



UNIVERSIDAD DE GRANADA



**CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

**MECANISMO Y VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE
MONTMORILLONITA EN SOLUCIONES DE
ELECTROLITOS INERTES. INFLUENCIA DEL pH
Y LA TEMPERATURA.**

**ESTACIÓN EXPERIMENTAL DEL ZAIDIN
CSIC**

Departamento de Ciencias de la Tierra y Química
Ambiental

**Marisa Rozalén Astudillo
Granada, 2004**



CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
EXPERIMENTAL DEL ZAIDIN



UNIVERSIDAD DE
GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

VELOCIDAD Y MECANISMO DE DISOLUCIÓN DE LA MONTMORILLONITA EN SOLUCIONES DE ELECTROLITOS INERTES. INFLUENCIA DEL pH Y LA TEMPERATURA

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Granada, dentro del programa de doctorado de Ciencias de la Tierra, por María Luisa Rozalén Astudillo.

Granada, 17 de Julio de 2006

LOS DIRECTORES

Fdo. Prof. D. José Linares Gonzalez
Profesor de Investigación del CSIC

Dr. D. F. Javier Huertas Puerta
Investigador Científico del CSIC

Indice

CAPÍTULO 1:INTRODUCCIÓN	1
1.1. Estructura de la esmectita	3
1.2. Clasificación	7
1.3. Propiedades fisico-químicas	8
1.4. Aplicaciones	9
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	12
CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES	13
3.1. Estudios de cinética de disolución de esmectita	13
3.2. Reactividad superficial	22
3.2.1. La interfase arcilla agua.....	23
3.2.2. Estudios de reactividad superficial de esmectita.....	25
3.3. Estudios del mecanismo de disolución	30
CAPÍTULO 4: MATERIAL Y MÉTODOS	32
4.1. Material de partida	32
4.1.1. Preparación de la muestra.....	33
4.1.2. Pre-acondicionado de las muestras.....	34
4.1.3. Mineralogía.....	35
4.1.4. Análisis térmico diferencial.....	40
4.1.5. Espectroscopia Infrarroja.....	41
4.1.6. Capacidad de cambio.....	43
4.1.7. Análisis químico.....	43
4.1.8. Área superficial.....	44
4.1.9. Estudio morfológico y microanálisis.....	46
4.1.10. Caracterización de las muestras preacondicionadas.....	48
4.2. Experimentos de disolución	52
4.2.1. Experimentos en reactores tipo batch.....	53
4.2.2. Experimentos en celdas de flujo continuo.....	54
4.3. Análisis químico de las soluciones	58

4.3.1. Medida del pH.....	58
4.3.2. Análisis de silicio.....	58
4.3.3. Análisis de aluminio por fluorimetría.....	58
4.3.4. Análisis de aluminio, magnesio, hierro y potasio mediante ICP-MS.....	59
4.4. Reacciones de intercambio iónico en la interfase esmectita/solución.....	60
4.4.1 Valoraciones potenciométricas ácido/base.....	60
4.4.2. Reacción de intercambio K^+/H^+ en la interlámina.....	61
4.4.3. Reacción de intercambio Mg^{2+}/H^+ en la interlámina.....	62
CAPÍTULO 5: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y	
TERMODINÁMICOS.....	63
<hr/>	
5.1. Cálculo de la velocidad de disolución.....	63
5.1.1. Celdas de flujo.....	63
5.1.2. Reactores batch.....	67
5.2. Cálculos de especiación acuosa de las soluciones.....	68
5.2.1. EQ3/NR.....	68
5.2.2. Calculo de la constante de equilibrio de disolución de la esmectita.....	70
5.3. Modelos de complejación superficial.....	74
5.3.1. Descripción de la interfase arcilla/solución.....	74
5.3.2. Descripción de algunos modelos de complejación superficial.....	75
5.3.3. FITEQL.....	77
CAPÍTULO 6: RESULTADOS	
<hr/>	
6.1. Celdas de flujo a 25 °C.....	79
6.1.1. Evolución del pH, concentración y medida de velocidad.....	80
6.1.2. Estequiometría.....	82
6.1.3. Saturación.....	85
6.1.4. Velocidades de disolución.....	88
6.1.5. Experimentos de larga duración.....	91
6.1.6. Efecto del pretratamiento.....	94
6.2. Experimentos tipo batch.....	96

6.2.1. Series A	96
6.2.1.1. Evolución del pH y la concentración de Si, Al, Mg y Fe.....	96
6.2.1.2. Estequiometría.....	98
6.2.1.3. Saturación.....	102
6.2.1.4. Velocidades de disolución.....	104
6.2.2. Series B	106
6.2.2.1. Evolución del pH y la concentración de Si, Al, Mg y Fe.....	106
6.2.2.2. Estequiometría.....	109
6.2.2.3. Saturación.....	112
6.2.2.4. Velocidades de disolución.....	114
6.3. Celdas de flujo a alta temperatura	116
6.3.1. Evolución de la composición de las soluciones.....	116
6.3.2. Estequiometría.....	119
6.3.3. Saturación.....	122
6.3.4. Velocidades de disolución.....	127
6.4. Estudio de los sólidos	132
6.4.1. Estudio mediante Difracción de Rayos X.....	132
6.4.1.1. Difractograma de polvo.....	132
6.4.1.2. Agregados orientados.....	133
6.4.2. Estudio mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	142
6.4.3. Estudio mediante microscopía electrónica.....	147
6.4.3.1. Microscopía de Barrido SEM.....	147
6.4.3.2. Microscopía de Transmisión TEM.....	153
6.5. Valoraciones potenciométricas	159
6.5.1. Dependencia de la carga superficial con la fuerza iónica.....	159
6.5.2. Dependencia de la carga superficial con la temperatura.....	160
6.5.3. Resultados del modelo.....	161
6.5.4. Cálculo de la constante de intercambio catiónico H^+/K^+	163
CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN	165
7.1. Efecto del pH en la velocidad de disolución	165

7.1.1. Estequiometría de la reacción.....	167
7.1.2. Efecto de la saturación.....	170
7.1.3. Área Superficial.....	173
7.1.4. Comparación con los estudios de velocidad de otros autores.....	174
7.2. Efecto de la temperatura.....	175
7.2.1. Dependencia de la velocidad de disolución con el pH a 50 y 70°C.....	175
7.2.2. Cálculo de la energía de activación del proceso.....	177
7.3. Análisis de las valoraciones superficiales.....	179
7.3.1. Especiación superficial.....	180
7.3.2. Dependencia del pH PZNPC con la fuerza iónica.....	183
7.3.3. Dependencia de la densidad de carga superficial con la T ^a	184
7.3.4. Carga superficial y velocidad de disolución.....	187
 CAPÍTULO 8: IMPLICACIONES PARA UN ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO	 189
8.1. El concepto de Almacenamiento geológico profundo.....	189
8.2. Evaluación de la estabilidad de un AGP.....	190
8.3. Resultados derivados de este estudio.....	191
 CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES	 193
 CAPÍTULO 10: BIBLIOGRAFÍA	 195
 CAPÍTULO 11: ANEXOS	

CAPÍTULO 1:

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

Las esmectitas están presentes en suelos y sedimentos formando parte esencial de la corteza terrestre. De hecho existen alrededor de 2.35 millones km^2 de suelos arcillosos con un alto contenido en esmectita en la tierra. (Buol et al., 1980).

Su formación en suelos y sedimentos es debida principalmente a la meteorización en suelos y sedimentos, en climas cálidos-templados. En este tipo de clima los procesos de meteorización dan lugar a la formación de minerales de la arcilla 2:1, dominados por interstratificados irregulares y esmectita de baja-media cristalinidad con una elevada variabilidad composicional. La presencia de interstratificados testimonia el carácter moderado e incompleto de los procesos de hidrólisis durante la meteorización (Dixon y Weed, 1989).

Las esmectitas más abundantes son las de la serie aluminica, como montmorillonita-beidellita, mientras que las saponitas están asociadas a medios ricos en magnesio y las férricas (nontronitas) a sedimentos marinos. En la figura 1.1 se muestra una distribución mundial de suelos con distinto contenido en esmectitas (Gradusov, 1974).

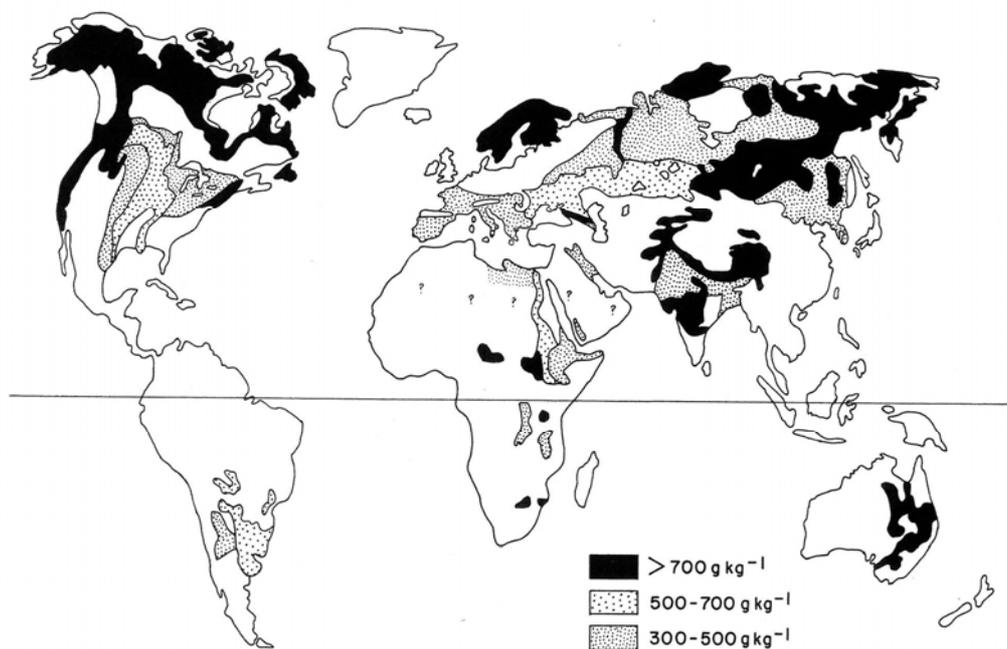


Figura 1.1. Esbozo del mapa del mundo que muestra el área de suelos con diferentes proporciones de esmectita en las fracciones arcillosas de los horizontes superficiales. Los datos están tomados de Dixon y Weed (1989) a partir del estudio de Gradusov (1974).

Las esmectitas alumínicas se forman también por alteración hidrotermal o de tobas/cenizas volcánicas, lo que ha dado lugar a los yacimientos bentoníticos. Debido a la amplitud del vulcanismo producido en todo el mundo a partir del Cretácico estos yacimientos se extienden a lo largo de todos los continentes, a excepción de la Antártida. Su principal interés se debe a que constituyen la principal fuente de extracción de esmectita para su utilización en procesos tecnológicos.

El término bentonita fue sugerido por primera vez por Knight en 1898 para un material arcilloso de propiedades jabonosas procedente de la formación de "Benton Shale" (Wyoming, USA). Actualmente la definición más ampliamente aceptada es la dada por R.E. Grim (1978): "Bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición".

De acuerdo con las características y el origen de los depósitos se distinguen cuatro tipos de yacimientos de bentonitas:

1. Por alteración de cenizas o tobas volcánicas: A este tipo corresponden los yacimientos de bentonitas cálcicas de Milos y Mikonos (Grecia), las formaciones cretácicas de bentonitas sódicas de Wyoming y Montana en la Región de Black Hills, los de Cheto en las proximidades de Chamberts (USA), los yacimientos miocenos de bentonitas sódicas de Hokkaido y Honsu, y los del distrito de Higashikambara en Japón.

2. Alteración hidrotermal de rocas ígneas: Se trata de yacimientos de bentonitas asociados a zonas de facturación que presentan morfologías irregulares con cambios de composición graduales hacia las rocas encajantes, generalmente de carácter ígneo, encontrándose asociadas a otros minerales de origen hidrotermal. Ejemplos de este tipo son los yacimientos de Nevada y California (USA), Isla de Ponza (Italia), Oran (Argelia) o los yacimientos de "Arcillas ácidas" de Tsuruoka-shi, Yamagata y Kitambara (Japón). La bentonita utilizada para este estudio pertenece también a este grupo y fue extraída del yacimiento de "La Serrata" (Cabo de Gata, Almería).

3. Alteración deutérica de materiales ígneos: Según Grim y Güven (1978) los procesos deutéricos son aquellos cambios que tienen lugar en la roca ígnea inmediatamente después de su emplazamiento y como consecuencia de la reacción de gases y vapores incluidos en la masa ígnea con otros componentes. Sin embargo, es difícil separar estos procesos de formación de los fenómenos de alteración hidrotermal ya que en muchos casos ambos se encuentran superpuestos. Estos depósitos son muy escasos y de morfología muy irregular. Son de este tipo un conjunto de yacimientos de bentonita ligados a una secuencia volcánica de edad liásica que se extiende desde el

sur de Mozambique hasta el estado de Natal en Sudáfrica. En ellos la alteración del material volcánico original a bentonita es muy irregular.

4. Otros yacimientos: En este apartado se incluyen los yacimientos formados a partir de tobas volcánicas debidos a la actividad de aguas termales, como el yacimiento de hectorita de Hector, California (USA), formado por alteración de tobas volcánicas en lagos alcalinos y los yacimientos explotados cerca de Shoshone, también en California, donde se explotan esmectitas trioctaédricas, formadas por la alteración de material volcánico (Sheppard y Gude, 1968).

También cabe destacar los yacimientos de origen sedimentario, debidos a transporte y deposición como los de Barrer en la India (Siddique y Bahl, 1965), o Nevada (Papke, 1969), o formados por precipitación en la cuenca de sedimentación, como los del oeste africano (Millot, 1964), o los del Mioceno de la cuenca de Madrid.

1.1. ESTRUCTURA DE LA ESMECTITA

La esmectita es un filosilicato de tipo 2:1 formado por dos capas tetraédricas y una octaédrica que constituyen una estructura tipo sándwich T-O-T (figura 1.2). La capa tetraédrica esta formada por tetraedros de oxígenos coordinados a cationes de Si^{4+} , mayoritariamente, aunque en algunos casos se producen sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} y más raramente de Si^{4+} por Fe^{3+} . Los tetraedros unen sus bases compartiendo los vértices ocupados por los oxígenos basales, configurando así anillos de simetría pseudo-hexagonal que se extienden indefinidamente formando una red en dos dimensiones. El cuarto vértice de cada tetraedro, ocupado por el oxígeno apical se encuentra orientado hacia el interior de la lámina, donde se une la capa octaédrica.

La capa octaédrica esta constituida por octaedros unidos entre sí compartiendo aristas y formando una red bidimensional. Cada octaedro puede ser visto como dos planos de oxígenos empaquetados de forma compacta, de forma que los huecos octaédricos formados entre los dos planos están ocupados por cationes, principalmente Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} o Mg^{2+} . Estos cationes se coordinan a los oxígenos para formar junto a 2 grupos OH^- octaedros de tipo $\text{MO}_4(\text{OH})_2$.

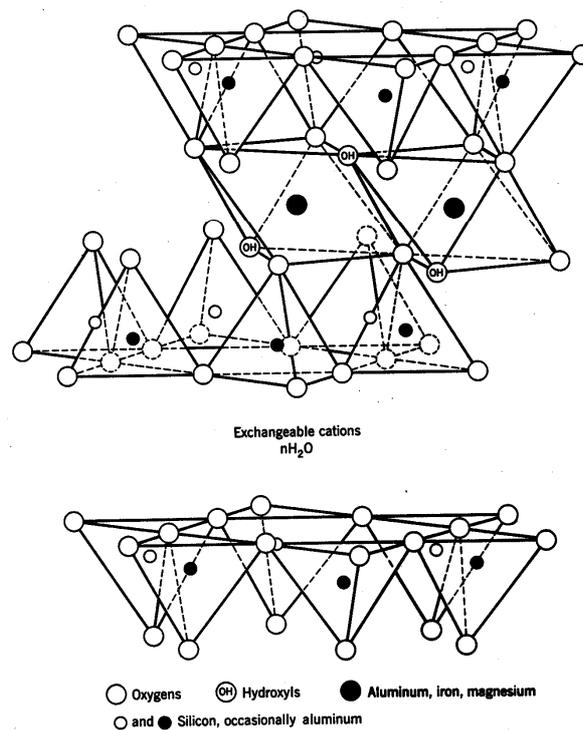


Figura. 1.2. Representación ideal de una unidad estructural de esmectita basada en poliedros de coordinación.

Cuando son cationes divalentes los que ocupan todos los huecos octaédricos formando una capa octaédrica de tipo brucita $Mg_3(OH)_6$, se habla de esmectitas trioctaédricas. En cambio si los cationes son trivalentes ocupan sólo 2/3 de las posiciones. Esta capa se dice que es de tipo gibsitita $Al(OH)_3$ y forman el grupo de las esmectitas dioctaédricas.

Debido a las repulsiones electrostáticas e impedimentos de tipo estérico entre los cationes octaédricos, la capa octaédrica presenta una geometría distorsionada provocada por una disminución de la longitud de las aristas compartidas de los octaedros, respecto a las no compartidas. La consecuencia de esta distorsión geométrica es otra distorsión en la capa tetraédrica debida a que esta debe adaptarse al tamaño de la capa octaédrica. Moore y Reynolds (1989) describen tres maneras de reorganización de la capa tetraédrica para provocar la disminución de sus dimensiones:

I. Por rotación de los tetraedros sobre el eje imaginario formado por el oxígeno apical y perpendicular al plano basal (001).

II. Por adelgazamiento del espesor de la capa tetraédrica.

III. Por inclinación de los tetraedros.

De esta forma se define la celdilla unidad a lo largo del plano XY, definido por los parámetros cristalográficos a y b respectivamente. La red puede ser descrita como plana y ortogonal, en donde los parámetros a y b guardan la relación $b=a\sqrt{3}$. Cada celdilla unidad contiene 8 posiciones tetraédricas y 6 octaédricas. Esta disposición confiere a esta red TOT una simetría monoclinica. La estructura tridimensional se forma por el empaquetamiento de láminas 2:1 en la dirección del eje Z, definiendo a lo largo de este eje el parámetro c y el espaciado basal. La dimensión de la celdilla unidad a lo largo de cada eje es variable, dependiendo de los cationes que intervengan en la estructura.

La dimensión b teórica para las capas di y trioctaédrica se obtiene de las estructuras de la gibsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ y la brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ respectivamente, siendo 8.64 y 6.36 Å. Por otro lado el parámetro b para una celdilla unidad tetraédrica sin sustituciones es 9.15 Å. Esta diferencia de espaciado en el eje Y de las capas octaédrica y tetraédrica es mínima al distorsionarse la capa tetraédrica, como se ha comentado anteriormente. Así, cuando se forma la estructura 2:1 las dimensiones de red de la celdilla unidad que se pueden considerar como trioctaédrica y dioctaédrica ideal corresponderían al talco y la pirofilita respectivamente.

En el caso de las esmectitas, las sustituciones catiónicas determinarán las dimensiones de la celdilla debido a los distintos radios iónicos de los átomos. Las sustituciones en la estructura de las esmectitas pueden ser de dos tipos:

- a) En la capa tetraédrica, normalmente de silicio por un cation trivalente (Al^{3+} o minoritariamente Fe^{3+})
- b) En la capa octaédrica, normalmente de un cation trivalente (Al^{3+} o Fe^{3+}) por uno divalente (Mg , Fe^{2+}), o de un cation divalente (Mg^{2+}) por otro monovalente (Li^+)

Ambos tipos de sustituciones junto con la posible existencia de posiciones octaédricas vacantes, a menudo denominadas defectos estructurales, tienen la consecuencia directa de generar un exceso de carga negativa en la superficie basal de las láminas (entre 0.2 y 0.6 unidades de carga estructural por fórmula unidad) y paralelamente una deformación irregular en la celdilla. Para compensar el exceso de carga negativa entre lámina TOT y lámina TOT se genera un espacio interlaminar ocupado por cationes, normalmente alcalinos y/o alcalino-térreos. El número de cationes interlaminares es estequiométrico con respecto a la carga negativa laminar neta y en condiciones de humedad y temperatura adecuada se encuentran frecuentemente hidratados y son

fácilmente intercambiables. Los cationes interlaminares más comunes son Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ .

La presencia de cationes en el espacio interlaminar provoca una variación del parámetro c respecto a talco o pirofilita, variando en esmectitas de 10 a 23 Å, dependiendo de la naturaleza del cation interlaminar y de su estado de hidratación.

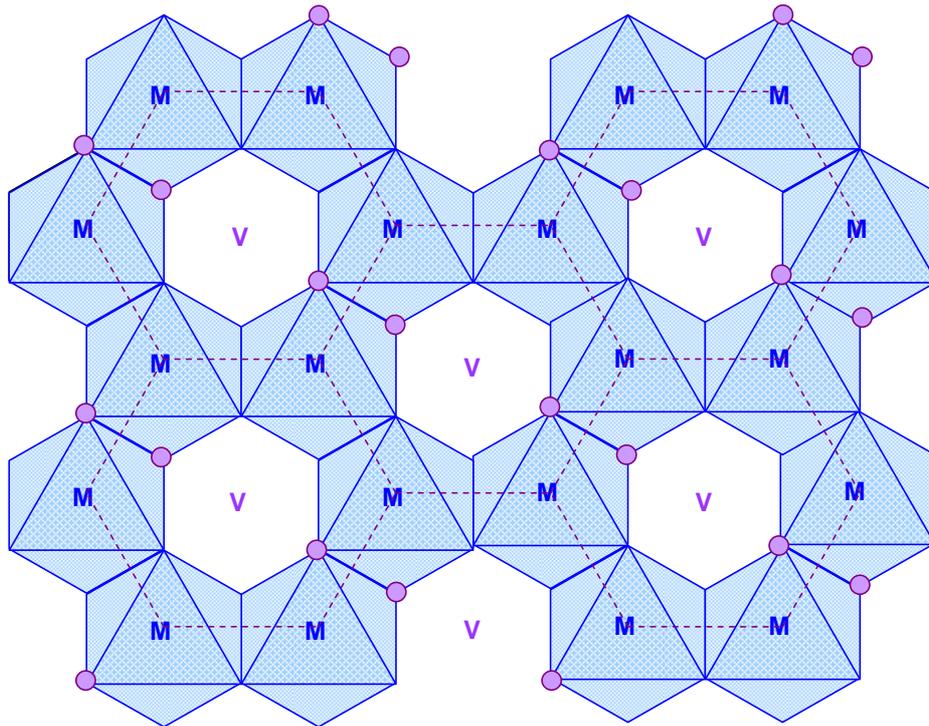


Figura 1.3. Representación en el plano XY de una capa octaédrica de esmectita. Los  representan las posiciones del grupo hidroxilo. Las posiciones ocupadas (M) poseen una configuración cristalográfica cis mientras que las posiciones vacantes, representadas con una V, poseen una configuración trans.

