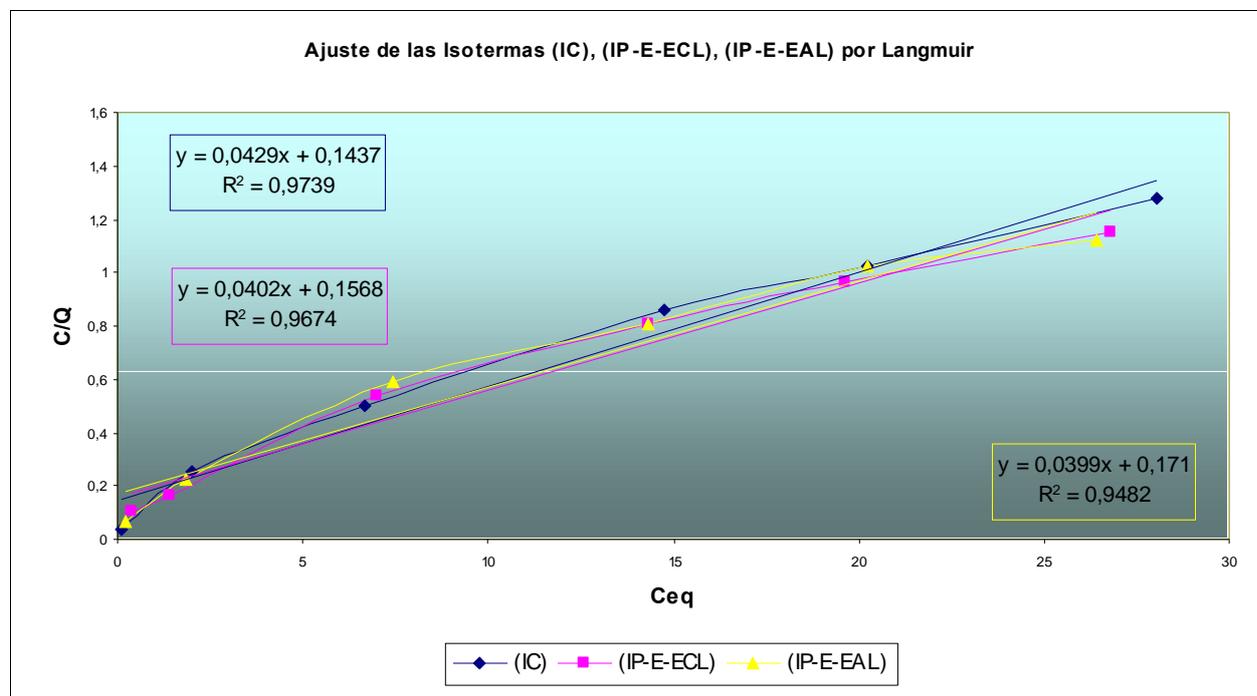
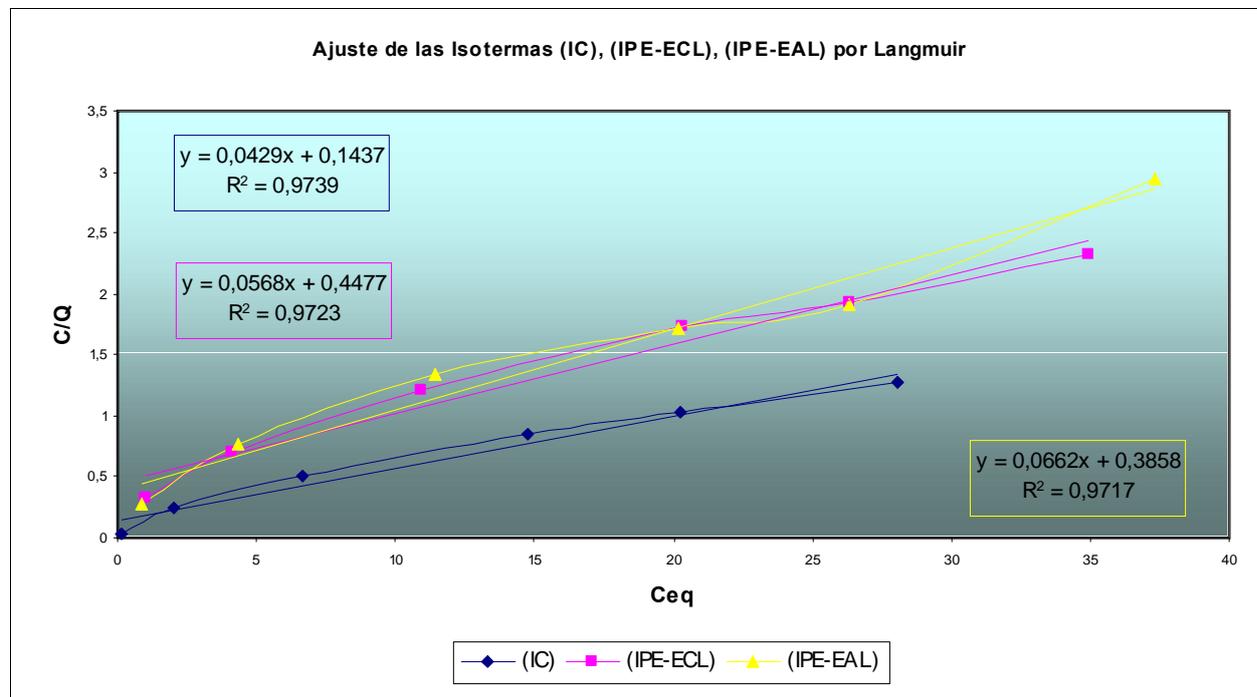
<b>(IE-P-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	-0,7726	0,3640	0,9545	1,2634	1,4105	1,5331
<b>Log(Q)</b>	1,5833	1,8858	2,0412	2,1354	2,1543	2,2000