En la estructura de la esmectita se distinguen dos tipos de ocupaciones octaédricas dependiendo de la posición de los grupos hidroxilos. Las ocupaciones “trans” donde los OH^- ocupan los vértices diagonalmente opuestos dentro de un octaedro, denominadas posiciones M1 y las ocupaciones “cis”, donde los OH^- ocupan dos vértices adyacentes respecto a una arista del octaedro y que se denominan posiciones M2 (Fig. 1.3). En el caso de las esmectitas dioctaédricas la posición octaédrica vacante puede poseer cualquiera de las dos configuraciones cristalográficas, denominadas entonces como tras-vacantes o cis-vacantes. El predominio de una configuración sobre la otra en la estructura confiere a la red tridimensional unas

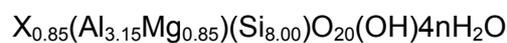
características particulares que son observadas con dificultad mediante técnicas experimentales, como DRX o ATD. En concreto la proporción de vacante en cis/vacante en trans puede ser determinada semicualitativamente en una muestra illita/esmectita mediante estas técnicas (Drits et al., 1998)

1.2. CLASIFICACIÓN

La clasificación de este grupo de minerales se puede realizar atendiendo a cuestiones estructurales o cristalquímicas. De esta forma, las esmectitas se clasifican en primer lugar en función de sus naturaleza di o trioctaédrica. En segundo lugar las esmectitas se pueden clasificar por el origen del exceso de carga negativa laminar (en la capa tetraédrica u octaédrica) y por último considerando el catión octaédrico predominante.

Las esmectitas trioctaédricas se dividen en hectoritas, stevensitas (la carga se origina en la capa octaédrica) y saponitas (la carga procede mayoritariamente de la capa tetraédrica).

Las esmectitas dioctaédricas se dividen químicamente en las variedades aluminicas (montmorillonita y beidellita) y la variedad ricas en hierro (nontronita). Las montmorillonitas se diferencian de las beidellitas por la posición de la carga en las láminas. Para la montmorillonita la fórmula estructural ideal sería:



donde la carga procede de los cationes divalentes, normalmente Mg^{2+} o Fe^{2+} , en los sitios octaédricos, mientras que la fórmula estructural ideal para una beidellita sería:



donde la carga procede del Al^{3+} en los sitios octaédricos. X representa un catión interlaminar monovalente. Los minerales intermedios entre estos dos miembros finales son comunes y se describen como montmorillonitas aquellos en los que más de la mitad de la carga se origina en los sitios octaédricos, y como beidellitas aquellos minerales en los que predomina la carga tetraédrica.

1.3. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS

Las propiedades de las esmectitas se deben su composición química, su estructura atómica y su morfología. De hecho las esmectitas tienen atributos estructurales únicos, lo que junto a su variabilidad composicional les confiere una serie de propiedades físicas y químicas muy interesantes para tanto a su actuación en el medio ambiente como a sus aplicaciones industriales, que se detallan a continuación.

1.3.1. Tamaño y morfología

Las partículas elementales de esmectita, llamadas cristalitos, consisten en un apilamiento de las láminas 2:1 en dirección del eje Z. Su tamaño es del orden de 1 a 2 μm de longitud y de 10-200 Å de grosor. Las partículas primarias se asocian formando apilamientos de 1 a 10 láminas de espesor entre 15 y 150 Å y hábito cristalino laminar, tabular o fibroso. Estas variaciones con respecto a la forma cristalina hexagonal ideal se deben a factores externos durante la cristalización, que impiden el crecimiento a lo largo de ciertas direcciones (Grim y Güven, 1978).

1.3.2. Superficie específica y carga eléctrica.

Las esmectitas presentan un área superficial externa elevada, entre 50 y 250 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, lo que se debe a su morfología laminar y el pequeño tamaño de los cristalitos. Es necesario indicar que las esmectitas presentan dos tipos de superficie: interna y externa.

La superficie interna está formada por la superficie basal de las láminas 2:1, en donde existe una carga estructural permanente debida a las sustituciones isomórficas que tienen lugar tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica. La superficie externa corresponde a los bordes de los cristalitos y en este caso la carga depende del pH del medio. La elevada superficie específica junto con la carga eléctrica confieren a la esmectita una reactividad superficial que se tratará de forma más profunda en el capítulo siguiente.

1.3.3. Capacidad de intercambio catiónico e hinchamiento

La capacidad de intercambio catiónico es una propiedad fundamental de las esmectitas y consiste en la capacidad de intercambiar fácilmente los iones interlaminares por otros existentes en una solución acuosa circundante. Este equilibrio es un proceso rápido puesto que involucra la ruptura y formación de enlaces muy débiles, tipo van der Waals y además es reversible.

En el proceso de hidratación, las moléculas de agua orientan sus dipolos negativos hacia el catión, lo que debilita la interacción electrostática entre las cargas permanentes de la lámina y los cationes interlaminares. Esto facilita el hinchamiento de la estructura al incorporarse progresivamente el agua en la esfera de solvatación de los cationes. Sólo en el caso de que el catión interlaminar sea Na^+ o Li^+ el proceso de hinchamiento continúa hasta que las láminas se disocian completamente provocando esto un alto grado de dispersión y máximo desarrollo de las propiedades coloidales.

1.4. APLICACIONES

Todas estas propiedades han hecho de las esmectitas un material que juega un papel clave en la corteza terrestre, de forma que su estudio es necesario para comprender y aprovechar al máximo las posibilidades de explotación que presenta este material.

Las esmectitas juegan un papel determinante en *fertilidad de suelos* ya que debido a su elevada capacidad de cambio son capaces de captar cationes procedentes de fertilizantes como K^+ o NH_4^+ , macronutrientes como Ca^{2+} y Mg^{2+} y micronutrientes como Cu^{2+} y Zn^{2+} . Poseen una capacidad de retención de agua óptima, pueden retener fertilizantes y también materia orgánica de forma que se ralentizan los procesos de oxidación. Además actúa como tamponador del pH del medio gracias a la capacidad de cambio. En la naturaleza la alcalinidad viene dada por medios con elevada concentración de elementos alcalinos y alcalino-terreos, que pueden ser intercambiados con facilidad por los cationes presentes en la interlámina de la arcilla. Asimismo, en medios ácidos la arcilla actúa consumiendo protones mientras se disuelve controlando el pH del medio.

También actúan en la *retención de elementos metálicos*, puesto que en unos casos los contaminantes, procedentes de la explotación minera, suponen un gran problema cuando se acumulan en forma de complejos solubles, de forma que están disponibles para que los seres vivos cercanos a ese medio los asimilen. De la misma manera se puede producir la contaminación de los acuíferos, ya que las aguas de infiltración pueden incorporar a éstos los contaminantes. En este sentido las esmectitas pueden actuar como un biofiltro altamente reactivo que facilita la inmovilización de los contaminantes gracias a procesos físicos (filtración), físico-químicos (neutralización, adsorción, absorción, precipitación, complejación) o biológicos (biodegradación).

Además del papel que juegan en el medioambiente, hoy en día se explotan multitud de yacimientos bentoníticos para su comercialización aplicada al campo tecnológico que las aplicaciones. Algunas de las aplicaciones más importantes son:

Industria cerámica. Propiedades como la plasticidad y la capacidad de contracción y tamaño de poro hacen de la esmectita una materia prima excelente en la industria de la cerámica. Además cantidades pequeñas de esmectita, con bajo contenido en hierro, se utilizan para aumentar la fuerza y las propiedades de contracción y vitrificación.

Adsorbentes. La elevada superficie específica de la bentonita confiere una gran capacidad tanto de adsorción, como de absorción, por lo que tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contienen aceites industriales o contaminantes orgánicos. También se utilizan en la decoloración y clarificación de aceites, vinos y cervezas.

Industria del petróleo. Se utilizan como catalizadores en el proceso de cracking de petróleo. En este caso la bentonita indicada para estos procesos debe tener un alto contenido en esmectita con una baja proporción de hierro. En 1970 comenzó a funcionar en Houston (Texas) una planta de montmorillonita sintética dedicada a este fin. El material fabricado es un interestratificado al azar illita/montmorillonita con un área superficial entre $110-160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una capacidad de cambio entre 150 y 160 meq g^{-1} . (Granquist et al., 1972)

Material de sellado. La creciente preocupación por la conservación del medioambiente a favorecido la apertura y el desarrollo de un mercado orientado hacia el uso de bentonitas en sistemas de gestión de residuos.

Sus usos van desde su utilización en vertederos de residuos sólidos urbanos, con el fin de disminuir la permeabilidad de los mismos, evitando el escape de gases y lixiviados generados en la degradación de los vertidos, hasta su utilización como material de barrera en depósitos de residuos tóxicos y peligrosos o radiactivos.

En este sentido, sobre todo cuando se trata de residuos radiactivos de alta actividad, es necesario el estudio en profundidad de la estabilidad química de la bentonita para la evaluación de la longevidad de la barrera.

Catalizadores. En los últimos años ha existido una gran actividad científica en torno al campo de las "arcillas pilareadas" (e.g. Vicente et al., 2003; Kloprogge et al., 2005)

Este proceso consiste en intercambiar los cationes interlaminares por polioxocaciones inorgánicas. Seguidamente se calcina la arcilla para formar los correspondientes óxidos metálicos que actúan como pilares de las láminas de arcilla. De esta forma se

aumenta el área superficial, el tamaño de poro, la estabilidad térmica y la acidez. Todo ello facilita el acceso a los centros activos y hace que el nuevo material sea un excelente catalizador.

Industria farmacéutica. Su uso como excipiente está muy extendido tanto en preparaciones de uso tópico como oral. Su principal ventaja es que no son tóxicas, ni irritantes y no se absorben por el cuerpo humano. Cuando se utilizan en preparaciones orales su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes. En otros casos se utiliza para ralentizar la liberación de ciertos fármacos catiónicos. Además últimamente está muy de moda su uso en tratamientos dermatológicos y de belleza en Spa.

Otros usos incluyen su utilización en tratamientos de belleza en balnearios, en ingeniería civil (prevención de hundimientos, protección de tuberías, en alimentación, como ligante en la fabricación de alimentos pelletizados para animales o en la obtención de membranas de ósmosis inversa para desalinización de aguas.

CAPÍTULO 2:

Objetivos

2. OBJETIVOS

De acuerdo con lo expuesto en la Introducción, es imprescindible conocer y comprender los parámetros físico-químicos que controlan la velocidad de los procesos de disolución/precipitación. Esta información nos ayudará a poder modelizar los procesos geológicos y medioambientales de la bentonita, así como a su desarrollo y aplicación en el campo industrial y tecnológico.

Los objetivos de este estudio son:

1. Determinar la velocidad de disolución de la montmorillonita en condiciones superficiales, que abarquen un amplio rango de pH y de temperatura, aplicables tanto a las condiciones naturales más frecuentes, como a situaciones extremas derivadas de fenómenos naturales o de influencia antrópica.
2. Cuantificar la influencia del pH y de la temperatura en la velocidad de disolución de la montmorillonita, y proponer una ley cinética que permita estimar las velocidades de disolución dentro de los rangos de condiciones geoquímicas estudiadas.
3. Profundizar en los aspectos atomísticos del mecanismo de disolución de la montmorillonita, mediante la determinación de los grupos superficiales reactivos y la contribución de estos a diferentes mecanismos de disolución, bajo diferentes condiciones de pH y temperatura.
4. Caracterizar las modificaciones mineralógicas y cristalquímicas sufridas por la montmorillonita durante el proceso de alteración.
5. Evaluar las implicaciones que tiene la disolución de la montmorillonita y su magnitud en sistemas basados en la utilización de bentonitas, como es por ejemplo el caso de los almacenamientos de residuos radiactivos de alta actividad.

Estos resultados contribuirán a mejorar nuestro conocimiento sobre los procesos que gobiernan la degradación de los minerales de la arcilla en distintas condiciones:

- Formando parte de las bases de datos de constantes cinéticas de reacciones de disolución.
- Mejorando nuestro conocimiento del transporte de elementos mayores durante la degradación de la bentonita, bajo gradientes térmicos e hidráulicos.
- Obteniendo un mayor conocimiento de la evolución mineralógica de la bentonita bajo las condiciones estudiadas.

CAPÍTULO 3:

Antecedentes Bibliográficos

3. ANTECEDENTES

Los procesos de disolución/precipitación de los minerales de la arcilla están ligados tanto a estudios dinámicos, que comprenden los estudios de cinética de disolución, como a estudios estáticos que son los que abordan los procesos de adsorción superficial de cationes y aniones. Es imprescindible estudiar ambos fenómenos puesto que la suma de estas dos visiones es la clave para conocer el mecanismo de disolución. A continuación se describen los trabajos realizados para esmectita en ambos campos.

3.1. Estudios de cinética de disolución de esmectita

A pesar de su abundancia natural y sus numerosas aplicaciones, existen pocos estudios a cerca de su cinética de disolución si se compara con los realizados para otros minerales como caolinita, feldspatos o cuarzo (ver las revisiones de Nagy, 1995; Blum et al. 1995) ampliamente estudiados debido a su abundancia y su estructura más sencilla, que los hace muy adecuados como modelos para comprender los mecanismos de disolución.

Existen estudios de la velocidad de disolución de minerales arcillosos que se remontan a los años 50, como los de Bridley y Youell (1951) que determinaron los iones aluminio tetraédricos y octaédricos en silicatos, o los de Gaines y Butkowski (1957) que estudiaron la disolución de moscovita a distintos pH para conocer la disponibilidad de nutrientes en suelos y su papel en los procesos de formación de vermiculita. Desde entonces hasta nuestros días se ha estudiado la influencia del pH, la temperatura y, en menor medida, la posible actuación de Al y Si como inhibidores, el estado de saturación de la solución y el efecto de ligandos orgánicos en solución.

Los trabajos desarrollados durante los años 70 se centraban en el estudio de la disolución en medio ácido, puesto que la activación ácida de la esmectita era un proceso muy importante para la producción de materiales de base arcillosa utilizados en la decoloración de aceites y vinos y para mejorar sus propiedades en la industria del petróleo. En este sentido Carroll y Starkey (1971) estudiaron la reactividad de una motmorillonita, metabentonita, illita, caolinita y halloisita utilizando distintos ácidos, bases y agua de mar. El posterior estudio por DRX mostró que la reactividad con HCl y ácido acético sigue el orden motmorillonita>metabentonita>caolinita>halloisita>illita. Por otro lado, en medio básico el mineral con una velocidad de disolución mayor fue la caolinita. Estos autores son los primeros que propusieron que en filosilicatos 2:1, en medio ácido, la estructura es atacada principalmente a través de los aluminios de la

capa octaédrica. Ese mismo año, Kittrick (1971) calculó, mediante experimentos tipo batch de larga duración la energía libre de la reacción de disolución de montmorillonita en medio ácido obteniendo un valor de $-2468.5 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Cicel y Novak (1976) estudiaron la disolución de esmectita en condiciones ácidas a elevada temperatura concluyendo que la reacción de disolución de una montmorillonita es una disolución selectiva y sucesiva de un sistema polidisperso de partículas sólidas en una solución, por lo que no se pueden aplicar las ecuaciones cinéticas para sistemas homogéneos. Además la disolución depende de múltiples factores como son la distribución del tamaño de partícula, la composición de la capa octaédrica o el número de defectos de la estructura y su accesibilidad.

Posteriormente Novak y Cicel (1978) estudiaron la disolución en medio HCl en función de la composición cristalquímica, observando y demostrando experimentalmente lo que afirmaban en su anterior trabajo: que la velocidad de disolución depende de la ocupación de la capa octaédrica. A medida que aumenta la sustitución de Fe^{3+} y Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octaédrica la estructura se va distorsionando debido a que el radio iónico de Fe^{3+} y Mg^{2+} es mayor que el de Al^{3+} , aumentando la tensión y facilitando así la alteración.

En los 80 Howard y Roy (1985) estudiaron la alteración de una motmorillonita de Wyoming a 150 y 250°C concluyendo que la disolución depende de la temperatura, la composición del fluido, el contenido en cationes inhibidores, la relación agua/arcilla y el área superficial. May et al. (1986), determinaron la solubilidad de 5 montmorillonitas en la región de pH 5-8 utilizando experimentos tipo batch de más de 3 años de duración a 25°C. Sin embargo no consiguieron determinar la constante de equilibrio de la reacción porque la composición de la solución estaba controlada por la formación de gibsita y óxidos de Al.

Desde la mitad de los 80 existe un interés general por conocer los mecanismos de alteración y la medida de las velocidades de disolución de nuevos minerales. En el caso particular de las esmectitas su propuesta como material de barrera y sellado en almacenamientos nucleares desencadena una serie de estudios sobre su comportamiento y reactividad, incluyendo su mecanismo de disolución. En este sentido el Departamento de Energía de los Estados Unidos seleccionó 9 sitios en Yucca Mountain (Nevada) y se comenzó a estudiar la estabilidad de la esmectita como material de barrera (e.g. Howard y Roy, 1985). En Europa las diferentes agencias estatales encargadas de la gestión de los residuos radiactivos de alta actividad desarrollaron programas de investigación que incluían barreras de ingeniería a base

de bentonita. En el caso español se realizaron numerosos estudios de diferentes yacimientos de arcillas, eligiéndose finalmente la bentonita de la Serrata en Cabo de Gata (Almería), como bentonita española de referencia. Este proceso culmina con el lanzamiento en 1994 del proyecto europeo FEBEX (Full-scale Engineered Barriers EXperiment) financiado por ENRESA.

En este contexto, Furrer et al. (1993) consiguieron determinar la solubilidad de una montmorillonita de Wyoming utilizando el programa MICROQL, y obteniendo una energía libre de disolución de -8.89 kJmol^{-1} . Este estudio tiene en cuenta muchos puntos interesantes aunque algunos sólo los toca de pasada. Realizaron experimentos en celdas de flujo y batch a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en un rango de pH 1-5 y utilizando una fuerza iónica de 0.1 y en algunos casos de 1M KCl. Comprobaron que la velocidad de disolución aumenta conforme disminuye el pH en medio ácido y, al igual que para óxidos minerales y feldespatos, es directamente dependiente de la concentración de protones adsorbidos en la superficie mineral, a lo que se conoce como disolución promovida por protones. La ecuación obtenida, calculada a partir del silicio disuelto, para pH 3-4.5 es:

$$R(Si) = k_{H^+} \cdot [H^+]^n \quad [3.1]$$

Donde $R(Si)$ es la velocidad de disolución calculada a partir del silicio disuelto, k_{H^+} es una constante, $[H^+]$ es la concentración de protones en solución y n es 0.35 para los experimentos en batch y 0.22 para las celdas de flujo. Esta diferencia es achacada a la formación de agregados borde-cara en las celdas de flujo lo que da lugar a una velocidad de disolución controlada por difusión. Respecto al efecto de la fuerza iónica, realizaron experimentos en batch a pH 2.5 de forma que al aumentar la fuerza iónica de 0.1 a 1M la velocidad de disolución se duplica. La concentración de Al (III) no inhibe la disolución a $\text{pH} \leq 3$, pero para el intervalo $3 < \text{pH} < 4$ la inhibición aumenta a medida que aumenta el pH. También realizaron una valoración superficial pero en un rango de pH muy pequeño (3-4.5) para relacionar velocidad de disolución y la concentración de protones adsorbida.

Charlet et al. (1993b) realizaron un estudio de adsorción de Al(III) en la superficie de una montmorillonita-K, en condiciones ácidas entre pH 2-5.5 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, fijando la fuerza iónica con KCl entre 0.03 y 1M. Los resultados que obtuvieron indican que a $\text{pH} < 3.5$ la adsorción en la superficie se debe principalmente a las reacciones de intercambio catiónico, y por tanto es independiente del pH y fuertemente dependiente de la concentración de potasio en solución. Por encima de $\text{pH} > 3$ la adsorción de Al(III) aumenta al aumentar el pH, lo que es debido a la complejación superficial de los grupos silanol localizados en los bordes.

Zysset y Schindler (1996) estudiaron de nuevo, en la misma línea que Furrer et al. (1993), la cinética de disolución de la montmorillonita-K en las mismas condiciones de pH y temperatura, variando la fuerza iónica con KCl 0.03, 0.1 y 1M. Al igual que Furrer encuentran que la disolución de montmorillonita es una reacción de primer orden respecto a la concentración de iones hidrógeno adsorbidos en la superficie, $\{H^+\}$, según la ecuación:

$$R_{Si} = k \cdot \{H^+\} \quad [3.2]$$

Donde k es una constante que aumenta conforme aumenta la fuerza iónica, desde $6.02 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, para 0.03M KCl, hasta $7.1 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ para 1M KCl. La adsorción de protones, interpretada según la teoría de complejación superficial fue atribuida al intercambio k-H y a la protonación de los grupos aluminol de los bordes. Para la fuerza iónica 0.1 y 1M KCl encontraron una disolución congruente, sin embargo para 0.03M se observó una liberación preferente de Si, debida a la readsorción del Al(III) disuelto en los sitios de intercambio iónico. y se adsorbe en los bordes a $\text{pH} > 3$ lo que provoca una inhibición de la disolución, como ya indicaron Charlet et al. (1993 b). Añaden además que la reacción de disolución está directamente relacionada con el ambiente de coordinación de los iones metálicos liberados durante el proceso superficial, afirmando que la disolución tiene lugar desde los bordes de las caras hacia el interior.

Bauer y Berger (1998) realizaron un estudio comparado de la velocidad de disolución de caolinita y dos esmectitas (montmorillonita-Na con un área BET de $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, montmorillonita-Ca, con un 35% de carga beidellítica y un área BET de $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) con soluciones de KOH (pH 13-14) a 35 y 80°C. La disolución para las 3 arcillas es congruente y no hay evidencia de formación de nuevas fases mediante DRX y SEM. Mientras que la ecuación de velocidad depende del pH y la temperatura para la caolinita; a 35°C la velocidad de disolución es proporcional a $a_{OH^-}^{0.56 \pm 0.12}$ y $a_{OH^-}^{0.81 \pm 0.12}$ a 80 °C. La energía de activación encontrada varía ligeramente con el pH desde $33 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ para una concentración 0.1M KOH hasta $51 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para 3M KOH. En el caso de la esmectita la ecuación obtenida es la misma para 35 y 80 °C:

$$rate = k \cdot a_{OH^-}^{0.15 \pm 0.06} \quad [3.3]$$

y por tanto la energía de activación del proceso es de $52 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ y es independiente del pH. Esto da lugar a velocidades de disolución para la esmectita 1 ó 2 ordenes de magnitud menores que para la caolinita, entre $6 \cdot 10^{-12}$ y $9 \cdot 10^{-12} \text{ mol Si m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para una $[OH^-]$ entre 0.1 y 4M a 35 °C en el caso de la montm-Na y $7.5 \cdot 10^{-11}$ y $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol Si m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 80 °C. La diferencia de comportamiento entre los dos minerales es debida a la

diferencia de estructura, por lo que propusieron que la hidrólisis de la capa tetraédrica y la capa octaédrica en la caolinita ocurren paralelamente, mientras que en la esmectita ocurren como una reacción secuencial, siendo la etapa limitante la hidrólisis de la capa tetraédrica y haciendo que la reacción de disolución de esmectita discurra más lentamente.

Cama et al. (1998) hicieron un estudio de disolución de esmectita, obteniendo una ley experimental y un modelo de transporte para explicar la evolución química de las soluciones en el seno de un almacenamiento geológico profundo (AGP). De nuevo Cama et al. (2000) estudiaron a 80° C y pH 8.8 la reacción de disolución de la bentonita de la Serrata (Almería). Por un lado, calcularon la constante de equilibrio mediante experimentos tipo batch de larga duración. El valor obtenido es de $K_{sp}=1.2 \pm 0.8 \cdot 10^{-63}$. También realizaron experimentos de flujo continuo para medir la velocidad de disolución obteniendo por primera una disolución estequiométrica respecto a todos los cationes estructurales de las capas tetra y octaédrica, excepto para hierro debido a su posible precipitación como $Fe(OH)_3$ amorfo. Bajo las condiciones experimentales que ellos utilizan la velocidad de disolución no es inhibida por el aluminio, aunque si por la sílice. Esta dependencia se puede describir con la ecuación:

$$Rate = \left(\frac{3.7 \cdot 10^{-17}}{c_{Si}} \right) \quad [3.4]$$

Estudiaron también el efecto de la saturación de la solución en la velocidad de disolución, que viene descrito por la ecuación:

$$Rate = -8.1 \cdot 10^{-12} \cdot \left(1 - \exp \left(-6 \cdot 10^{-10} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT} \right)^6 \right) \right) \quad [3.5]$$

De forma que la velocidad de disolución aumenta en función de la energía libre de Gibbs en el rango $-3 < \Delta G_r < -31 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cuando $\Delta G_r < -30 \text{ kcal mol}^{-1}$ las velocidades son independientes de la desviación de equilibrio. Al igual que Nagy (1991) para caolinita, afirmaron que la disolución incongruente observada por otros autores puede ser únicamente un artefacto de una preparación inadecuada de la superficie que es solucionable realizando un pretratamiento de las muestras antes de realizar los experimentos de disolución. Aún así la interpretación de la disolución estequiométrica o no-estequiométrica continúa siendo un tema abierto a discusión actualmente.

Huertas et al. (2001) estudiaron la velocidad de disolución de la montmorillonita de la Serrata, utilizando soluciones graníticas, en el rango de pH 7.6-8.5, a 20, 40 y 60 °C,

en reactores semi-batch. No se obtuvieron variaciones significativas en la velocidad en el rango de pH estudiado. Utilizando valores de otros autores representaron la velocidad en todo el rango de pH obteniendo una gráfica en forma de V, de forma que se observa como la montmorillonita depende fuertemente del pH de la solución, aumentando la velocidad cuando disminuye el pH en la zona ácida (pH < 8) y cuando aumenta el pH en la zona básica (pH > 8) Los valores de velocidad mínimos se encontraron a pH 8-8.5. Las velocidades obtenidas a pH≈8 fueron $10^{-13.4}$, $10^{-13.7}$, $20^{-13.46}$ mol m⁻²s⁻¹ a 20, 40 y 60 °C y la energía de activación obtenida a partir de la ecuación de Arrhenius fue de -30.5 ± 1.3 kJ mol⁻¹. Combinando los resultados cinéticos y la especiación de los sitios superficiales obtuvo que la velocidad de disolución es proporcional a la actividad de H⁺ y OH⁻ en solución, así como a la concentración superficial los grupos aluminol cargados positivamente, $>AlOH_2^+$, en medio ácido y cargados negativamente, $>AlO^-$, en medio básico según la ecuaciones:

$$Rate = 10^{-11.39} \cdot a_{H^+}^{0.34} \text{ y } Rate = 10^{-8.0} \cdot \{>AlOH_2^+\} \text{ para pH} < 8 \quad [3.6]$$

$$Rate = 10^{-12.31} \cdot a_{OH^-}^{0.34} \text{ y } Rate = 10^{-8.2} \cdot \{>AlO^-\} \text{ para pH} > 8.5 \quad [3.7]$$

Por otro lado, Savage et al. (2002) modelizaron mediante transporte reactivo la interacción de la bentonita con fluidos alcalinos en un AGP. Según estos autores el fluido interacciona con los minerales de la bentonita por difusión produciendo la disolución de minerales primarios y la precipitación de productos minerales para un tiempo de reacción simulado es del orden de miles de años. Como conclusión obtuvieron que las condiciones hiperalcalinas aceleran la disolución de la esmectita que alcanza como mucho un 60% de la bentonita, la cual es reemplazada por minerales secundarios como geles CSH, zeolitas y otros filosilicatos. Sin embargo en la mayoría de los casos la alteración se ve limitada al crecimiento de fases secundarias que rellenan los poros de la bentonita próxima a la interfase bentonita-cemento.

Nakayama et al. (2004) obtuvieron una ley cinética dependiente del pH y la temperatura tratando de simular las condiciones de un AGP. Para ello estudiaron la velocidad de disolución de la montmorillonita y la difusividad de los iones OH⁻ en una mezcla arena-bentonita, utilizando soluciones de alta alcalinidad (pH 13-14) que simulan las condiciones de las aguas subterráneas en contacto con el hormigón, y a una temperatura de 90 a 170 °C. Los valores de velocidad obtenidos son menores que los de estudios anteriores y siguen la ecuación:

$$R_A = (0.013 \pm 0.007) \exp\left[-(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^4 / RT\right] \text{ a pH } 14 \quad [3.8]$$

Ellos indican que estos valores tan bajos son debidos a que en estos experimentos las soluciones están en condiciones cercanas al equilibrio, lo que es más representativo en un almacenamiento de residuos.

Amram y Ganor en 2005 estudiaron el efecto de la temperatura (25 a 70 °C) y el pH en medio ácido (pH 1-4.5) utilizando experimentos de flujo continuo, obteniendo una ley de velocidad proporcional a la concentración de H⁺ adsorbidos en la superficie y que viene descrita por una isoterma de Langmuir:

$$Rate = 220 \cdot e^{-17460/RT} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-6} \cdot e^{10700/RT} \cdot a_{H^+}}{1 + 3 \cdot 10^{-6} \cdot e^{10700/RT} \cdot a_{H^+}} \quad [3.9]$$

Donde R es la constante de los gases, T la temperatura (K) y a_{H^+} la actividad de protones en solución. Los valores de velocidad obtenidos, del rango de $2 \cdot 10^{-11}$ a $7.6 \cdot 10^{-13}$ mol m⁻²g⁻¹ para pH 1.08 y 4.51 a 25°C, son cercanos a los obtenidos por Furrer et al., (1993) utilizando experimentos en batch.

Además la dependencia de la velocidad de disolución con la temperatura se ve afectada por la energía de activación, 17 ± 2 kcal mol⁻¹ y la entalpia de adsorción, -11 ± 2 kcal mol⁻¹, que se calcularon mediante una regresión no-lineal multiple, combinando la ecuación de Arrhenius y la ecuación de una isoterma de Langmuir. Los cambios en la pendiente de la dependencia del pH con la energía de activación aparente podrían indicar que más de una reacción controla el mecanismo, como había sido sugerido anteriormente para caolinita (Cama et al., 2002).

Metz, Amram et al. (2005) realizaron un estudio acerca de la estequiometría de la reacción de disolución de la esmectita a pH ácido y 50 °C utilizando reactores de flujo. Estudiando la relación Al/Si obtuvieron que la velocidad de disolución de la esmectita es estequiométrica una vez alcanzado el estado estacionario aunque existe un estado inicial de disolución no estequiométrico debido a la disolución inicial muy rápida de sílice amorfa, que puede incluso ocupar sitios superficiales de la esmectita inhibiendo la disolución. Además proponen la normalización de la velocidad de disolución respecto a la masa y no respecto al área superficial BET, como hacen en la mayoría de los estudios, puesto que esta medida no representa el área superficial reactiva de la muestra.

Metz, Raanan, et al. (2005) trataron de hallar una aproximación fiable para el área superficial reactiva de la esmectita, utilizando una esmectita de referencia de la Clay Mineral Society, mediante medidas de AFM (Atomic Force Microscope) como alternativa del área medida mediante isotérmicas BET. El área superficial medida por

BET no es adecuada porque las esmectitas poseen tanto un área externa como un área interna (superficie interlamina), que no es medible con esta técnica. Además son materiales de elevada microporosidad y la medida se ve afectada por las condiciones de desgasificación y aumenta después de realizar los experimentos de disolución debido a un aumento en la microporosidad. Este aumento se interpretó como una disminución en el tamaño medio de los agregados de esmectita y un aumento en la microporosidad debido al agotamiento de los cationes interlaminares.

La ventaja de utilizar el AFM es que proporciona el área superficial selectiva para cada cara del cristal estudiado individualmente, aunque hay que asegurar que el estudio sea representativo de toda la población de cristales. Los valores obtenidos son de $4.9 \pm 0.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el área superficial de los bordes y $136 \pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el área superficial externa. Aunque se ha demostrado que desgasificando con una corriente de N_2 de 15 mL min^{-1} durante al menos 24 horas a 135°C se consigue minimizar la contribución de los microporos en menos del 11%, que coincide con el error de la medida, ellos concluyeron que la medida del área BET no es representativa del área superficial reactiva (área de los bordes).

Choi et al. (2005a) estudiaron la adsorción de Cs y Sr en montmorillonita, vermiculita e illita, con la idea de evaluar el efecto de soluciones muy alcalinas que contienen estos elementos y una elevada fuerza iónica, procedentes del almacenamiento de residuos peligrosos y radiactivos de Hanford Site (USA). En su primer estudio ellos determinaron que la adsorción de Cs y Sr depende de la localización de la carga en la arcilla (en la capa tetraédrica u octaédrica), de la accesibilidad de la interlámina y de la velocidad de disolución que sigue la secuencia: Mont>Vm>Illita. Por otro lado observaron que la adsorción de los iones en vermiculita e illita esta dominada por la difusión en la interlámina mientras que en montmorillonita la precipitación de fases secundarias se hace más importante. El segundo trabajo consiste en un estudio de los sólidos alterados por DRX, RMN, FTIR, TEM y SEM, en el que encontraron la precipitación de fases secundarias, como cancrinita y sodalita en todos los casos y zeolitas en el caso de la montmorillonita. Cuanto mayor es la velocidad de disolución del mineral es más fácil que Cs y Sr se incorporen en la estructura de los sólidos neoformados.

De acuerdo con lo expuesto en estos estudios podemos afirmar que la disolución, con soluciones de electrolitos inertes, es un proceso dependiente de:

- 1) El pH. La velocidad de disolución aumenta conforme disminuye el pH en la zona ácida y aumenta el pH en la zona básica. El problema es que los rangos concretos de

pH no están bien definidos y existen muchas ecuaciones que definen distintos rangos, pero ninguna global que defina la dependencia en toda la escala de pH.

2) La temperatura. Esta dependencia viene definida mediante la ley de Arrhenius y es muy importante a la hora de calcular la energía de activación del proceso, que también es dependiente del pH, y el resto de parámetros termodinámicos. En este caso ocurre lo mismo, sólo existen algunos datos de energía de activación dispersos para pH concretos.

3) La saturación de la solución. Según los estudios realizados es importante determinar que la disolución tiene lugar en condiciones lejanas al equilibrio, de forma que no se ve afectada por la energía libre del proceso.

4) Otros temas como la normalización de la velocidad respecto al área BET o la masa, la estequiometría de la reacción o la diferencia de resultados dependiendo del tipo de experimento realizado necesitan ser estudiados en mayor profundidad.

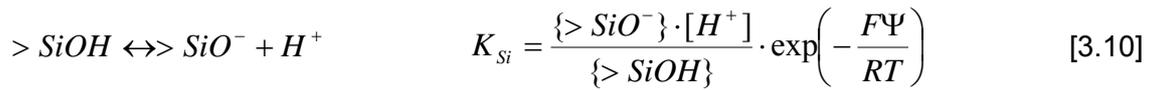
3.2. Reactividad superficial

Se puede definir una reacción de disolución como una transferencia de materia entre una fase sólida y una líquida a través de la interfase existente entre ambas. Se considera que el proceso de disolución transcurre a través de una serie de reacciones elementales por las cuales se van liberando las unidades estructurales. Estas reacciones pueden ser descritas según la Teoría del Estado de Transición (Eyring, 1935; Wynne-Jones y Eyring, 1935) en la que la velocidad de disolución global vendrá determinada por la velocidad de la etapa más lenta de todas, denominada etapa limitante y cuya naturaleza está próxima tanto a los reactivos como a los productos (Lasaga, 1981; Aagaard y Helgeson, 1982; Murphy y Helgeson, 1987). Por otro lado la Teoría de la Coordinación Superficial (Stumm et al, 1985; Stumm y Wollast, 1990; Stumm, 1992) establece que la interacción entre las especies químicas presentes en la solución y los grupos superficiales del mineral da lugar a la formación de complejos superficiales que son los precursores del complejo activado en la etapa limitante de la reacción. De esta forma, para conocer el mecanismo de disolución es imprescindible un estudio exhaustivo de la superficie del mineral.

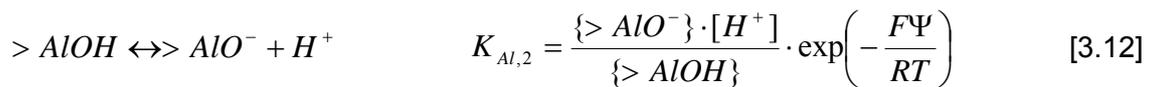
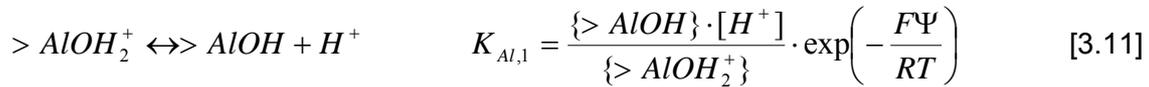
Para los filosilicatos, los sitios superficiales activos más importantes son los sitios metálicos potencialmente cargados, como aluminoles (Al-OH) y silanoles (Si-OH) situados en los bordes de los cristales, donde existen enlaces rotos con carga insatisfecha (en la mayoría de los trabajos se asume que los sitios Al y Si de los bordes en los filosilicatos se comportan de forma análoga a sus óxidos puros correspondientes). Además, para filosilicatos 2:1 existe otra fuente de carga, la carga permanente estructural debida a sustituciones isomórficas. Este es el motivo por el cual es necesario estudiar el efecto de las reacciones de intercambio H^+ /cationes en los sitios del plano basal.

En el modelo de complejación superficial, los complejos superficiales se consideran como complejos en solución y las constantes de equilibrio correspondientes son tratadas usando un equilibrio termodinámico. Una aproximación simple para modelizar la captura y liberación de protones envuelve un equilibrio entre los complejos cargados superficialmente y los protones en la solución acuosa y un término electrostático que tiene en cuenta la energía necesaria para mover los protones desde la superficie cargada hasta la solución.

Las reacciones que tiene lugar en los bordes de los cristales son reacciones del tipo donador/aceptor de protones. Los sitios silanol son bastante ácidos actuando sólo como donores de protones mediante la reacción:

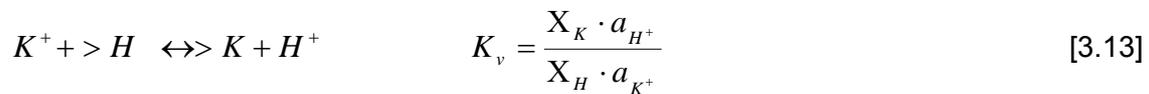


Sin embargo, los sitios aluminol son modelizados con un comportamiento anfotérico, sufriendo protonación a bajo pH y desprotonación a alto pH según las siguientes reacciones, escritas ambas como constantes de acidez:



Donde [] y { } representan la concentración de las especies en solución (mol L⁻¹) y en la superficie (mol m⁻²) respectivamente. En el término exponencial el término F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), Ψ es el potencial superficial, medido en voltios, R es la constante molar de los gases, y T es la temperatura absoluta (K). K_{Si}, K_{Al,1} y K_{Al,2} son las constantes aparentes de equilibrio debido a que están definidas parcialmente en términos de concentraciones.

En el plano basal las reacciones que tienen lugar son equilibrios de intercambio iónico:



3.2.1. La interfase arcilla/agua

Como se ha indicado anteriormente una interfase cargada posee una distribución heterogénea de cargas, aunque el sistema, visto como un todo, sea eléctricamente neutro. El estado electrónico de la superficie depende de la distribución espacial de las cargas libres, ya sean electrostáticas o iónicas y de su proximidad, creándose una interfase sólido/líquido cargada. La característica física más importante de esta interfase es la densidad de carga superficial.

Sposito (1984) definió la densidad de carga superficial total neta, σ_P, medida en C m⁻², como:

$$\sigma_P \equiv \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad [3.14]$$

donde σ₀ es la carga estructural permanente, debida a las sustituciones isomórficas, σ_H es la densidad de carga neta de protones, σ_{IS} es la densidad de carga de los iones diferentes de H⁺ y OH⁻, adsorbidos como complejos de esfera interna, y σ_{OS} es la

densidad de carga de los iones adsorbidos como complejos de esfera externa. Los términos de la derecha de la ecuación pueden ser negativos o positivos pero la suma de todos ellos no tiene porque ser igual a cero. La carga total puede ser compensada por iones en solución cercanos a la superficie que no estén formando complejos con grupos funcionales superficiales (también llamada carga disociada, σ_D).

La densidad de carga superficial de protones, σ_H , se puede medir experimentalmente mediante experimentos de valoración ácido/base. La expresión matemática para σ_H se calcula aplicando un balance de masas entre el pH medido y la concentración de ácido o base añadida:

$$\sigma_H = \left(\frac{F}{AS} \right) \left([C_a - C_b] - [H^+] + [OH^-] \right) \quad [3.15]$$

donde F es la constante de Faraday (96485 Cmol^{-1}); AS es el área superficial del mineral (m^2L^{-1}), C_a y C_b son las concentraciones de ácido y base añadidas en la valoración (molL^{-1}), y $[H^+]$ y $[OH^-]$ son las concentraciones de protones e hidroxilos calculadas a partir de la medida de pH.

Puntos de carga cero

Los puntos de carga cero son los valores de pH asociados a condiciones específicas de uno o más tipos de densidades de carga superficial. En la tabla 3.1 se dan las definiciones de algunos de estos puntos y las ecuaciones que los definen. En nuestro caso nos interesa profundizar en 2 de ellos:

1. *Punto de carga cero (PZC)*: Se define como el valor de pH en el que la superficie es eléctricamente neutra ($\sigma_D=0$), es decir, el número de cargas positivas en la superficie es igual al número de cargas negativas.
2. *Punto de carga neta de protones cero (PZNPC)*: Se define como el valor de pH al cual la densidad de carga superficial de protones, σ_H , es igual a cero. Este término fue introducido por Sposito (1984).

El primero, se define como un pH único para óxidos anfotéricos donde sólo existen cargas dependientes del pH y no es aplicable a minerales de la arcilla que poseen cargas dependientes del pH y carga permanente debida a sustituciones isomórficas. En estos casos se utiliza la segunda opción (PZNPC)

Tabla 3.1. Definición de algunos puntos de carga cero.

símbolo	Nombre	Ecuación
PZC	Punto de carga cero	$\sigma_D=0$
PZNPC	Punto de carga neta de protones cero	$\sigma_H=0$
PZSE	Punto de efecto de sal cero	$(\partial\sigma_H/\partial I)_T=0$
PZNC	Punto de carga neta cero	$\sigma_{OS} + \sigma_D=0$

Una vez descritos los conceptos básicos utilizados en los estudios de adsorción superficial describiremos brevemente los trabajos realizados para montmorillonitas en este campo.

3.2.2. Estudios de reactividad superficial de esmectita.

Existen numerosos estudios acerca de las propiedades ácido/base de la montmorillonita. En las pasadas 4 décadas la mayoría de ellos están basados en el estudio de adsorción iónica y los mecanismos de intercambio de cationes. Esto puede ser debido a la alta carga estructural que presenta este material y que es el origen de la diferencia de comportamiento respecto a otros filosilicatos como la caolinita.

Desenmarañar la geoquímica superficial de los minerales de la arcilla es un tópico, difícil y permanente en la investigación en el campo de ciencias de la tierra.

El problema principal es la heterogeneidad de la carga superficial en la montmorillonita, la cual se ve influenciada por la interacción de partículas en suspensión, la sensibilidad a los electrolitos, el ordenamiento espontáneo de las laminillas, y la formación de geles a diferentes valores de pH y fuerza iónica (Tombácz et al., 2004)

Aún así, la reactividad ácido/base de la montmorillonita continúa siendo poco conocida, principalmente debido a que los enlaces rotos de los sitios localizados en los bordes de los cristales representan menos del 10% de la carga total. (Duc et al., 2005).

Se suelen aplicar tres técnicas diferentes para obtener la carga superficial de protones de una fase sólida suspendida en una solución:

3. Valoraciones potenciométricas continuas. Es la técnica más habitual, y consiste en medir el pH de una suspensión después de la adición de una alícuota de ácido o base. Este método ha sido utilizado para óxidos simples (Avendroth, 1970; Huang y Stumm, 1973; Kita et al., 1981, Carroll-Webb y Walther, 1988; Motta y Miranda, 1989; Brady, 1994; Brady y Walther, 1992; Schroth y Sposito, 1997; Dove y Craven, 2005) y arcillas (Wesolowski y Palmer, 1994; Brady, 1998; Huertas et al., 1998; Avena y De Pauli, 1998; Pokrovsky y Shott, 2004; Tournassat et al., 2004). La duración de estos experimentos es corta de forma que minimiza la presencia de reacciones paralelas indeseables, como la de disolución del mineral. Sin embargo la rapidez de este método puede cuestionar si se alcanza o no el equilibrio en las reacciones superficiales.
4. valoraciones en batch o "batchtitrations". Esta técnica implica realizar varios experimentos a diferentes escalas de tiempo, que proveen un valor de potencial único. Uno de los inconvenientes de este método es el elevado número de experimentos que se deben realizar para cubrir un amplio rango de pH. Además si se usan largos tiempos de equilibrio existe el problema de la disolución del mineral.
5. Retrovaloraciones o "backtitrations". (Baeyens y Bradbury, 1997; Tournassat et al., 2004). Se llevan a cabo en dos pasos: primero se realiza un experimento tipo batch seguido de la separación del sólido y la solución, y la a continuación se realiza una valoración de la solución remanente para determinar la concentración de las especies acuosas hidrolizadas. Esta técnica no parece ofrecer ventajas adicionales comparadas con las otras.