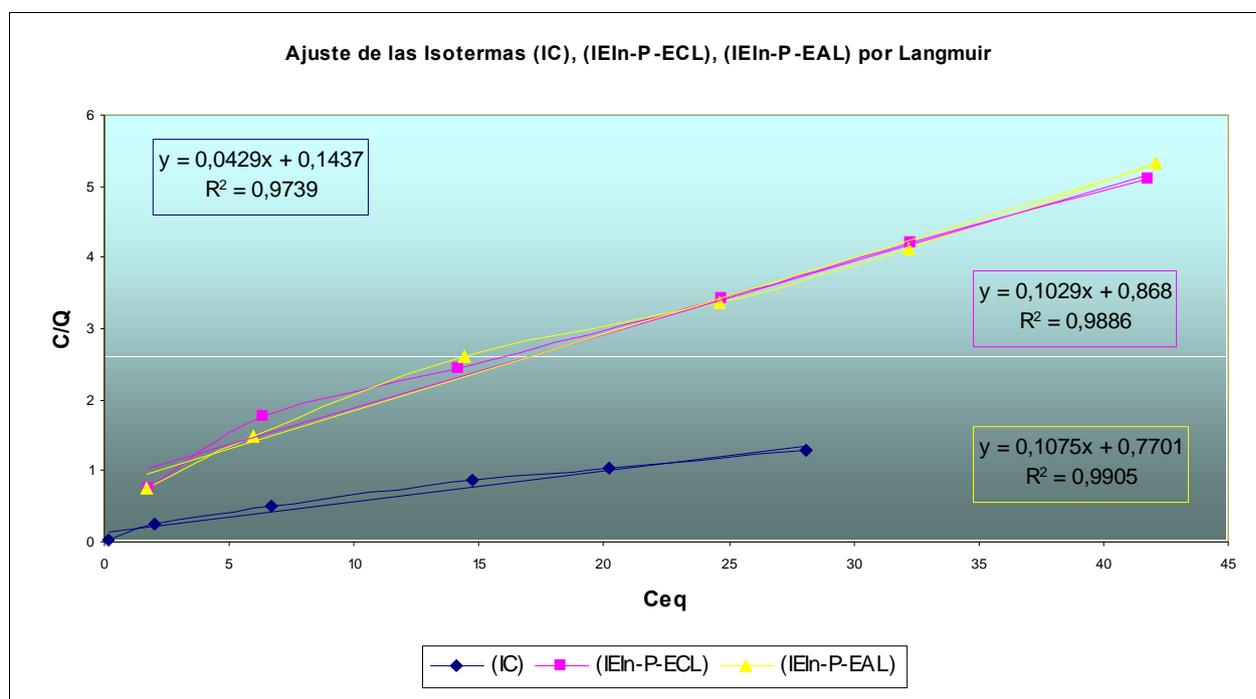
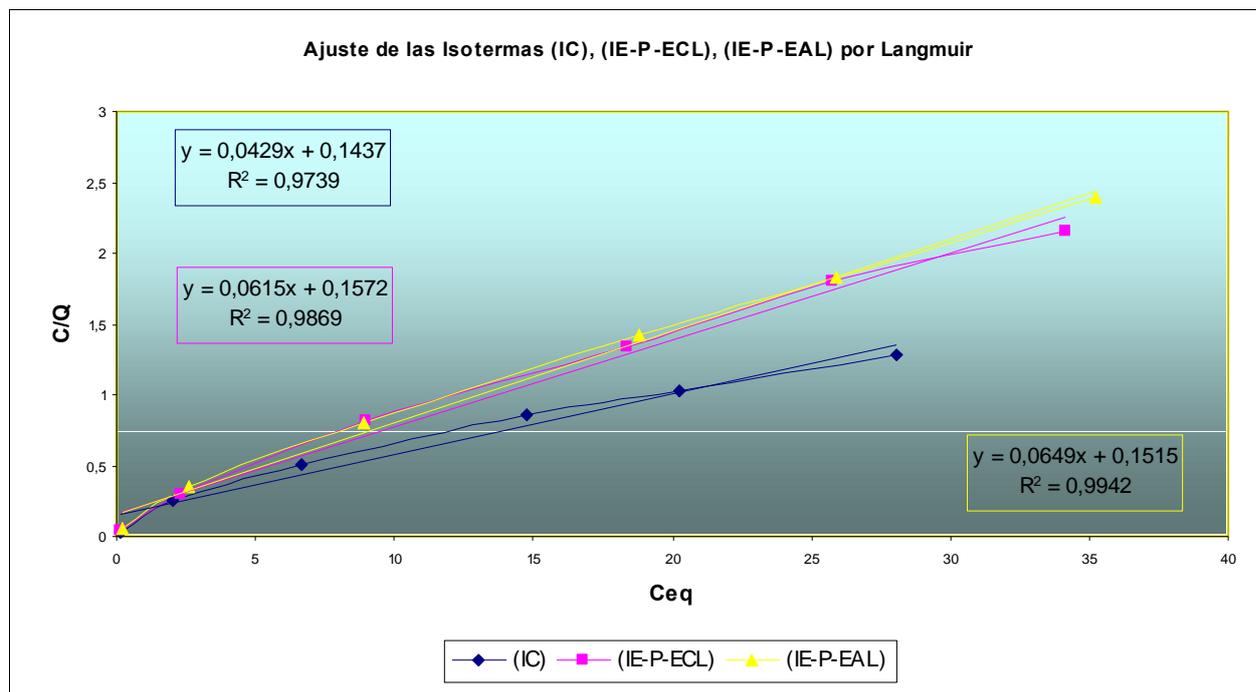
<b>(IE-P-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	-0,6712	0,4183	0,9484	1,2738	1,4133	1,5470
<b>Log(Q)</b>	1,5783	1,8681	2,0461	2,1210	2,1492	2,1691

<b>(IEIn-P-ECL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	0,2399	0,8041	1,1514	1,3934	1,5094	1,6212
<b>Log(Q)</b>	1,3546	1,5600	1,7654	1,8608	1,8856	1,9136

<b>(IEIn-P-EAL)</b>						
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Log(Ceq)</b>	0,2375	0,7767	1,1594	1,3918	1,5077	1,6242
<b>Log(Q)</b>	1,3564	1,6043	1,7455	1,8664	1,8927	1,8979

**Apéndice. 9.** Isotermas de adsorción ajustadas por el modelo de Langmuir.





**Apéndice. 10.** Isotermas de adsorción ajustadas por el modelo de Freundlich.