En estos trabajos se han utilizado diferentes modelos y técnicas para explicar la química superficial de la esmectita. Podemos encontrar desde trabajos que utilizan modelos muy sencillos, de uno o dos tipos de sitios superficiales, que no tienen en cuenta la interacción electrostática entre la superficie y los iones en solución. Estudios focalizados en las reacciones de intercambio catiónico (Fletcher y Sposito, 1989; Tang et al., 1993) y estudios de especiación superficial y adsorción de metales, como Cu, (Baeyens and Bradbury, 1997), Ni²⁺ y Zn²⁺ (Standler y Schindler, 1993), Ni²⁺, Zn²⁺ y Mn²⁺ (Kraepiel et al., 1999), Zn²⁺ (Ikhsan et al., 2005), tierras raras como Cs⁺ y Ln³⁺ (Tertre et al., 2005) u ligandos orgánicos como Molibdato (Motta y Miranda, 1989) hasta modelos complejos que tienen en cuenta el entorno de coordinación de cada cation, usando un modelo con 7 tipos de sitios superficiales y utilizando retrovaloraciones (Tournassat y col., 2004). Este autor (2003) también propuso una nueva técnica para calcular el área superficial lateral y de la densidad de sitios en los

bordes, utilizando imágenes de AFM, en vez del método tradicional de medida de área por BET, aplicando una la suma de la derivada de la isoterma (método DIS, “derivative isotherm summation”). La diferencia entre ambas técnicas es debida al apilamiento de láminas en condiciones secas comparado con la dispersión que sufren en la suspensión acuosa. En la tabla 3.2 se dan los parámetros termodinámicos obtenidos por diferentes autores para la modelización acido/base de montmorillonita.

El problema es que aunque existen modelos muy completos que tiene en cuenta el cambio catiónico y los sitios de carga variable de los bordes (ej: Standler et al, 1993; Avena y De Pauli, 1998) los resultados obtenidos no son comparables, debido a la diferencia entre los procedimientos experimentales y modelos utilizados. Esto da lugar a una serie de valores dispersos para la densidad de sitios superficiales y las constantes de disociación aparentes para los distintos sitios considerados, dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas y del tipo de experimento. Este problema ha sido abordado reciente mente por Duc et al., 2005 en dos trabajos. En el primero, después de una amplia revisión bibliográfica muestran que las discrepancias son fundamentalmente debidas al origen natural de las arcillas que requiere un tratamiento inicial de las muestras (como la purificación o la homoionización con sucesivos lavados de solución de electrolito), así como las condiciones de almacenamiento y purificación de las arcillas. Otra dificultad es la elección del tipo de experimento y las condiciones analíticas (criterio de estabilidad o elección del gas para crear una atmósfera inerte). Por último es crucial tener en cuenta la contribución del consumo o liberación de protones debido a las reacciones de cambio catiónico, disolución y reabsorción de protones.

En la segunda parte del estudio Duc trata de estandarizar el procedimiento realizando experimentos con dos motmorillonitas llegando a la conclusión de que para minimizar el efecto de histéresis en las curvas de valoración es necesario limitar el tiempo de almacenaje de la esmectita, elegir una relación sólido/líquido no muy alta y esperar no más de 10 minutos entre adición y adición de solución valoradora. Es necesario realizar las valoraciones en atmósfera inerte (la mayoría de los autores utilizan nitrógeno o argon) puesto que realizar las valoraciones al aire puede conllevar a la “contaminación por CO₂” en dos aspectos:

Si no se consigue una atmósfera inerte, el CO₂ puede dar problemas en el parte básica de la valoración, donde los carbonatos son tanto más solubles cuanto mayor es el pH y pueden precipitar con los cationes Fe, Al o Mg de la estructura. Sin embargo en la parte ácida el CO₂ es volátil y el problema es que se haya podido adsorber en el sólido durante el proceso de secado, liberándose en medio ácido y precipitando junto

con los iones disueltos procedente de la arcilla. Esto da lugar a que las curvas presenten histéresis, especialmente acusada en la zona de pH muy ácida, y más ligeramente a pH muy básicos.

Además los estudios de química superficial realizados para óxidos simples son interesantes, sobre todo el SiO_2 y los óxidos de aluminio porque es habitual el intentar explicar la química superficial de los filosilicatos suponiendo que la estructura es la suma de sus óxidos constituyentes.

El comportamiento observado para los óxidos (e.g. estudios para SiO_2 de Brady, 1992, Dove y Craven, 2005; y para Al_2O_3 de Brady, 1993; Carroll-Webb y Walther, 1988) y para caolinita (e.g. Carroll-Webb y Walther, 1988; Brady et al., 1996; Huertas et al., 1998) muestran una diferencia fundamental respecto a la montmorillonita, mientras que en el caso de óxidos simples las curvas de valoración a diferentes fuerzas iónicas se cruzan en un punto, llamado punto de carga cero (PZC) y en la caolinita las curvas se entrecruzan. Sin embargo en la montmorillonita las curvas a diferentes fuerzas iónicas discurren de forma paralela (e.g. Avena y De Pauli, 1998; Tombácz y Szekeres, 2004).

Además ninguno de ellos se centra en el efecto de la temperatura y la relación entre química superficial y velocidad de disolución. Sólo Zysset y Schindler (1996) trataron de relacionar química superficial y velocidad de disolución en el rango ácido, obteniendo que la velocidad es proporcional a la cantidad de protones adsorbidos en la superficie (disolución promovida por protones).

Tabla 3.2. Parámetros propuestos en la literatura para los diferentes modelos de complejación superficial aplicados para montmorillonita

Modelo	Sitio	Densidad de sitios (mmol kg ⁻¹)	log K	log K	log K	log K	log K
Standler y Schindler	AlOH	59.8	-	-	*2.44 (1)	8.16	8.71
1993 (CCM)	SiOH	35.5	-	-	-	-	5.77
Wanner et al. (1994)	X	22	-	-	-	-	-
CCM	SOH	28	-	-	-	5.4	6.7
Bradbury y Baeyens	S ^s OH	2	-	-	-	4.5	7.9
Baeyens y Bradbury	S ^{w1} OH	40	-	-	-	4.5	7.9
1997 (NEM)	S ^{w2} OH	40	-	-	-	6	10.5
Kraepiel et al.	X	1020	-	-	-	-	-
1998 (DDL M)	SOH	28	-	-	-	5	8.5
Avena y De Pauli	X	796	-0.77 (1)	1.07 (1)	-	-	-
1998 (CCM)	SOH	41.4	-	-	-	2.97	6.1
Tombácz et al.	X	700-1000	0.78 (2)	8.77 (2)	-	-	-
2004 (DDL M)	AlOH	30	-	-	-	5.1	7.9
Ikhsan et al.	X	1048.75	**2.2 (1)	-	-	-	-
2005 (ECCM)	SOH	56.92	-	-	-	5	7.2

* CaX₂ + 2H⁺ = 2XH + Ca²⁺

** (X-K⁺) + H⁺ = (X-H⁺) + K⁺

3.3. ESTUDIOS DEL MECANISMO DE DISOLUCIÓN.

Como se indicó al inicio del capítulo la visión conjunta de los estudios cinéticos y los estudios de adsorción superficial nos permiten dar un paso más y profundizar en como tiene lugar la reacción de disolución a escala atomística.

La correlación de la concentración de las especies químicas adsorbidas con la velocidad de disolución nos permite avanzar un paso más en la cuantificación del mecanismo de reacción y la configuración del complejo activado. El hecho de que las especies superficiales controlen el mecanismo y la velocidad a baja temperatura de las reacciones de disolución/precipitación de silicatos en soluciones diluidas ha sido enfatizado por autores como Lasaga, 1981; Helgeson et al., 1984 o Stumm et al., 1985.

En este sentido es ampliamente aceptado que en medio ácido la velocidad de disolución es directamente proporcional a la concentración de protones adsorbidos en la superficie, como proponen los trabajos de y Blum y Lasaga, en 1988, en el que demuestran que las velocidades de disolución de olivino y albita tienen una dependencia de primer orden con las concentraciones de las especies superficiales reactivas. Furrer y Stumm (1983, 1986) relacionaron las concentraciones de especies superficiales adsorbidas con las velocidades de disolución del δ - Al_2O_3 y BeO. Bales y Morgan (1985), Carroll-Webb y Walther (1988), Amrhein y Suarez (1988) y Brady y Walther (1989), Furrer y Stumm (1993) también utilizaron esta aproximación para explicar la dependencia con el pH de la velocidad de disolución de crisotilo, caolinita, anortita, cuarzo y montmorillonita.

La explicación más ampliamente aceptada para la correlación entre especiación superficial y disolución de óxidos es que la formación de complejos de esfera interna polarizan y debilitan los enlaces metal-oxígeno cercanos a los centros metálicos de los grupos superficiales, facilitando la liberación de las especies superficiales metálicas reactivas (Furrer y Stumm, 1986). El exponente u orden de la velocidad respecto a la concentración de especie superficial podría reflejar el número de enlaces que se deben protonar para que tenga lugar la liberación.

Además de este mecanismo, aceptado para óxidos y aluminosilicatos en el que la disolución está controlada por la coordinación superficial, se han propuesto otros mecanismos de disolución:

Oelkers et al., 1994, proponen que la velocidad de disolución mineral no se mantiene constante con la afinidad química en condiciones lejanas al equilibrio y tratan de

modelizar esta dependencia proponiendo un mecanismo en el que el complejo precursor del complejo activado es rico en silicio y deficiente en aluminio y una ecuación de velocidad que depende de la variación de pH, la concentración acuosa de Al y la afinidad química según la expresión:

$$r_{+} = k \cdot \left(\frac{a_{H^{+}}^{3n}}{a_{Al^{3+}}^n} \right) \cdot \prod_i a_{A_i}^{v_i} \quad [3.16]$$

Donde $k \cdot$ es una constante, $a_{H^{+}}$ y $a_{Al^{3+}}$ son las actividades de protones y aluminio en solución y A_i son las especies acuosas envueltas en la formación del precursor, v_i es el coeficiente estequiométrico. Esta ecuación implica que a pH constante, el logaritmo de la velocidad de disolución de un aluminosilicato es una función lineal del logaritmo de la concentración de Al en un amplio rango de condiciones. El modelo se comprobó con éxito para los datos experimentales de velocidad de disolución en función del pH de albita y moscovita.

Lasaga y Lüttge (2004) han propuesto un mecanismo, que a diferencia de los anteriores que están basados en complejos precursores a nivel molecular o adsorción, está basado en la globalidad del cristal y compuesto a base de reacciones elementales, como ruptura y formación de enlaces, y reacciones básicas, como la disolución de unidades superficiales, adsorción e incorporación de unidades procedentes de la solución y movilidad de unidades en la superficie del cristal a los que se puede aplicar la teoría del estado de transición.

CAPÍTULO 4:

Material y Métodos

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. Material de Partida

El material utilizado para los experimentos de disolución es una bentonita procedente de la región volcánica de Cabo de Gata, perteneciente al complejo volcánico del sureste de España. Las muestras se tomaron del yacimiento del Cortijo de Archidona, en la Serrata de Níjar. Los materiales bentoníticos de la zona se encuentran relacionados principalmente con las zonas de fracturación asociadas a la falla de Carboneras y producidas principalmente en los materiales tobáceos. En estas zonas la toba ha sufrido un proceso de alteración hidrotermal producida por la circulación de aguas meteóricas en relación con las zonas de fractura (Linares, 1985). La temperatura de alteración debió de ser de unos 70 °C o algo superior (Leone et al., 1983) y las soluciones hidrotermales de alteración debieron ser de tipo bicarbonato cálcico (Caballero et al., 1985). Las bentonitas producto de la alteración presentan esmectita como componente mayoritario, con una abundancia media del 98%. Como minerales accesorios se observan cuarzo, plagioclasa y mica (Reyes, 1977; Caballero, 1985). Las esmectitas son de tipo dioctaédrico y fundamentalmente montmorillonita y beidellita, aunque también han sido descritos niveles de interestratificados montmorillonita-caolinita (Cuadros et al., 1994) y montmorillonita-beidellita (Caballero et al., 2005).

Este yacimiento fue propuesto por nuestro grupo y elegido por ENRESA para extraer la bentonita española de referencia, utilizada como material de barrera en almacenamientos de residuos radiactivos de alta actividad. El material se sometió a un proceso de homogeneización de acuerdo con el protocolo descrito por ENRESA (1997) y se almacenó en grandes bolsas bajo condiciones atmosféricas. Las muestras se distribuyeron por los laboratorios participantes en el proyecto FEBEX (FEBEX Project: Full-Scale Engineered Barriers EXperiment for a Deep Geological Repository for High Level Radioactive Waste in Crystalline Host Rock. Final report, Technical Report 1/2000. ENRESA, 2000).

Esta bentonita fue homogeneizada y caracterizada durante la fase preoperacional del proyecto FEBEX I (FEBEX Project: Full-Scale Engineered Barriers EXperiment for a Deep Geological Repository for High Level Radioactive Waste in Crystalline Host Rock. Informe de Síntesis, Technical Report 09/97. ENRESA, 1997), indicando los análisis mineralógicos por DRX un contenido del 92% en esmectita además de vidrio

volcánico y otros minerales accesorios (plagioclasa, feldespato potásico, biotita, cristobalita, anfíboles, piroxenos y zeolitas).

4.1.1. Preparación de la muestra

El estudio de disolución se ha realizado sobre la fracción 0.5-4 μm de la fase esmectita presente en la bentonita FEBEX. Utilizando esta fracción se eliminan las posibles interferencias procedentes tanto de minerales accesorios como de partículas muy finas, y se obtiene un material con un contenido en esmectita cercano al 100%.

La fracción menor de 4 μm se extrajo mediante sedimentación en medio acuoso según la ley de Stokes:

$$t = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \cdot h}{gr^2(\rho_s - \rho_l)} \quad [4.1]$$

donde η es la viscosidad del medio, h la altura de solución que contiene la fracción de radio de partícula menor o igual a r , g la fuerza de gravedad, ρ_l la densidad del líquido y ρ_s la densidad del sólido.

El proceso consiste en suspender 40 g de bentonita en 2 litros de agua destilada, agitar durante 20 minutos con un agitador mecánico, someter 3 minutos a ultrasonidos para mejorar la dispersión de las partículas de arcilla y volver a agitar durante 20 minutos. A continuación se deja sedimentar la suspensión durante el tiempo necesario para que la fracción $<4 \mu\text{m}$ quede comprendida en 10 cm de sobrenadante. Transcurrido ese tiempo (1 hora y 45 minutos a 25 °C) se recoge el sobrenadante. Seguidamente se vuelve a agitar este sobrenadante y se deja sedimentar durante 124 horas, extrayendo ahora en 10 cm la fracción menor de 0.5 μm , que se elimina. La suspensión que queda contiene la fracción 0.5-4 μm de la esmectita.

El siguiente paso es saturar la muestra con un catión interlamilar. En este caso, elegimos el potasio como catión interlamilar. El sodio se descartó por su facilidad de hidratación que como consecuencia del hinchamiento osmótico podría obturar membranas y filtros en las celdas de flujo. Otros como calcio o magnesio podrían precipitar como hidróxidos en condiciones alcalinas.

Para saturar la muestra se suspende en una solución de KCl 0.1 M. Se agita para conseguir homogeneizarla, se centrifuga y se recoge el sólido. Esta operación se repite tres veces. Seguidamente se lava 3 veces con una solución de KCl 0.01 M y a continuación otras tres veces con otra de KCl 0.001 M. A continuación se realizan lavados sucesivos con agua Milli-Q, realizando el test de cloruros (con nitrato de plata)

hasta eliminarlos completamente. El material resultante se seca a 40° C en una estufa, se muele en un mortero de ágata y se almacena para su caracterización y uso en los experimentos de disolución.

4.1.2. Pre-acondicionado de las muestras

Un grupo de muestras se sometieron a un tratamiento de preacondicionado en soluciones de composición y pH similar a las que se van a utilizar en los experimentos de disolución.

Numerosos autores han realizado tratamientos de pre-acondicionado de las muestras antes de realizar los experimentos de disolución con el fin de que la disolución transcurra estequiométricamente (e.g. Nagy et al. 1991, Wieland y Stumm, 1992; Furrer et al., 1993; Cama et al., 1994, 2000, 2002; Ganor et al., 1995). Es probable que la alteración de las partículas de menor cristalinidad sea responsable de la disolución incongruente (Kittrick, 1966), pero la aplicación de diferentes tratamientos a las muestras, como ataques ácidos (HF) o básicos (e.g. Berner, 1978, Furrer y Stumm, 1986; Wang et al., 2005), para eliminar partículas finas ultrarreactivas pueden producir una modificación y alteración de la superficie de la muestra, cambiando intensamente las propiedades superficiales (Schott et al., 1981). Quizás por este motivo existen otros autores que optaron por utilizar el material sin realizar preacondicionado previo (Pao-Kuo F. Chin, 1991; De Vidal et al., 1997; Bauer y Berger, 1998; Bauer et al., 1998; Huertas et al., 1999, 2001). Para comprobar si el preacondicionado tiene efectos reales frente a la muestra inicial, se ha realizado este tratamiento a varios pH, para utilizar posteriormente sólido equilibrado en algunas celdas de flujo. Para ello se prepararon dos gramos de esmectita potásica que estuvieron en contacto durante tres meses con 250 mL de soluciones tamponadas a pH 2, 3, 4, 7 y 9 en un recipiente de plástico opaco cerrado, fijando la fuerza iónica con KNO_3 , al igual que en los experimentos de disolución (Tabla 2.1).

Las suspensiones se mantuvieron a temperatura ambiente y se agitaron cada día durante 3 meses. Pasado este tiempo, se midió el pH de la solución final, se filtró y se recogieron los sólidos, que se secaron durante 2 días a 40 °C. Seguidamente la muestra se molió en mortero de ágata, almacenándose en frascos de polietileno para su posterior uso.

Tabla 4.1. Composición de las soluciones utilizadas para el acondicionamiento durante 3 meses de la esmectita y valores de pH medidos antes y después del tratamiento.

	pH inicial	pH final	Composición
Muestra 1	2.29	3.16	6.5 mM HNO ₃ + 0.01 M KNO ₃
Muestra 2	3.24	3.80	0.65 mM HNO ₃ + 0.01 M KNO ₃
Muestra 3	3.97	6.60	0.87 mM CH ₃ COOH + 0.01 M KNO ₃
Muestra 4	7.23	8.15	12 mM CH ₃ COOH + 0.01 M NH ₃ + 0.01 M KNO ₃
Muestra 5	9.57	8.05	0.6 mM K ₂ CO ₃ + 1.57 mM KHCO ₃ + 0.01 M KNO ₃

4.1.3. Mineralogía

La mineralogía de la bentonita de la Serrata de Nijar es bien conocida debido al gran número de estudios realizados, utilizando fundamentalmente difracción de rayos X, de los años 70 a los 90. (Linares et al., 1972, 1987, 1993; Leone et al., 1983; Caballero et al., 1983, 1985b, 2005; Reyes et al., 1987; Huertas et al., 1995).

La esmectita potásica extraída de la bentonita se analizó mediante difracción de Rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Panalytical X'Pert con detector X'Celeator, trabajando con anticátodo de Cu a 45 kV de tensión, 40 mA de intensidad, filtro de níquel y una rendija de divergencia de 1/4°.

Las muestras se analizaron en polvo y en agregado orientado, tanto secado al aire como solvatado en etilen glicol y calentado a 350 °C.

Difractograma de polvo

El diagrama de polvo de la esmectita potásica se puede observar en la Figura 4.1.

En el diagrama se observan reflexiones correspondientes a picos anchos y asimétricos, debidos a una baja cristalinidad o falta de orden en el apilamiento, correspondientes a las reflexiones características de la esmectita. Entre las fases minoritarias más comunes asociadas a las bentonitas de la Serrata de Nijar se encuentran diferentes tipos de cuarzo, feldspatos y carbonatos, así como otros filosilicatos tipo micas o cloritas. En la fracción <2 μm el cuarzo debería estar presente en cantidades traza. Los feldspatos alcalinos y las plagioclasas aparecen en un intervalo 2θ, entre 20 y 30, interfiriendo estos picos con algunas reflexiones de la esmectita o de los filosilicatos.

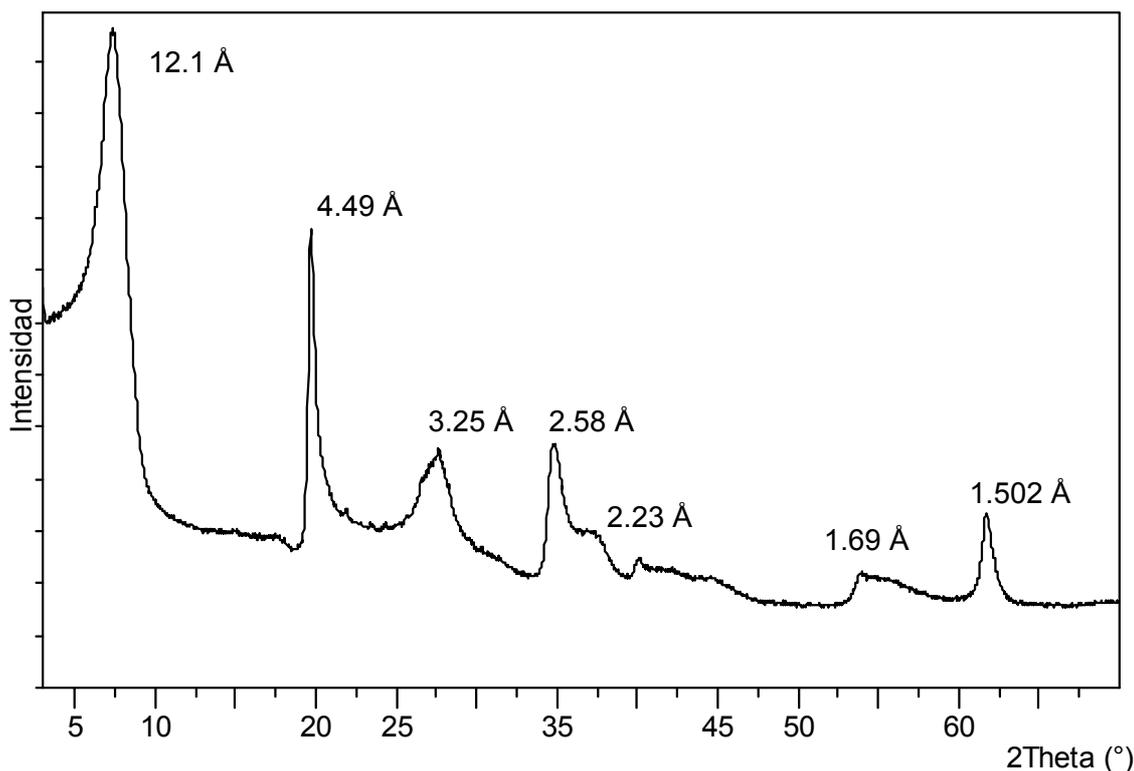


Figura 4.1. Difractograma de polvo de la esmectita potásica usada como material de partida.

La reflexión (001) aparece a un espaciado de 12.55 Å, así como a 4.49, 2.58 y 1.69 Å, todas propias de esmectitas con cationes de intercambio tanto monovalente como divalente. La reflexión (060), que suele aparecer para montmorillonitas entre 1.492 y 1.504 Å, es un indicativo de si la arcilla es de tipo di o trioctaédrico, debido a que el vector b de la celdilla unidad es más sensible al tamaño de los cationes de la capa octaédrica que en las dimensiones a ó c . (Moore and Reynolds, 1989)

En nuestro difractograma el pico aparece a 1.502 Å lo que indica que la esmectita es de tipo dioctaédrico. A veces este pico puede encontrarse enmascarado por la reflexión (211) de cuarzo que aparece a 1.522 Å, pero si fuera así debería aparecer otro pico de similar intensidad a un espaciado de 1.82 Å correspondiente a la reflexión de la cara (112), lo que no ocurre en nuestro caso. Tampoco se observa la reflexión (001) de la illita alrededor de 10 °2θ. Podemos concluir que todas las reflexiones que aparecen en el difractograma corresponden a las de una esmectita dioctaédrica, no observándose la presencia de otras fases.

Estudio del agregado orientado

Por otro lado se ha realizado el estudio completo para un agregado orientado de esmectita saturada en calcio. No se utilizó directamente la muestra de esmectita potásica puesto que el potasio puede colapsar las láminas y evitar el hinchamiento con etilen glicol. El estudio del agregado orientado consiste en la identificación de la fase esmectítica observando el desplazamiento de las reflexiones basales (001) al saturar la muestra con etilen glicol y calcinarla (Moore y Reynolds 1989). De esta forma se han realizado tres difractogramas de agregado orientado: 1) secado al aire, 2) saturado en etilen glicol y 3) calcinado a 350°C. Para este último tratamiento se utilizó una muestra de esmectita potásica.

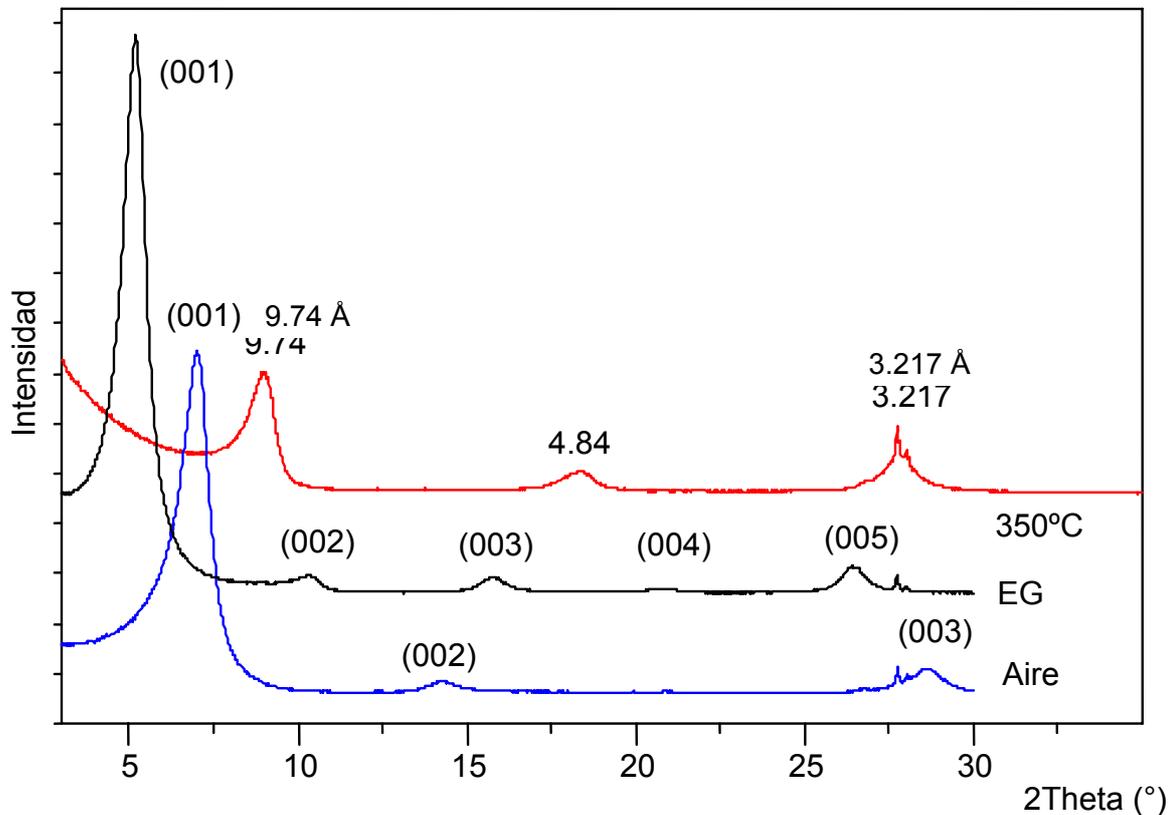


Figura 4.2. Difractograma del agregado orientado de esmectita cálcica secado al aire, solvado con etilen-glicol y calcinado a 350°C.

En el caso de esmectitas la reflexión (001) aparece entre 12 y 15 Å para el agregado secado al aire. Se desplaza hasta unos 17 Å cuando saturamos la muestra con vapor de etilen glicol, debido a que las moléculas de etilen glicol se encuentran solvatando los cationes interlaminares, de forma que aumenta el espaciado de la celdilla unidad. Por último cuando calcinamos la muestra a unos 350° C se elimina el agua

interlaminar reduciendo el espaciado interlaminar de la celdilla y desplazándose la reflexión alrededor de unos 10 Å.

En la Figura 4.2. se observa el desplazamiento de las reflexiones para el agregado orientado secado al aire y saturado en etilen glicol. Se observa que la reflexión (001) que aparece a 12.5 Å en el agregado orientado secado al aire, se desplaza hasta 17.0 Å cuando se solvata con etilen-glicol, lo que indica la presencia de esmectita. Además en el difractograma del agregado orientado calcinado se muestra el colapso de las capas de esmectita. En él aparecen la reflexión (001) a 9.74 Å y la reflexión (002) a 4.84 Å.

Contenido en capas no hinchables

La dificultad más importante a la hora de identificar una montmorillonita es reconocer si se trata de una muestra monofásica o existe interestratificación illita/esmectita, que suele ser lo más habitual (Moore and Reynolds, 1989; Velde, 1992).

El método más utilizado consiste en comparar las reflexiones de los difractogramas obtenidos para el agregado orientado secado al aire y solvatado en etilen glicol. Midiendo la diferencia entre las posiciones de las reflexiones (002) y (003), que corresponden a 8.527 Å y 5.615 Å, (Figura 2.2) en el agregado orientado solvatado con etilen glicol (Moore y Reynolds, 1989), se determinó el tanto por ciento de interestratificado I/S que corresponde a un interestratificado al azar (R=0) illita/esmectita con un 10% de láminas no expandibles.

Además se modelizó el agregado orientado solvatado con etilen glicol para determinar el contenido en láminas no expandibles mediante el programa NEWMOD for Windows (Reynolds, R.C.). NEWMOD es un programa de cálculo de los parámetros de DRX y simulación de diagramas en agregados orientados para filosilicatos, especialmente útil en el caso de interestratificados.

Para que el modelo sea realista requiere especificar todos los datos estructurales de los minerales constituyentes del interestratificado y los valores que describen la configuración óptica del difractómetro que estamos simulando usar.

El primer grupo de parámetros que debemos ajustar son los correspondientes al difractómetro y corresponden a la longitud de onda (normalmente $K\alpha\text{Cu} = 1.54$), la rejilla de divergencia, las rendijas de Soller, la longitud de la muestra, o la intensidad de referencia del cuarzo.

El siguiente paso es describir la estructura de los minerales, para lo cual se fijan los parámetros que aparecen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros químicos, estructurales y de la muestra fijados para el cálculo del % de interestratificación calculado con NEWMOD.

Parámetro	Rango adecuado	Valor fijado
Capacidad de cambio catiónico		¿mirar? 0.38
Catión de cambio	Ca, K, Na...	K
Átomos de Fe por 2 o 3 sitios	0-2, 0-3	0.2
K por 12 sitios de coordinación	0-1	1
Complejo interlaminar	1-H ₂ O, 2-EG	2-EG
μ	45	
σ	2	
Low N	3	3
High N	14	14
q(N)	1	
δ	Variable	
Componentes	variable	Dimica/Dimica
% del primer componente	0-1	0-1
Reichweite	0,1,2,3	0

Primero se fijan los valores de capacidad de cambio catiónico, el catión de cambio y los componentes que forman el interestratificado, en nuestro caso se eligieron 2 capas de mica dioctaédrica, con 0.2 átomos de Fe en cada caso; el componente esmectítico posee 2 moléculas de etilen glicol en el espacio interlaminar y el otro corresponde a la illita. Además hay que fijar el valor para el parámetro Reichweite que nos da idea de la secuencia de ordenamiento de las láminas I/S en el interestratificado. En todos los casos se utilizó un valor 0 que indica un interestratificado al azar.

μ es el coeficiente de adsorción másico de la muestra, su valor se fija en 45 para arcillas bajas en Fe, controla las intensidades absolutas de los picos, σ es la desviación estándar, que se determina experimentalmente. Este parámetro junto con los índices de Soller controlan la intensidad absoluta y la intensidad de la dependencia del ángulo, mediante el factor de Lorentz.

High N y Low N se refieren respectivamente al número de celdillas unidad empaquetadas en la dirección Z que definen los cristalitos mayor y menor. El rango de N usado (3-14) elimina falsas ondas entre los picos de la función de interferencia. q(N) describe la distribución de tamaño de cristalito.

Variando el % de los componentes del interestratificado se simularon varios difractogramas hasta que los espaciados coincidieron con el difractograma experimental. El resultado obtenido indica un interestratificado I/S del 10%, orientado al azar.

4.1.4. Análisis Térmico Diferencial

También se caracterizó la muestra mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) en un equipo Netsch STA 409EP. Las condiciones de trabajo utilizadas fueron: 10 mg de muestra, en crisoles de Pt, referencia Al_2O_3 , termopares de Pt-Pt/Rh, rango de temperatura 20-1020 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min, sensibilidad ATD 400 μV , sensibilidad TG 50 mg y atmósfera de aire.

En el diagrama de ATD (figura 2.3) se pueden observar a baja temperatura dos reacciones endotérmicas a 166 y 242 °C correspondientes a la pérdida de agua adsorbida con distinta energía. La tercera reacción endotérmica se produce a 650 °C e indica la pérdida de grupos OH. El último efecto, a 850 °C aproximadamente, corresponde a la formación de fases de alta temperatura. La curva de TG presenta dos saltos principales, asociados respectivamente a la pérdida del agua adsorbida y a la deshidroxilación.

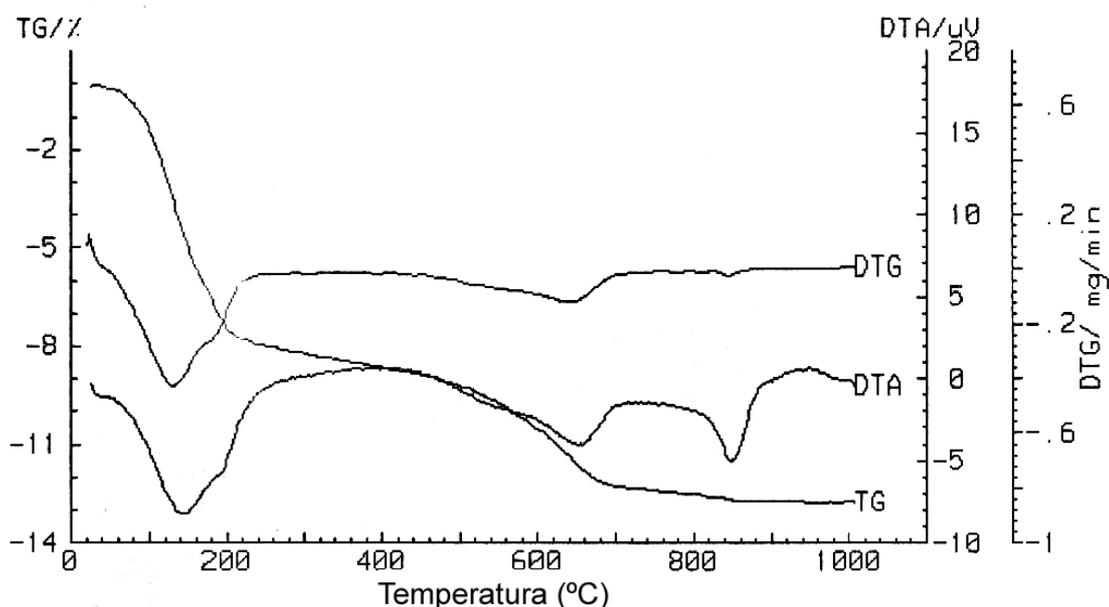


Figura 4.3. Análisis termogravimétrico de la muestra de esmectita potásica.

4.1.5. Espectroscopía Infrarroja

El espectro de infrarrojo de la esmectita potásica se obtuvo mediante un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum One. Los espectros se registraron en modo adsorción en el rango de frecuencias comprendidas entre 450 y 4000 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} , tomando una media de 100 espectros en cada análisis. El estudio de los espectros se realizó con ayuda del software Spectrum de Perkin Elmer.

Las pastillas se prepararon dispersando 1 mg de muestra en 100 mg de KBr, calidad espectroscópica. Una vez prensadas las pastillas se secaron a 110°C durante 12 horas para asegurar la deshidratación de la muestra, puesto que las bandas de H_2O enmascaran habitualmente otras bandas de interés.

El espectro obtenido para la esmectita potásica se puede observar en la Fig. 2.4. Las dos primeras bandas constituyen una forma típica en las esmectitas y vermiculitas, consiste en una banda principal estrecha a 3627 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de stretching de los OH enlazados a los cationes de la capa octaédrica, fundamentalmente Al^{3+} , y otra más ancha cerca de 3400 cm^{-1} , correspondiente a los grupos hidroxilo que participan en los enlaces por puentes de hidrogeno $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

Si se deconvolucionara la banda que sale a 3627 cm^{-1} se podrían observar los diferentes picos correspondientes a las bandas de vibración correspondientes al OH asociado a todas las combinaciones posibles de tres huecos adyacentes, considerando huecos vacantes y huecos ocupados por Mg, Al y Fe^{3+} . Las posibles bandas son:

Mg3OH	3675 cm^{-1} (Farmer 1974, Wilking et al (1967))
Al2OH	3640 cm^{-1} (Farmer 1974)
Fe2OH	3550 cm^{-1} (Goodman 1976)
AlOHFe	3600 cm^{-1} (Farmer 1974)
AlOHMg	3687 cm^{-1} (Farmer 1974)
FeOHMg	3630 cm^{-1} (Grauby 1994)

La banda resultante es la correspondiente a las bandas de las vibraciones puras y a la combinación lineal de estas, y está condicionada por el aumento de carga tetraédrica y en la región interlamina.

En la zona central del espectro aparece únicamente la vibración a 1630 cm^{-1} debida a la vibración tipo bending de los O-H contenidos en el agua de hidratación en arcillas. El doblete $1450\text{-}1470$ corresponde a CO_3^{2-} y HCO_3^-

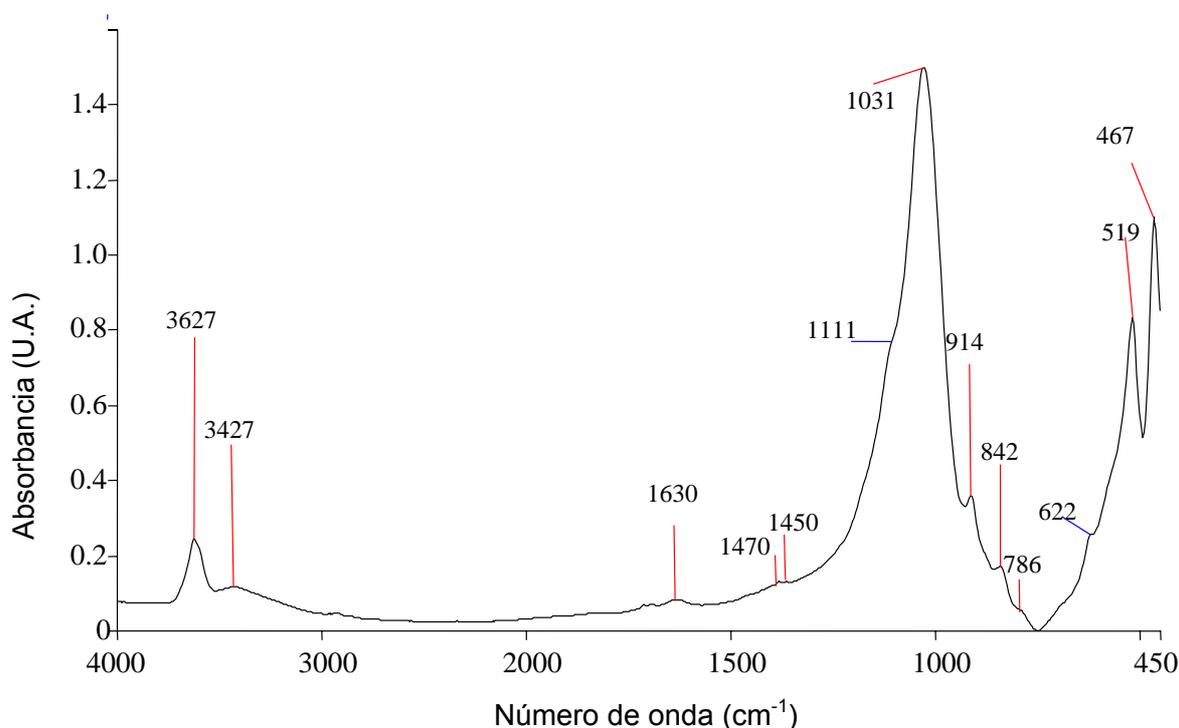


Fig. 4.4 Espectro de FTIR de la muestra inicial de esmectita potásica.

En la zona entre $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aparecen un conjunto de bandas características de la esmectita, que iremos desglosando una a una. La primera banda, la más intensa, aparece entre $1010\text{ y }1050\text{ cm}^{-1}$ (Goodman, 1976), y es característica de la vibración de stretching o tensión del enlace Si-O-Si en las montmorillonitas (Goodman, 1976), junto con un pequeño “hombro” que aparece a 1117 cm^{-1} , debido a la vibración de los Al^{3+} que se encuentran sustituyendo al silicio en la capa tetraédrica.

A frecuencias mayores, correspondientes al número de ondas entre $920\text{-}622\text{ cm}^{-1}$, aparecen generalmente un conjunto de 4 ó 5 bandas de baja intensidad a:

Al_2OH	920 cm^{-1} (Stubican y Roy, 1961)
AlOHFe	870 cm^{-1} (Farmer, 1974)
AlOHMg	840 cm^{-1} (Cracium, 1984)
FeOHFe	815 cm^{-1} (Farmer, 1974; Goodman, 1976)
FeOHMg	785 cm^{-1} (dioctaédrica); 760 cm^{-1} (trioctaédrica)
SiOAl	620 cm^{-1} (Farmer, 1974).

La banda que aparece a 794 cm^{-1} es la indicativa de que existe una cantidad considerable de Fe^{3+} en la capa octaédrica, además la posición indica que la esmectita

es dioctaédrica (si es trioctaédrica la banda se desplaza hasta 760 cm^{-1}). Normalmente suele ir acompañada de otra banda de deformación a 870 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ pero a veces se encuentra enmascarada, como en nuestro caso.

La presencia de bandas correspondientes a la vibración FeOHFe , incluso cuando el contenido en Fe en la capa octaédrica es pequeño

Por último entre 520-465 cm^{-1} aparecen 2 bandas de intensidad equivalente, a 520 y 470 cm^{-1} correspondientes a la vibración de los enlaces Si-O-Al en la capa octaédrica y Si-O en la capa tetraédrica respectivamente.

4.1.6. Capacidad de cambio

La capacidad de cambio catiónica (cation exchange capacity, CEC) se puede definir como la suma de cationes intercambiables que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida de cargas negativas del mineral, que se pueden originar mediante:

Las cargas negativas debidas a sustituciones isomórficas se denominan carga permanente y son independientes del pH y la actividad iónica, mientras que si las cargas proceden de las otras dos fuentes son dependientes del pH.

El método escogido para calcular la CEC fue el de saturación con amonio (Soil Conservation Service, 1972) en el que se trata 1 g de muestra repetidas veces con una solución 1M de acetato amónico a pH 7 consiguiendo que el NH_4^+ desplace al resto de cationes intercambiables en la estructura. Las soluciones resultantes se reúnen y en ellas se determinan los cationes de cambio. El método prevé el lavado de la muestra con agua/etanol 1:1, para retirar el NH_4^+ libre, y el desplazamiento del NH_4^+ de las posiciones de cambio mediante solución de NaCl 1 M. En este caso, la capacidad de cambio se obtuvo simplemente como suma de los cationes de cambio, ya que el único catión de cambio detectado fue potasio. La CEC total es de 100 ± 3 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$.

4.1.7. Análisis químico

El análisis químico de la esmectita potásica se realizó mediante fluorescencia de Rayos X en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada utilizando un espectrómetro Philips PW1404/10, cuyos límites de detección son del 0.01% para elementos mayores y de 10 ppm para elementos traza. El resultado del análisis se obtuvo en % en peso de óxidos que componen la muestra (Tabla 4.3). La

pérdida por calcinación (LOI) se obtuvo por la diferencia de peso de la muestra antes y después de calcinarla durante 2 horas a 1000° C.

Tabla 4.3. Análisis químico de la esmectita potásica.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	LOI*	Σ
%en peso	56.53	16.00	4.23	5.37	<l.d.	<l.d.	4.95	0.02	0.13	12.76	99.99

*LOI: pérdida por calcinación

Una vez conocido el análisis químico de la muestra, la CEC y los cationes de cambio, la fórmula estructural calculada es la siguiente:



La fórmula corresponde a una montmorillonita rica en hierro. El peso molecular correspondiente es de 767.89 g mol⁻¹. Los datos de intercambio catiónico y análisis químico indican que sólo 0.766 iones K⁺ de los 0.883 por celdilla unidad son cambiables. El resto corresponden a las láminas no expandibles que no participan en reacciones de cambio. Este resultado es consistente con el obtenido por difracción de Rayos X.

4.1.8. Área Superficial

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área por unidad de masa de la superficies externa e interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, expresada en m²g⁻¹.

Para medir la superficie específica de nuestra esmectita se han utilizado el método de higroscopicidad y el método BET de adsorción de N₂. El primero permite medir el área total, mientras que el segundo da sólo la superficie externa.

a) Método de higroscopicidad.

El método de higroscopicidad (Keeking, 1961) se basa en la adsorción de moléculas de agua en la superficie externa e interna de la arcilla. Se va a determinar el área para tres muestras de esmectita saturadas en K⁺, Na⁺ y Ca²⁺, puesto que estos 3 materiales se usarán posteriormente en los experimentos de disolución. El método consiste en secar una muestra de arcilla a 120°C para eliminar el agua y rehidratarla después adquiriendo la cantidad de moléculas de agua suficientes para cubrir toda la superficie, tanto externa como interna. Si el recubrimiento es monomolecular, conociendo la cantidad de agua adsorbida y el área de una molécula de agua, se puede calcular la

superficie cubierta por ésta. Por tanto se trata de conocer primero la higroscopicidad de la muestra y luego calcular la superficie cubierta por el agua.

Para ello se pesaron 0.2 g de de esmectita potásica, cálcica y sódica y se colocaron en una estufa a 110°C durante una noche. Se enfriaron en un desecador con CaCl₂ y se pesaron de nuevo. A continuación se colocaron en un desecador que contenía una solución saturada en NaCl (humedad relativa 85%). Cada 24 horas se controló por pesada la hidratación de las muestras. La higroscopicidad (H%) viene dada por el aumento de peso que experimenta la muestra al adsorber agua, expresado como porcentaje:

$$H = \frac{P_1 - P_2}{P_2} \times 100 \quad [4.2]$$

donde P₁ es el peso de la muestra solvatada con vapor de agua y P₂ el peso de la muestra seca a 120 °C. Conociendo la sección de una molécula de agua y el número de moléculas adsorbidas, se puede calcular la superficie recubierta, S:

$$S(m^2 g^{-1}) = \frac{H\% \cdot N_A \cdot \sigma}{P_m \cdot 10^{22}} \quad [4.3]$$

donde S es el área superficial, N_A el número de Avogadro (6.023×10²³ moléculas mol⁻¹), P_m el peso molecular del agua y σ la sección de la molécula de agua (10.8 Å² molécula⁻¹). Los resultados experimentales se recogen en la tabla 2.4.

Tabla 4.4. Resultados de las medidas de higroscopicidad.

Muestra	Higroscopicidad (%)	Area superficial (m ² g ⁻¹)
Sm-K	5.03	182
Sm-Na	14.25	515
Sm-Ca	9.27	335

b) Método BET de adsorción de N₂.

Brunauer, Emmett y Teller (1938) propusieron un modelo de adsorción de gases basado en la formación de multicapas de adsorbatos en la superficie del adsorbente. De acuerdo con estos autores, la adsorción se ajusta a una isoterma denominada de BET que se expresa mediante la ecuación siguiente:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad [4.4]$$

en la que P es la presión de nitrógeno, P_0 es la presión de vapor del nitrógeno a -195 °C, V_a el volumen de nitrógeno adsorbido por la muestra, a una presión de nitrógeno P , C la constante que relaciona la diferencia entre el calor de liquefacción y el calor de adsorción del nitrógeno y V_m el volumen adsorbido en una monocapa.

Representando el término de la izquierda de la ecuación frente a la presión relativa (P/P_0) en el intervalo de presiones relativas entre 0.05 y 0.35 se obtiene una recta. A partir de la pendiente de esta recta y de la ordenada en el origen se determinan los valores de C y de V_m .

La superficie específica, medida en m^2g^{-1} se obtuvo a partir del valor de V_m , según la expresión:

$$A = \frac{NSV_m}{M_v w} \quad [4.5]$$

donde N es el número de Avogadro (6.024×10^{23} moléculas mol^{-1}), S es el área ocupada por una molécula de nitrógeno (16.3×10^{-20} m^2 molécula $^{-1}$), M_v es el volumen molar 22410 cm^3 mol^{-1} , w es el peso de la muestra en gramos y V_m es el volumen de la monocapa en cm^3 .

El área superficial específica de la muestra original se midió utilizando el método de la isothermas de 5 puntos de N_2 usando una cantidad de muestra de 0.5 g. La muestra se desgasificó previamente en corriente de nitrógeno durante 48 horas a 135 °C. El valor obtenido es de 111 m^2g^{-1} con un error asociado del 10%. La medida es el valor medio obtenido para 3 repeticiones.

4.1.9. Estudio morfológico y microanálisis

Microscopía electrónica

La morfología y la composición química de las partículas fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión y microanálisis (TEM-AEM). El estudio se llevó a cabo con un equipo Philips CM-20, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, operándose con una tensión de aceleración de 200 kV. La magnificación máxima en modo TEM es de $660.000 \times$ y en modo STEM $300.000 \times$.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de sólido en alcohol etílico, sometiéndola a ultrasonidos durante unos segundos. Posteriormente se deja que sedimente la suspensión durante un minuto y se recoge un pequeño volumen (aproximadamente $50 \mu\text{L}$) de la fracción fina que se deposita y se deja secar por

evaporación sobre una rejilla de Cu cubierta de una película Formvar. En algunos casos se utilizó rejilla de oro (para comprobar que las muestras no tienen sodio) puesto que la rejilla de Cu enmascara el pico del Na.

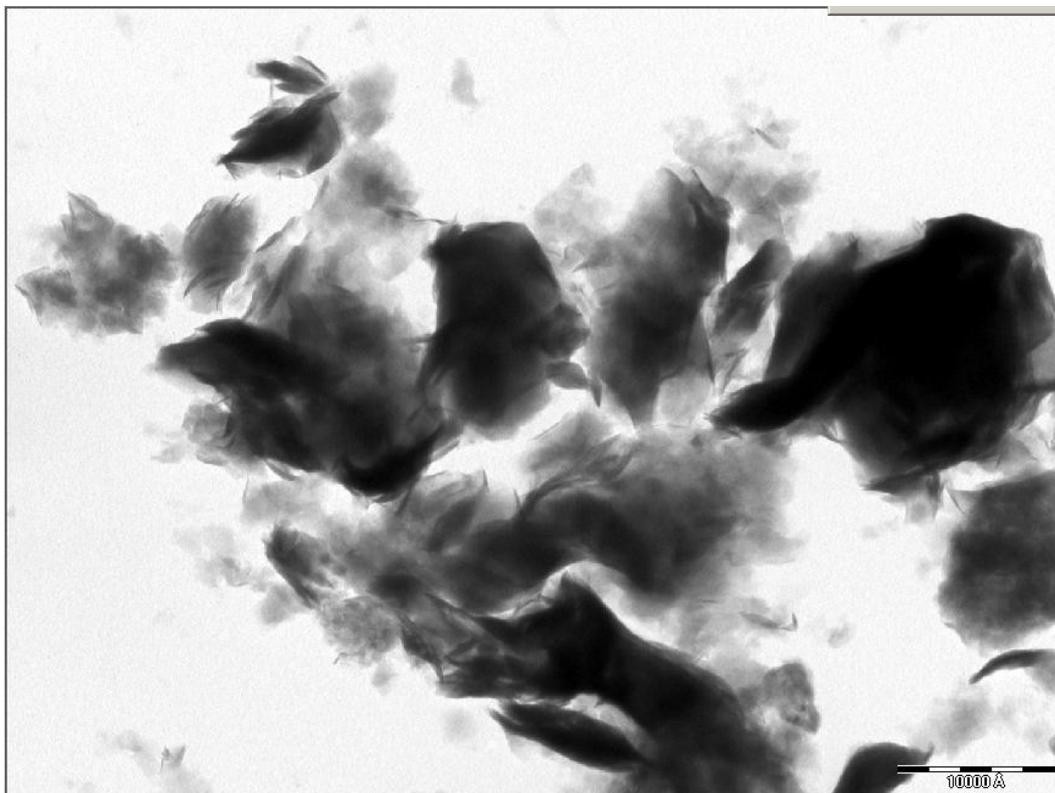


Figura 4.5. Imagen de TEM para un agregado de partículas de esmectita potásica sin preacondicionamiento, preparada sobre rejilla de oro.

En la figura 2.5 se puede observar una de las microfotografías realizadas en la que se observan granos formados por cristales de esmectita con tamaños que llegan hasta $1\mu\text{m}$. Los cristales presentan un hábito común, observándose la estructura en forma de hoja (paquetes de láminas curvadas) típica de las esmectitas y ocasionalmente se pueden apreciar cristales individuales.

Microanálisis (AEM)

El microscopio está equipado con un sistema de microanálisis EDAXTM mediante energía dispersiva de rayos X (EDS), con un detector de estado sólido de silicio ultra puro dopado por difusión con Li. Los microanálisis cuantitativos de las partículas se realizaron en modo STEM, en áreas de $200 \times 1000 \text{ \AA}^2$ usando un spot de 70 \AA de diámetro. El tiempo de contaje fue de 15, 30 y 100 s, dependiendo de la amorfización de las partículas bajo el haz de electrones y la posible volatilización de elementos ligeros. En todos los casos el tiempo muerto era inferior al 10%. Para el cálculo de

factores K se emplearon minerales patrón (moscovita, albita, olivino...) usando el método de película fina de Lorimer y Cliff (1976).

Para el cálculo de la fórmula estructural de las partículas analizadas, todo el Si se incorpora dentro de la capa tetraédrica y se completa hasta 8 átomos con Al. Los cálculos fueron realizados para 22 oxígenos (una celdilla unidad), el resto de Al³⁺, Mg²⁺ y Fe³⁺ se incorporaron a la capa octaédrica. El K⁺, y en algunos casos una pequeña cantidad de Na⁺, se asignaron al espacio interlaminar.

En los análisis de AEM realizados sobre zonas de borde de partículas y centrales se observa que la composición del material es homogénea. La fórmula estructural obtenida realizando el promedio para 7 análisis puntuales es:



Se observa que en la interlámina además de potasio aparecen pequeñas cantidades de Ca²⁺ y Na⁺

4.1.10. Caracterización de las muestras preacondicionadas.

Después del tratamiento de pre-acondicionamiento las muestras se volvieron a analizar mediante DRX y espectroscopía infrarroja. En los difractogramas realizados para los agregados orientados, secados al aire y saturados con etilen-glicol, son similares a los de la muestra original. (Fig. 2.6), observándose que los espaciados no varían de forma apreciable. La única variación observada está en el porcentaje de láminas no expandibles, calculadas según el método de Moore y Reynolds (1989) y NEWMOD), de forma que aumentan del 10% en la muestra original hasta el 20% para pH 7, 25% para pH 2 y 4, y el 30% en el caso de pH 3 y 4 (tabla 4.5).

Tabla 4.5. Variación del espaciado en los difractogramas de los agregados orientados saturados en etilen glicol y % de láminas no expandibles calculadas en cada caso.

	Espaciado (Å)						% laminas no expand
	pH	001	002	003	004	005	
sin alterar		16.969	8.527	5.615	4.266	3.366	10
Preequilibrada	2	17.376	8.740	5.557	4.477	3.354	25
	3	17.531	8.796	5.601	4.483	3.367	30
	4	17.365	8.752	5.566	-	3.359	25
	7	17.357	8.646	5.568	4.506	3.357	20
	9	17.462	8.801	5.583	5.515	3.362	30

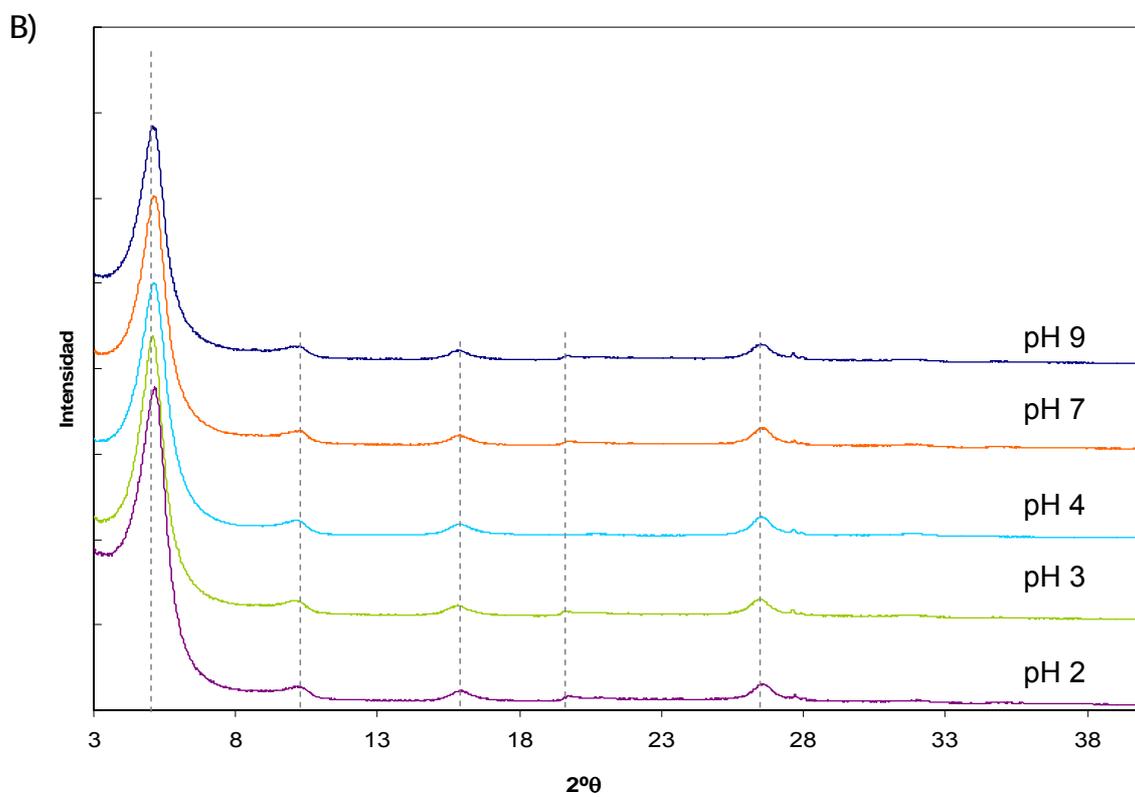
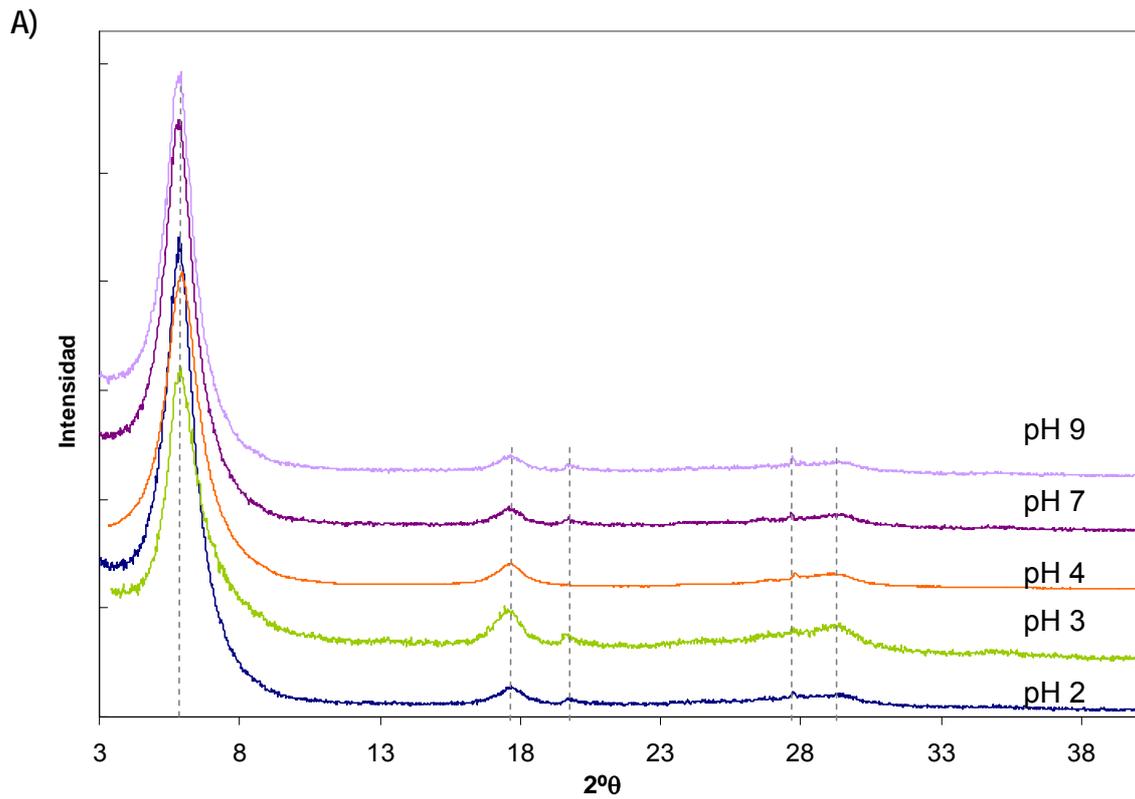


Figura 4.6. Difractogramas de rayos X de los agregados orientados secados al aire (a) y saturados en etileno glicol (b) de las muestras estabilizadas a distintos pHs

Las muestras se analizaron de nuevo mediante espectroscopia infrarroja (Figura 4.7) no observándose cambios en las posiciones de las bandas principales. Al igual que en DRX, los espectros de infrarrojos de un interestratificado I/S pueden ser tratados como la “suma” de los espectros individuales de una montmorillonita y una illita (Russell y Fraser, 1994), de forma que cuanto mayor sea el % de láminas no hinchables en el interestratificado mejor se distinguirán los picos de la illita en el espectro. En este caso los picos que nos indican la presencia de illita son dos picos a 3625 y a 3622 cm^{-1} (en el espectro no se pueden distinguir puesto que la resolución es de 4cm^{-1}) de la esmectita y un pequeño doblete a 825 y 750 cm^{-1} . En este caso no se aprecia ninguno de los dos pero aparecen dos pequeños picos a 695 y 756 cm^{-1} que corresponden a la illita.

La única diferencia respecto al espectro de la esmectita de partida (Figura 4.4) son dos pequeños picos que aparecen a 1383 y 1304 cm^{-1} , este último sólo para las muestras estabilizadas a pH (MIRAR) y que corresponden a las vibraciones de los iones del electrolito de fondo (NO_3^-) y a CO_3^{2-} y HCO_3^- (las bandas de carbonatación aparecen en las zonas 1320-1530 y también de 800-900 cm^{-1} ; Garsden, 1975)

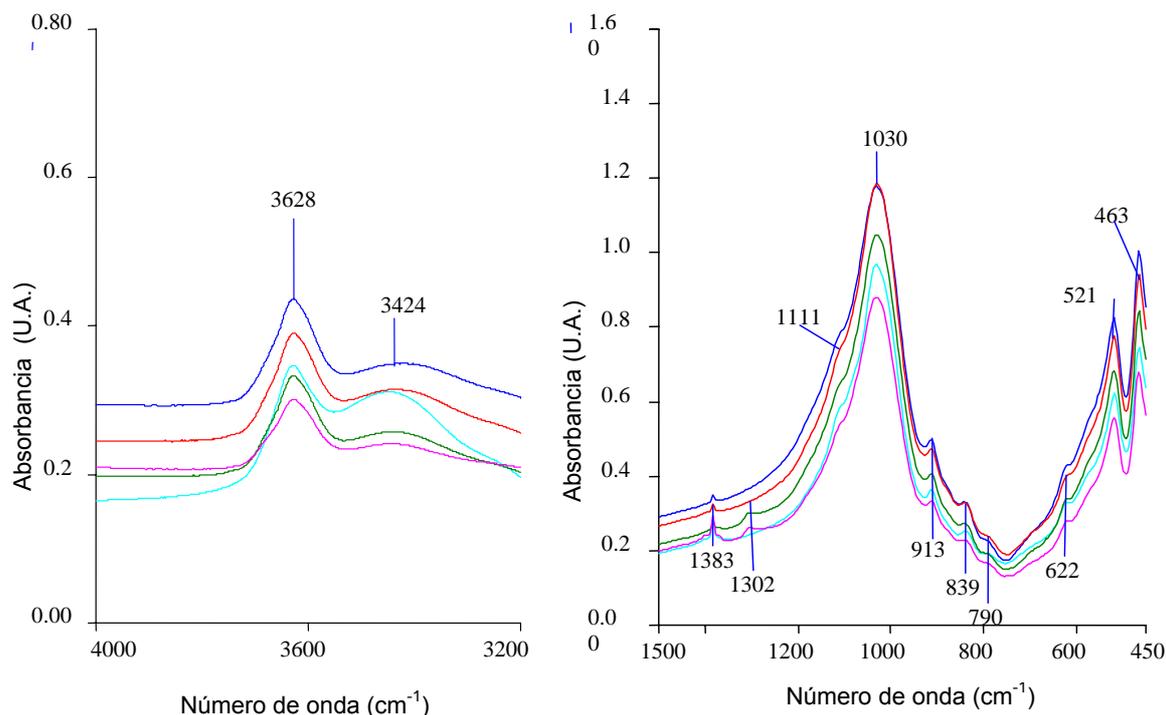


Figura 4.7. Espectros FTIR en la región del infrarrojo medio para las muestras preestabilizadas.

Se midió de nuevo el área BET de las muestras pre-acondicionadas (tabla 4.6) en las que se puede observar que para los pH 3 y 4 los valores están dentro del rango de error (10%) del valor calculado para la muestra Inicial. En cambio para el tratamiento

más agresivo, a pH 2 se observa un ligero aumento del área superficial. A pH neutro y básico la tendencia es contraria respectivamente respecto a la muestra inicial, $111 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (esta tendencia también fue observada por Cama, 1998) y puede ser debida al tratamiento de acondicionado y/o también debido a la molienda de la muestra después del secado al finalizar el tratamiento.

Tabla 4.6. Valores de área superficial BET obtenidas para las muestras preacondicionadas y para la muestra sin tratar.

	original	pH 2	pH 3	pH 4	pH 7	pH 9
Área BET	$111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

4.2. Experimentos de disolución

Existen dos tipos de sistemas en los cuales se pueden realizar experimentos de disolución/precipitación: sistemas abiertos y cerrados.

a) **Sistema cerrado.** Consiste en poner en contacto cierta masa de mineral con un volumen de solución y dejarla reaccionar hasta que la solución evolucione alcanzando un estado de equilibrio con el sólido. En ese tipo de sistemas se emplean reactores tipo batch.

b) **Sistema abierto.** En este caso se hace pasar una solución a través de una cierta cantidad de sólido. Esto permite controlar los diferentes parámetros de la solución, como son concentración de cationes, pH, fuerza iónica, y controlar el estado de saturación de la solución. En este estudio se emplean celdas de flujo continuo.

Los resultados obtenidos para cada tipo de experimentos son limitados y diferentes, es por ello que también resultan complementarios a la hora de estudiar la cinética de disolución. Los experimentos de tipo batch son adecuados para el estudio de reacciones lentas debido a que los productos se acumulan en la solución. En este tipo de reactores, con una buena agitación, se minimiza la agregación borde-cara de partículas de arcilla, favorecida especialmente en medio ácido. Además los reactores tipo batch permiten la monitorización de las interacciones solución-superficie (e.g. Readsorción de los productos de reacción). Este tipo de experimentos se utiliza para obtener las constantes de equilibrio, productos de solubilidad e incluso calcular velocidades de disolución en condiciones cercanas a la saturación.

La principal ventaja de los experimentos de flujo es que la composición química de las soluciones en condiciones de estado estacionario permanece constante facilitando la medida de velocidad. Además gracias a la continua renovación de la solución en el interior de la celda se evita alcanzar condiciones de saturación (muy propicias a alto pH). Este tipo de experimentos se utiliza para obtener velocidades de disolución en condiciones controladas, puesto que ΔG_r permanece constante en condiciones de estado estacionario.

De esta forma los resultados obtenidos para ambos tipos de experimentos nos ayudarán a formular una ley de velocidad empírica para la disolución de esmectita, teniendo en cuenta la dependencia del sistema con parámetros como el pH, la temperatura y la fuerza iónica.

4.2.1. Experimentos en reactores tipo batch

Se han llevado a cabo dos series de experimentos en reactores tipo batch, utilizando una relación sólido/líquido de 0.1 (serie A) y 2 gL⁻¹(serie B) para evaluar la velocidad de disolución bajo diferentes condiciones de saturación del sistema.

Serie A: Se prepararon suspensiones de 0.1 g de esmectita potásica en frascos de PFA de 1000 mL de capacidad, utilizando soluciones tampón de distinta composición (Tabla 5a) de pH entre 1 y 13.5, con una fuerza iónica de 0.05 M KNO₃, excepto en los experimentos a pH > 11 en los que no se añadió electrolito para fijar la fuerza iónica. La duración de estos experimentos fue de 154 días.

Serie B. Se prepararon suspensiones de 0.5 g de esmectita potásica en frascos de PFA de 250 mL de capacidad, utilizando soluciones tampón de distinta composición (Tabla 5b) de pH entre 1 y 13.5, y fuerza iónica 0.1 M KNO₃, excepto en los experimentos a pH > 11, al igual que en la serie A. Además en este caso se realizaron dos repeticiones de cada experimento, una con una duración de 12 y otra de 55 días, para comprobar el efecto del tiempo. La temperatura se mantuvo constante, equilibrando con la temperatura ambiente mediante un baño de agua a 22° ± 2°C.

Los reactores fueron agitados diariamente. Se extrajeron periódicamente alícuotas de 20 mL, a intervalos diferentes según la serie. Durante la extracción los reactores permanecieron en agitación para mantener constante la relación sólido/solución, tanto en la alícuota como en la solución remanente.

Posteriormente las soluciones fueron centrifugadas a 5000 rpm dejando secar el sólido a 40 °C en una estufa y filtrando la solución sobrenadante a través de un filtro de membrana de Durapore de 0.1 μm. El pH de la solución sobrenadante se midió inmediatamente después de filtrar. Seguidamente, en los casos en que era necesario, se acidificó la solución con ácido nítrico hasta pH≈3 para su conservación.

Tanto sólidos como soluciones se almacenaron en viales de polietileno para su posterior análisis.

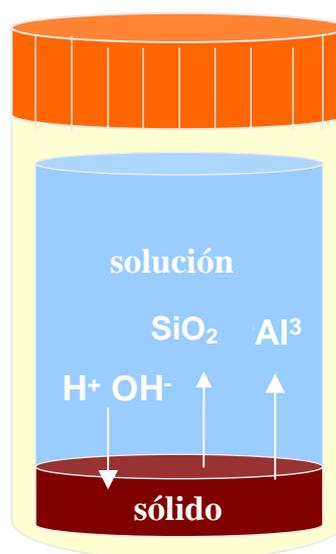


Figura 4.8. Reactores tipo batch

Tabla 4.7. Composición química de los tampones usados en los experimentos tipo batch. Serie A: 0.1 gL⁻¹ y Serie B: 2 gL⁻¹

Serie	Initial pH	KNO3 mol L ⁻¹	HCl mol L ⁻¹	CH ₃ COOH mol L ⁻¹	KCH ₃ COO mol L ⁻¹	KHCO ₃ mol L ⁻¹	K ₂ CO ₃ mol L ⁻¹	KOH mol L ⁻¹
A-R01	1.11	0.05	0.1					
A-R02	1.92	0.05	0.01					
A-R03	3.02	0.05	0.001					
A-R04	3.85	0.05		0.01	0.0015			
A-R05	4.98	0.05		0.0013	0.0005			
A-R06	10.34	0.05		0.004	0.006			
A-R07	8.44	0.05				0.0021		
A-R08	11.59							0.005
A-R09	12.46							0.05
A-R10	13.44							0.5
B-R01	1.04	0.1	0.1					
B-R02	2.05	0.1	0.01					
B-R03	3.05	0.1	0.001					
B-R03'	4.01	0.1		0.01	0.0015			
B-R04	5.04	0.1		0.0013	0.0005			
B-R05	5.99	0.1		0.01	0.0005			
B-R09	9.09	0.1				0.0021		
B-R10	10.33	0.1				0.004	0.0061	
B-R11	11.14							0.005
B-R12	12.77							0.05
B-R13	13.68							0.5

4.2.2. Experimentos en reactores de flujo continuo

El dispositivo experimental se llevo a cabo utilizando celdas de flujo, especialmente diseñadas y construidas para este propósito. El modelo es parecido al usado por otros autores (Ganor et al., 1995; Nagy et. al., 1995; Cama et al., 1998). Están construidas en metacrilato, tienen un volumen aproximado de 46 mL y constan de las siguientes partes (figura 2.9):

- 1.- Zona inferior o cámara de mezcla: la solución de entrada es impulsada hacia esta zona en la que se coloca un agitador magnético para homogenizar la mezcla.
- 2.- Zona de reacción: En esta zona se coloca el sólido sobre 2 filtros de membrana (uno de nylon de 5 µm, que aporta sujeción mecánica, y otro de 1.2 µm de Durapore, para evitar el paso de partículas sólidas a la cámara de mezcla. A la salida de la

cámara se coloca un filtro de 0.45 μm Durapore para evitar la pérdida de partículas sólidas al exterior.

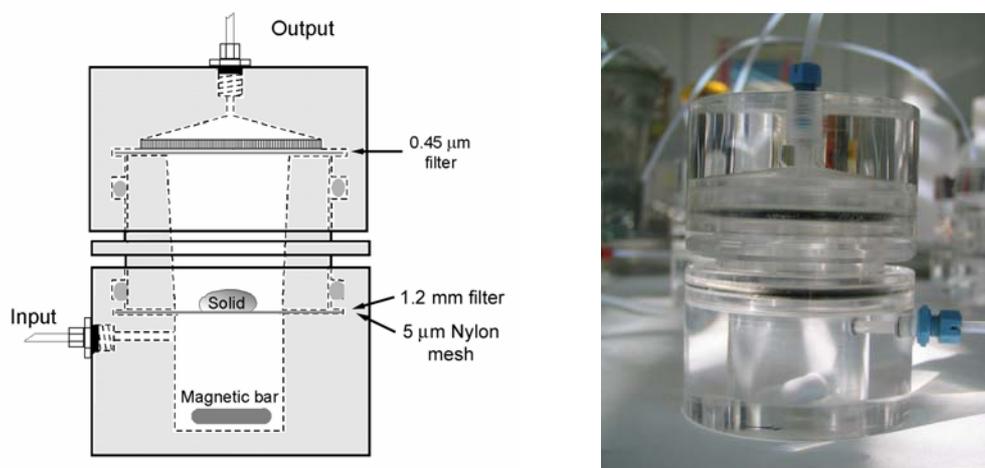


Figura 4.9. Celda de flujo utilizada en este estudio.

Para evaluar el efecto de la temperatura se ha trabajado con celdas inmersas en 3 baños termostatzados a 25, 50 y 70°C (Figura 2.10).

La composición de las soluciones de entrada, tamponadas en el rango de pH 1 a 13.5, se indica en la tabla 4.8. Dichas soluciones no contienen Si, Al o cualquier otro catión estructural de la esmectita. La fuerza iónica se fija a 0.01 M mediante KNO_3 . La cantidad de sólido por celda ha sido de 0.09 a 0.27 g. A las soluciones de entrada pH >11.5 se les pasó una corriente de nitrógeno para evitar la carbonatación y estabilizar así el pH.

En la figura 4.13 se puede observar un esquema del diseño experimental. Las soluciones se inyectan mediante una bomba peristáltica a una velocidad de flujo que varía entre 0.02 y 0.333 mLmin^{-1} . El flujo se ajustó en función a la velocidad de disolución que depende del pH y la temperatura a la que se realizan los experimentos. El muestreo se realizó de forma periódica, generalmente cada 24 horas y hasta cada hora en casos de pH extremo y alta temperatura. Las soluciones se recogen en viales descontaminados previamente, determinando el flujo de solución recogido por pesada. Los tiempos de reacción se prolongaron desde 12 horas hasta 110 días, dependiendo en cada caso de la velocidad de disolución, que a su vez depende de las condiciones de pH y temperatura, hasta alcanzar el estado estacionario en cada caso. El tiempo de duración fue menor en los experimentos realizados con velocidades de flujo más altas. Como condición de estado estacionario se escogió una concentración constante de silicio, asumiendo una dispersión de los valores inferior al 6%.

Una vez medido el pH de las soluciones se acidificaron hasta pH 3 y se almacenaron hasta su posterior análisis de los elementos Si, Al, Fe y Mg.

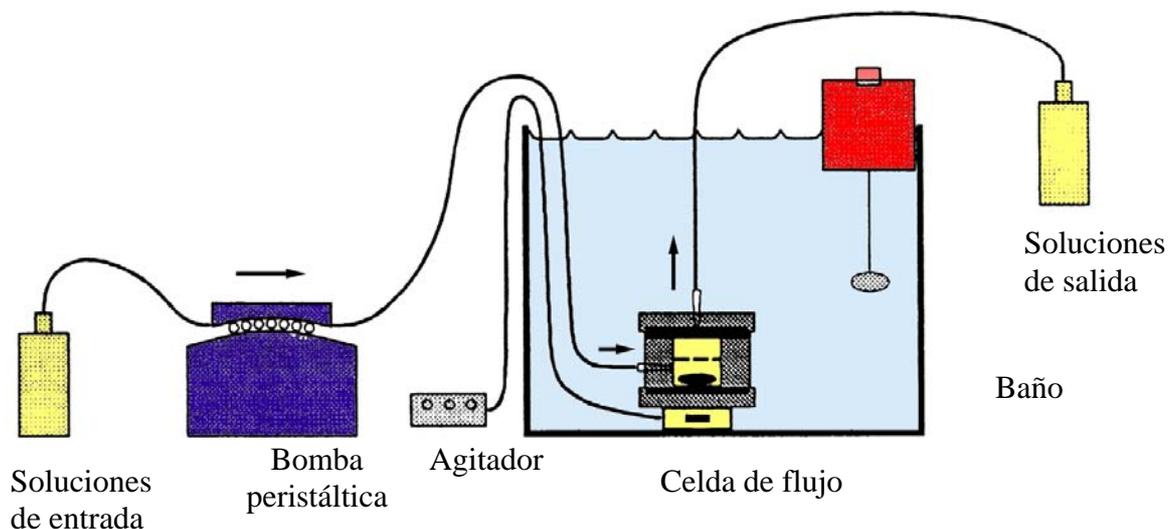


Figura 4.10. Esquema del montaje realizado para los experimentos en celdas de flujo.

Una vez terminados los experimentos, las celdas se desmontaron, recuperando los sólidos correspondientes, que se lavaron varias veces con agua Milli-Q y se secaron en una estufa a 40 °C, para su posterior análisis.



Figura 4.11. Fotografía del montaje experimental de las celdas de flujo en el interior de los baños termostatzados.

Tabla 4.8. Composición de las soluciones iniciales usadas como tampones en los experimentos de disolución de esmectita realizados en celdas de flujo a 25, 50 y 70°C.

Serie	pH Inicial	KNO ₃ mol L ⁻¹	HNO ₃ mol L ⁻¹	CH ₃ COOH mol L ⁻¹	KCH ₃ COO mol L ⁻¹	KHCO ₃ mol L ⁻¹	K ₂ CO ₃ mol L ⁻¹	KOH mol L ⁻¹
Sm-25-1e	1.31	0.01	0.1	-	-	-	-	-
Sm-25-2e	2.23	0.01	0.01	-	-	-	-	-
Sm-25-3e	3.32	0.01	0.001	-	-	-	-	-
Sm-25-4b-I	3.97	0.01	-	0.001	-	-	-	-
Sm-25-4b-II	3.97	0.01	-	0.001	-	-	-	-
Sm-25-4e	3.98	0.01	-	0.001	-	-	-	-
Sm-25-4Na	4.00	0.01	-	0.001*	-	-	-	-
Sm-25-5c2	5.15	0.05	-	0.00043	0.0018	-	-	-
Sm-25-5b	5.00	0.05	-	0.00043	0.0018	-	-	-
Sm-25-9b	9.24	0.05	-	-	-	0.0015	0.00042	-
Sm-25-10	10.15	0.01	-	-	-	0.0005	0.0015	-
Sm-25-11.5	11.77	-	-	-	-	-	-	0.005
Sm-25-12.5	12.47	-	-	-	-	-	-	0.05
Sm-25-13.5	13.50	-	-	-	-	-	-	0.5
Sm-25-13.5b	13.50	-	-	-	-	-	-	0.5
Sm-25-13.5c	13.50	-	-	-	-	-	-	0.5
Sm-50-1E	1.19	0.01	0.1	-	-	-	-	-
Sm-50-2E	2.12	0.01	0.01	-	-	-	-	-
Sm-50-3E	3.13	0.01	0.001	-	-	-	-	-
Sm-50-4	4.45	0.01	-	0.001	-	-	-	-
Sm-50-5b	5.16	0.01	-	0.00043	0.0018	-	-	-
Sm-50-9b	8.96	0.01	-	-	-	0.0015	0.00042	-
Sm-50-10b	8.00**	0.01	-	-	-	-	-	-
Sm-50-10c	10.03	0.01	-	-	-	0.0015	0.00042	-
Sm-50-11.5	11.50	0.01	-	-	-	0.0005	0.0015	-
Sm-50-11b	11.55	-	-	-	-	-	-	0.005
Sm-50-12.5	12.29	-	-	-	-	-	-	0.05
Sm-50-13.5	13.32	-	-	-	-	-	-	0.5
Sm-70-1c	1.19	0.01	0.1	-	-	-	-	-
Sm-70-2b	2.17	0.01	0.01	-	-	-	-	-
Sm-70-3E	3.13	0.01	0.001	-	-	-	-	-
Sm_70_4	3.98	0.01	0.0001	-	-	-	-	-
Sm-70-5	5.49	0.01	-	0.00043	0.0018	-	-	-
Sm-70-9	9.26	0.01	-	-	-	0.0015	0.00042	-
Sm-70-10	10.05	0.01	-	-	-	0.0005	0.0015	-
Sm-70-11.5b***								0.005
Sm-70_12.5b								0.05
Sm-70-13.b								0.5

*NaNO₃ En esta solución tanto la esmectita como los reactivos empleados son sódicos e lugar de potásicos.

** procede de otra celda a la que se cambio el pH. *** 0.0025M K₂B₄O₇×4H₂O

4.3. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS SOLUCIONES.

En las soluciones antes y después de reaccionar con la esmectita se midió el pH a temperatura ambiente y se analizaron Si, Al, Mg y Fe.

4.3.1 Medida del pH

El pH de las soluciones se midió mediante un pH-metro CRISON micropH 2000, utilizando un electrodo de membrana deshidratada Crison pH 52-03 estándar, para las medidas de pH entre 0-11.5 y utilizando un electrodo Crison 52-22 para medida de pH alcalino, para los valores superiores a 12. Las medidas se calibraron con soluciones patrón de pH 4 y 7 para soluciones ácidas y de pH 7 y 9.2 para alcalinas.

4.3.2 Análisis de silicio por espectrofotometría UV/Vis.

La concentración de silicio se midió por espectrofotometría de absorción molecular UV/Vis, (ver anexo I) utilizando el método del molibdato amónico (Koroleff, 1976). Este método colorimétrico se basa en la capacidad del molibdato amónico para formar junto con la sílice un complejo amarillo, en medio ácido, que se torna azul al reducirlo. El límite de detección es de 0.017 ppm y el error asociado a las medidas es de un 5%. El máximo de absorción se mide a 825 nm en un espectrofotómetro UV/Visible Perkin Elmer Lambda 25.

4.3.3 Análisis de aluminio por espectrofluorimetría

La concentración de aluminio en las soluciones se determinó por espectrofluorimetría (ver anexo I), mediante complejación con lumogallion (Howard et al., 1986). La fluorimetría esta basada en el fenómeno de la fluorescencia, que consiste en excitar el complejo fluorescente una luz monocromática de longitud de onda λ_{ex} . El complejo excitado se relaja emitiendo un fotón de longitud de onda λ_{em} superior a la de excitación. Midiendo la intensidad de la emisión fluorescente y construyendo una curva de calibrado que relacione intensidad de fluorescencia con concentración de aluminio de soluciones patrón se puede determinar la concentración de analito de las muestras.

La intensidad de fluorescencia de patrones y muestras se midió con un fluorímetro PTI Timemaster, usando una longitud de onda de excitación de 471 nm y de emisión a 555 nm y se obtuvo la concentración de las muestras a partir de la recta de calibrado de los patrones.

El límite de detección del método es de 0.2 ppb con un error de medida del 5%.

4.3.4. Análisis de aluminio, magnesio, hierro y potasio mediante ICP-MS.

Las concentraciones de Al, Mg, Fe y K se midieron mediante ICP-MS en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Almería utilizando un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma, Hewlett Packard 4500 Series.

A pesar de la aparente complejidad de la instrumentación empleada, el principio básico de funcionamiento del ICP-MS es relativamente sencillo: La solución, en forma de un fino aerosol líquido, se introduce a través del canal central del plasma, (en nuestro caso de argón a una temperatura de 6000-8000 K, donde inmediatamente es desolvatada, vaporizada, atomizada e ionizada. Los iones formados son extraídos del canal central del plasma a presión atmosférica a través de una interfase de extracción a presión reducida formando un chorro gaseoso supersónico y son introducidos en el espectrómetro de masas a alto vacío, donde son detectados por un multiplicador de electrones a sus respectivos valores de razón m/Z.

Cuando una muestra contiene una alta concentración de matriz, puede observarse una supresión o un aumento de la señal debido al efecto de la matriz. También puede producirse un taponamiento del nebulizador o de la interfase. En general, la concentración máxima de sales en la matriz no debe superar las 1000 ppm.

Los límites de detección son de 0.3 ppb para magnesio y aluminio, 0.5 ppb para potasio, 3 ppb para hierro, y 1.7 ppb para silicio con un error asociado del 5 % en todos los casos.

Tabla 4.9. Resumen de los métodos y condiciones de medida utilizados para cada elemento.

Elemento analizado	Método de análisis	Límite de detección	Error asociado
Potasio	ICP-MS	0.5 ppb	5 %
Silicio	Espectrofotometría UV-Vis. Método molibdato amónico	1.7 ppb	5 %
Aluminio	ICP-MS	0.3 ppb	5 %
	Fluorimetría	0.2 ppb	5 %
Magnesio	ICP-MS	0.3 ppb	5 %
Hierro	ICP-MS	3 ppb	5 %

Las medidas de concentración de aluminio, realizadas para los experimentos en celdas de flujo en la zona de estado estacionario, se realizaron como contraste de calidad de los datos obtenidos por fluorimetría, descartando así la posibilidad de complejación con ligandos orgánicos. Los valores obtenidos en el ICP coinciden con los obtenidos por fluorimetría.

Las medidas de potasio se realizaron para la obtención de la constante de intercambio $K_{H/K}$ descrita en el apartado 4.4.2.

4.4. Reacciones de intercambio iónico en la interfase Sm/solución

4.4.1. Valoraciones potenciométricas ácido/base

Se llevaron a cabo valoraciones potenciométricas de suspensiones de esmectita potásica en un amplio rango de pH, similar al utilizado en los experimentos de disolución (1-13.5) para medir la adsorción/desorción de protones en función del pH, la fuerza iónica (0.1, 0.01 y 0.001 M KNO_3) y la temperatura (25, 50 y 70 °C).

Los experimentos se llevaron a cabo mediante un valorador automático METTLER DL 12. El sistema consiste en un pH-metro con dos buretas acopladas, una para la solución ácida y otra para la solución básica, y un sistema de inyección automática que pueden hacer adiciones de hasta 10 μ L con la bureta automática. El sistema se esquematiza en la Figura 2.12.

La suspensión de esmectita se coloca en una duquesa de plástico que encaja con un tapón a rosca de forma que el sistema queda aislado del exterior. En el tapón hay 4 aberturas, una para introducir un termómetro y controlar la temperatura, otra para la adición de la solución de ácido o base, otra para introducir el electrodo de pH y una última para introducir una corriente de N_2 y eliminar el CO_2 atmosférico.

Se prepararon suspensiones de esmectita potásica utilizando una relación sólido/líquido de 20 gL^{-1} . Para valorar la suspensión se utilizaron soluciones contrastadas de HCl 0.1 M y KOH 0.1 M en agua Milli-Q. El electrodo de pH se calibra a las temperaturas de interés utilizando tampones comerciales de pH 4 y 7 en el rango ácido, y pH 7 y 10 en el rango básico. Una vez preparada la suspensión y una vez que la medida de pH se estabiliza se comienza la valoración. Normalmente se esperan de 1 a 5 minutos entre cada adición de ácido/base hasta que el pH se estabiliza nuevamente. Se considera que el pH permanece estable cuando cambia menos de ~ 0.01 unidades por minuto. Cada rama de la valoración tarda en ser realizada de 30 a 90 minutos. Asimismo, se realizaron valoraciones de soluciones sin esmectita, sólo

con soluciones de KNO_3 0.1, 0.01 y 0.001 M para utilizarlas como referencia. Las valoraciones a 50 y 70 °C se llevaron a cabo con un baño de agua a temperatura constante en el cual se sumerge la duquesa que contiene la suspensión de esmectita. La temperatura se controló con un termómetro de mercurio estándar, con un error de 0.2 °C.

Para controlar el efecto de la disolución de esmectita en el balance de protones se realizaron extracciones de 3 mL de suspensión con una jeringa a pH 1, 2, 3, 10, 11, 12 y 13 durante las valoraciones. Las soluciones se filtraron con un filtro de 0.2 μm y se analizaron mediante ICP-MS, para determinar la concentración de Si, Al y Mg liberadas a la solución.

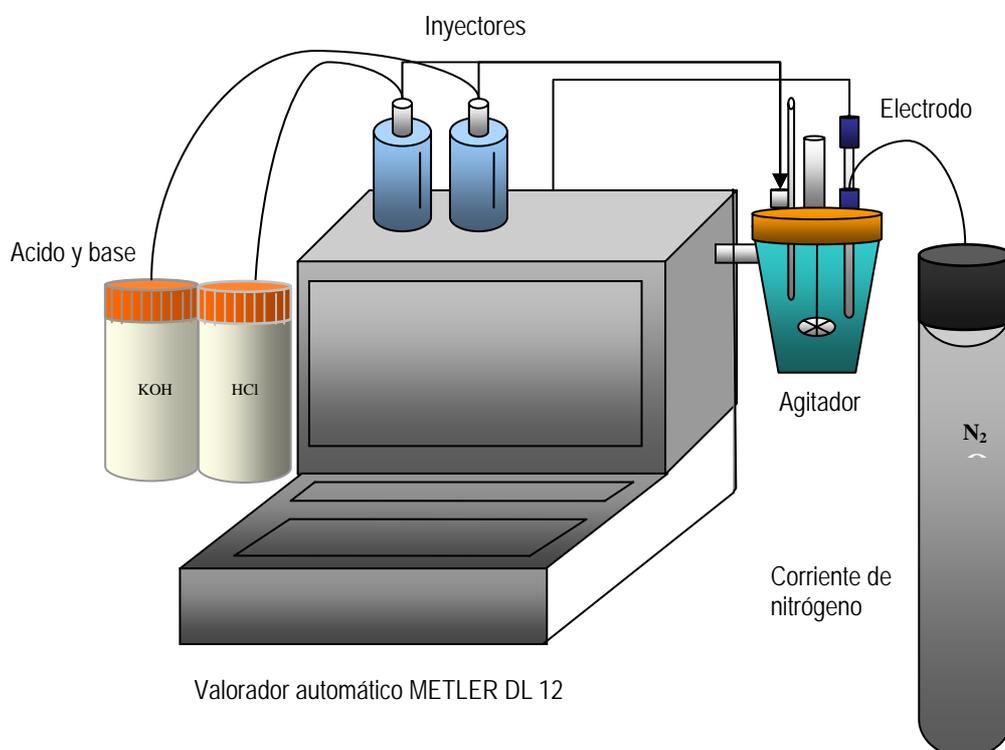


Figura 4.12. Esquema del diseño experimental utilizado para las valoraciones superficiales.

4.4.2. Reacción de intercambio K/H en la interlámina.

Una serie de experimentos paralelos se llevó a cabo para determinar la constante de equilibrio de la reacción de intercambio que tiene lugar en la interlámina:



Para ello se preparó una suspensión de 20 gL^{-1} de esmectita K en una solución 0.001 M de KNO_3 . En estas condiciones el equilibrio estará totalmente desplazado hacia la izquierda.

Una vez estabilizado el pH de la suspensión se fueron añadiendo cantidades crecientes de una solución 0.01 M de HCl . Después de cada adición se esperó del orden de 1 a 5 minutos hasta que el pH se estabilizó y se tomó un mililitro de suspensión con una jeringa, se filtró con un filtro de $0.2 \mu\text{m}$, para medir la concentración de potasio por ICP-MS.

De esta forma se asume que la reacción de intercambio iónico es muy rápida y que el tiempo de espera es suficiente para que se alcance el equilibrio.

4.4.3. Reacción de intercambio Mg/H en la interlámina.

Otra reacción que puede afectar al balance de protones en la superficie mineral es la reacción de intercambio de magnesio. Tendiendo en cuenta las dos reacciones que pueden tener lugar en se pueden calcular las constantes de equilibrio correspondientes:



Para ello se valoró 1 g de esmectita en 50 mL de KNO_3 0.001 M con una solución 0.1 M de MgSO_4 . Después de cada adición y medida de pH, se tomaron 2 mL de solución que se filtraron para analizar la concentración de Mg^{2+} por ICP-MS. La adsorción se cuantificó comparando la cantidad de Mg^{2+} disuelto respecto a la cantidad añadida. Todos los valores calculados están basados en la composición inicial del sistema y en las adiciones de reactivos.

CAPÍTULO 5:

Determinación de parámetros cinéticos y
termodinámicos

CAPÍTULO 5: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS.

5.1. Calculo de la Velocidad de disolución.

5.1.1. Celdas de flujo

Una reacción de disolución es simplemente la transferencia de materia entre una fase sólida y una líquida a través de la interfase existente entre ambas. Se puede considerar que un proceso de disolución transcurre a través de una serie de reacciones elementales a través de las cuales se van liberando unidades estructurales. La velocidad global viene dada por la velocidad de la etapa limitante, que es la más lenta de todas.

Desde el punto de vista de la Teoría del Estado de Transición (Eyring, 1935; Wynne-Jones y Eyring, 1935) la etapa limitante envuelve la formación del “complejo activado”, cuya naturaleza está próxima tanto a los reactivos como a los productos (Lasaga, 1981b; Aagaard y Helgeson, 1982; Murphy y Helgeson, 1987).

Lasaga (1996) propuso una ley general de velocidad neta para las reacciones superficiales heterogéneas de minerales, que trata de englobar los múltiples parámetros del sólido y la solución de los que depende la velocidad de disolución mineral y viene descrita por la ecuación:

$$Rate(mol\ m^{-2}\ s^{-1}) = k_0 A_{min} e^{-E_{act}/RT} a_{H^+}^{n_{H^+}} g(I) \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r) \quad [5.1]$$

donde k_0 es una constante, A_{min} es el área superficial reactiva del mineral, E_{act} es la energía de activación aparente de la reacción compleja, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, el término $a_{H^+}^{n_{H^+}}$ indica la dependencia con el pH, $g(I)$ indica la dependencia con la fuerza iónica y el productorio $\prod_i a_i^{n_i}$ indica el efecto como catalizador o inhibidor de las distintas especies iónicas presentes en la solución, y por último el término $f(\Delta G_r)$ indica la variación de la velocidad respecto al grado de saturación de la solución. La función $f(\Delta G_r)$ es difícil de predecir a priori, para reacciones complejas, sólo cuando ΔG_r es cero se garantiza que la cinética es totalmente compatible con la termodinámica. La forma de la función $f(\Delta G_r)$ depende

del mecanismo de la reacción de disolución y se puede obtener cuando el mecanismo global consiste en una reacción sencilla, tal y como predice la teoría del estado de transición (TST) y se puede expresar mediante la ecuación (Aagaar y Helgeson, 1981):

$$f(\Delta G_r) = - \left[1 - e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}} \right] \quad [5.2]$$

donde, según la definición de energía libre de la reacción:

$$\Delta G_r = 2.303 \cdot RT \cdot \log \left(\frac{IAP}{K_{eq}} \right) \quad [5.3]$$

en la que R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, IAP el producto de actividad iónica y K_{eq} la constante de equilibrio para la reacción de disolución.

Cuando las condiciones de trabajo son tales que las soluciones están subsaturadas respecto al mineral el producto de actividad iónica se hace mucho menor que el valor de la constante de equilibrio, haciendo que $f(\Delta G_r)$ sea constante y la ecuación general de velocidad (Ec. 3.1) se hace independiente del grado de saturación de la solución. Trabajando en estas condiciones, denominadas lejos del equilibrio, aseguramos que la dependencia de la ecuación de velocidad con $f(\Delta G_r)$ es constante y no existen reacciones de precipitación (reversibilidad de la reacción de disolución). Esta zona se denomina "plateau de disolución" y se muestra en la figura 5.1.

En general, al diseñar un experimento de disolución se trata de fijar el mayor número posible de parámetros para simplificar la ley de velocidad. En el caso de este estudio, se ha obtenido la velocidad de disolución en función de la actividad de protones, en condiciones lejos del equilibrio, con lo que la ecuación 3.1 se reduce a:

$$Rate(molm^{-2}s^{-1}) = k_o \cdot a_{H^+}^{nH^+} \quad [5.4]$$

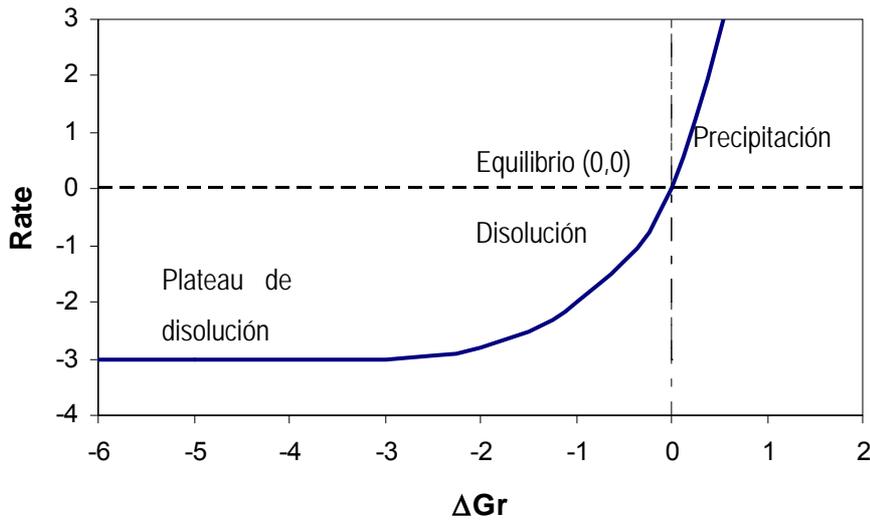


Figura 5.1. Variación de la ecuación X con ΔG_r . Por convenio la velocidad de disolución es negativa y la de precipitación positiva.

En un experimento de flujo continuo la velocidad de disolución de un elemento j , $R_{dis,j}$, medida en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, se puede obtener a partir del balance de masa, que viene dado por la expresión siguiente:

$$v_j \cdot R_{dis,j} = -\frac{dc_{j,out}}{dt} \cdot \frac{V}{A} - \frac{q}{A} [c_{j,out} - c_{j,inp}] \quad [3.5]$$

donde v_j es el coeficiente estequiométrico del elemento j , q el flujo de solución ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), A el área superficial total del sólido en el reactor (m^2), V es el volumen de la celda (m^3), y $c_{j,out}$ y $c_{j,inp}$ son las concentraciones del componente j en las soluciones de salida y entrada respectivamente (mol m^{-3}). Por convenio se utiliza el signo negativo para reacciones de disolución y el positivo para reacciones de precipitación.

El paso de solución a través de la esmectita produce la disolución de la misma. Esta reacción tiende a alcanzar el estado estacionario con el tiempo. En dichas condiciones la disolución se produce a velocidad constante e independiente del tiempo, de forma que el término $\frac{dc_{j,out}}{dt}$ se anula y la ecuación se simplifica de la siguiente forma:

$$R_{dis,j} = -\frac{1}{v_j} \frac{q}{A} [c_{j,out} - c_{j,inp}] \quad [5.6]$$

En todos nuestros experimentos las soluciones de entrada no contienen ni aluminio ni silicio, de forma que $c_{j,inp}$ es cero en todos los casos. De esta forma, a partir de las

medidas de concentración de los elementos estructurales como aluminio y silicio en estado estacionario obtendremos los valores de velocidad de disolución.

Comparando los valores de R_{diss} para los dos elementos conoceremos si la disolución es estequiométrica cumpliéndose la ley:

$$R_{dis} = \frac{1}{v_{Al}} R_{dis,Al} = \frac{1}{v_{Si}} R_{diss,Si} \quad [5.7]$$

Cantidad de masa disuelta

Según tienen lugar los experimentos de disolución se va a ir perdiendo masa de sólido, que en el caso de las condiciones de pH más agresivas puede llegar a ser de hasta el 9 % (pH 13.5) por lo que habrá que introducir un término en la ecuación de velocidad que corrija esta pérdida de masa. La expresión sería:

$$m_f = m_0 - \sum_i \left[\frac{P_M}{v_j} \cdot (c_{j,out,i} - c_{j,inp,i}) \cdot V_{out} \right] \quad [5.8]$$

donde m_f es la masa final, m_0 la masa inicial, P_M el peso molecular de la esmectita, v_j el coeficiente estequiométrico del elemento j , $(c_{j,out} - c_{j,inp})$ la diferencia de concentración, y V_{out} el volumen de muestra recogido. El segundo término de la ecuación nos indica la masa disuelta en cada paso de la disolución, lo que nos permite un control del desarrollo de la misma.

Las concentraciones obtenidas se han ido corrigiendo aplicando el siguiente factor de disolución:

$$f_{disolución} = \frac{m_o}{m_t} \quad [5.9]$$

Propagación de errores

Los errores se calcularon utilizando el método de propagación de errores Gaussiano (Barrante, 1974). El error de una variable P viene dado por:

$$\Delta P = \left[\sum_i \left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (\Delta x_i^2) \right]^{1/2} \quad [5.10]$$

donde ΔP es la incertidumbre del parámetro calculado P y Δx_i es la precisión definida como coeficiente de variación de la medida de la cantidad x_i . Desarrollando esta

fórmula para la ecuación de velocidad en las celdas de flujo (Ec. 3.6) y derivando R_{dis} respecto de A , q y c obtenemos:

$$\frac{\partial R_{diss}}{\partial A} = \frac{q(c_{out} - c_{inp})}{v_j \cdot A^2} \quad \frac{\partial R_{diss}}{\partial q} = \frac{(c_{out} - c_{inp})}{v_j \cdot A} \quad \frac{\partial R_{diss}}{\partial c} = \frac{q}{v_j \cdot A}$$

y como expresión final quedaría:

$$\Delta R_{diss}^2 = \left(\frac{(c_{j,out} - c_{j,in})}{A \cdot v_j} \right)^2 \cdot \Delta q^2 + \left(\frac{q \cdot (c_{j,out} - c_{j,in})}{A^2 \cdot v_j} \right)^2 \cdot \Delta A^2 + \left(\frac{q}{A \cdot v_j} \right)^2 \cdot (\Delta c_{j,out} - \Delta c_{j,in})^2$$

[5.11]

5.1.2. Reactores tipo batch

En este tipo de experimentos, los distintos elementos que constituyen la esmectita se liberan continuamente a la solución, cuya composición evoluciona continuamente con el tiempo. La velocidad de liberación de un elemento a la solución, parte de un valor inicial y disminuye después hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. Posteriormente, al saturarse la solución, la velocidad de liberación del elemento decrece, tendiendo a cero en el equilibrio. La velocidad de disolución viene dada por la ecuación general:

$$R_{dis,j} v_j (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}) = \frac{-dc_j}{dt} \cdot \frac{V}{A} \quad [5.12]$$

donde $R_{dis,j}$ es la velocidad de disolución correspondiente el elemento j , medido en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, v_j el coeficiente estequiométrico del elemento j , V el volumen inicial de solución en el reactor, A el área superficial total del sólido en el reactor, c_j es la concentración del elemento j , y t el tiempo. Existe una zona lineal en la gráfica de concentración frente a tiempo, donde midiendo la pendiente podemos obtener el valor de velocidad.

El cambio de concentración de la solución provoca una evolución continua del estado de saturación, que idealmente tiende al equilibrio. La velocidad de disolución estimada va a depender de las condiciones de saturación en cada extracción. Sólo aquellas velocidades determinadas en condiciones lejos del equilibrio serán comparables con los valores obtenidos para las celdas de flujo.

Cantidad de masa disuelta

Al igual que en las celdas de flujo, según tienen lugar los experimentos de disolución se va a ir perdiendo parte del sólido, por lo que habrá que introducir un término en la ecuación de velocidad que corrija esta pérdida de masa. La expresión sería:

$$m_f = m_0 - \frac{c_t \cdot V_{out}}{P_M \cdot v_j} \quad [5.13]$$

donde m_f es la masa final, m_0 la masa inicial, c_t la concentración en cada instante de tiempo t , V_{out} el volumen de muestra extraído, P_M el peso molecular de la esmectita y v_j el coeficiente estequiométrico. El segundo término de la ecuación nos indica la masa instantánea disuelta en cada paso de la disolución lo que nos permite un control del desarrollo de la misma.

Propagación de errores

Al igual que para las celdas de flujo el error asociado a las medidas de velocidad se obtuvo aplicando la expresión de la propagación de errores (Ec. 3.10) a la ecuación de

velocidad (Ec. 3.12). Derivando respecto a las diferentes variables; A , V y $\frac{dc_i}{dt}$;

$$\frac{\partial R}{\partial A} = \frac{dc_i}{dt} \cdot \frac{1}{A^2} \quad \frac{\partial R}{\partial V} = \frac{dc_i}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad \frac{\partial R}{\partial \left(\frac{dc_i}{dt}\right)} = \frac{V}{A}$$

Obteniendo como expresión final:

$$\Delta R^2 = \left(\frac{V}{A}\right)^2 \cdot \Delta \left(\frac{dc_i}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dc_i}{dt} \cdot \frac{1}{A^2}\right)^2 \cdot \Delta A^2 + \left(\frac{dc_i}{dt} \cdot \frac{1}{A}\right)^2 \cdot \Delta V^2 \quad [5.14]$$

5.2.- Cálculos de especiación acuosa de las soluciones

5.2.1. EQ3/6

El cálculo de la actividad de las especies presentes en cada experimento, y por tanto el cálculo del producto de actividad iónica, se realizó con el programa EQ3/6. Es un código de especiación para la modelización geoquímica de estados termodinámicos de soluciones acuosas desarrollado por Wollery (1992). El propósito de estos cálculos es encontrar una distribución detallada de las especies químicas, incluyendo iones simples, pares y complejos, y calcular el grado de equilibrio respecto a fases sólidas.

Para ello se utilizan datos de estados termodinámicos estándar y varias ecuaciones como la de Davies o la \dot{b} , las cuales describen los coeficientes de actividad de las especies en solución. El programa posee varias bases de datos, a escoger según el problema a tratar, que contienen datos de coeficientes de actividad y estados termodinámicos estándar.

Los ficheros de entrada consisten en una descripción de la solución en términos analíticos. En nuestro caso las concentraciones medidas en cada experimento de Si, Al, Mg y Fe, y la concentración de la solución tampón inicial, incluyéndose también datos de pH, Eh, y fugacidad de oxígeno. Además se pueden incluir balances de cargas y fijar equilibrios con determinados minerales o soluciones sólidas. El código evalúa el grado de equilibrio en términos de índice de saturación (IS) y afinidad química (A) para varias reacciones como la disolución mineral o la oxidación reducción. El índice de saturación da información acerca de la proximidad al equilibrio y se expresa mediante la ecuación:

$$IS = \log \frac{IAP}{K} \quad [5.15]$$

donde K es la constante de equilibrio de la reacción e IAP es el producto de actividad iónica, que se define como el producto de las actividades de las especies acuosas presentes en la solución, mediante la siguiente expresión:

$$IAP = \prod_j a_j^{v_j} = \prod_j \gamma_j^{v_j} \cdot c_j^{v_j} \quad [5.16]$$

donde a_j es la actividad del elemento j, v_j es el coeficiente estequiométrico, γ_j es el coeficiente de actividad iónica y c_j la concentración. Tomando logaritmos quedaría:

$$\log IAP = \sum_j v_j \cdot \log a_j \quad [5.17]$$

Cuando el índice de saturación es cero el producto de actividad iónica (IAP) es igual a la constante de equilibrio (K) y la solución se encuentra en equilibrio. Si $IS < 0$ la solución esta subsaturada y si $IS > 0$ la solución se encuentra sobresaturada.

La afinidad química puede definirse como:

$$A = -2.303 \cdot RT \cdot \log \frac{IAP}{K} = -\Delta G_r \quad [5.18]$$

A partir de las concentraciones de Si, Al, Mg y Fe obtenidas en los batch y fijando la concentración de CO_2 atmosférico en condiciones superficiales ($\log P_{CO_2} = -3.5$) y fugacidad de oxígeno se calcula la distribución de especies acuosas de cada solución,

sus actividades y concentraciones, los productos de actividad iónica y la saturación respecto de distintos minerales.

5.2.2. Cálculo de la cte de equilibrio de disolución de la esmectita

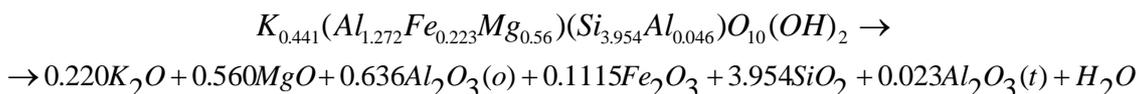
El cálculo de la constante de equilibrio de la reacción de disolución de la esmectita es necesario para calcular a partir del IAP las condiciones de saturación de la solución y de esta forma sabremos si estamos trabajando en condiciones ideales (lejos del equilibrio), y si podemos comparar los valores de velocidad obtenidos en celdas y batch.

Para calcular la constante de equilibrio de disolución de la esmectita se ha empleado un método semiempírico desarrollado por Viellard et al. (2002). Según este autor podemos calcular la energía libre de formación (ΔG_f^0) de los minerales de la arcilla a partir de la energía libre de formación de los óxidos de los cationes constituyentes [$\Delta G_f^0(M_iO_{xi})$]. En general para una arcilla hidratada (esmectita):

$$\Delta G_f^0(\text{arcillas} \cdot \text{hidratadas}) = \sum_{i=1}^{i=n} (n_i) \Delta G_f^0(M_iO_{xi}) + \Delta G_{ox}^0 \quad [5.19]$$

donde la energía libre de formación de una arcilla hidratada será igual a la suma de la energía libre de formación de los óxidos constituyentes más el término ΔG_{ox}^0 , que representa la energía libre de formación de los óxidos.

En el caso de nuestra esmectita la reacción de descomposición en óxidos sería la siguiente:



Tomando los valores de $\Delta G_f^0(M_iO_{xi})$ calculados por Viellard et al. (2002) (Tabla 5.1) se calcula la contribución total de la energía libre de formación de los óxidos.

Aún queda por calcular el otro término de la ecuación, ΔG_{ox}^0 , que viene definido por la siguiente expresión:

$$\Delta G_{ox}^0 = -12 \cdot \left\{ \sum_i \sum_j X_i X_j \left[\Delta_G O^= M_i^{zi+} - \Delta_G O^= M_j^{zj+} \right] \right\} \quad [5.20]$$

Tabla 5.1. Contribución de la energía libre de cada óxido en la formación de la

I	n_i	$\Delta G^\circ_f(M_iO_{x_i})$	$n_i \Delta G^\circ_f(M_iO_{x_i})$
K ₂ O (interlámina)	0.220	-322.1	-70.862
MgO (oct)	0.560	-569.3	-318.81
Al ₂ O ₃ (oct)	0.636	-1582.3	-1006.34
Fe ₂ O ₃ (oct)	0.1115	-744.4	-83.00
SiO ₂	3.954	-856.3	-3385.81
Al ₂ O ₃ (td)	0.023	-1582.3	-36.39
H ₂ O	1	-220.0	-220.0
$\sum n_i \Delta G^\circ_f(M_iO_{x_i})$			-5121.2

donde X_i y X_j son la fracción molar de oxígeno en la reacción de descomposición de los óxidos $M_iO_{x_i}$ y $M_jO_{x_j}$, y vienen dados por la expresión $X_i = n_i x_i / 12$, donde el 12 es el número de oxígenos totales en la fórmula estructural, n_i el coeficiente estequiométrico de cada oxido y x_i el número de oxígenos en cada oxido.

El término $[\Delta_G O^=M_i^{z_i+} - \Delta_G O^=M_j^{z_j+}]$ representa las interacciones entre los distintos cationes interlaminares con la capa octaédrica y tetraédrica, por lo que algunas de ellas no van a tener un valor significativo debido a la distancia. Por ejemplo el potasio de la interlámina sólo interacciona con los cationes de la capa tetraédrica, por ser esta la más cercana y no con los cationes de la capa octaédrica que interaccionan sólo con los cationes de la capa tetraédrica y con el agua. El número de interacciones viene dado por la expresión:

$$n_i = \text{n}^\circ \text{ de cationes interlaminares} = 1 \text{ (K)}$$

$$n_t = \text{n}^\circ \text{ de cationes en la capa tetraédrica} = 2 \text{ (Si y Al)}$$

$$n_o = \text{n}^\circ \text{ de cationes en la capa octaédrica} = 3 \text{ (Al, Mg y Fe)}$$

De esta forma el número total de cationes es $(n_s) = n_i + n_o + n_t = 1+3+2=6$, y el número total de interacciones viene dado por:

$$\text{N}^\circ \text{ Total de interacciones} = n_s \cdot \frac{n_s - 1}{2} = 6 \cdot \frac{6 - 1}{2} = 15$$

De estas, el número de interacciones entre sitios de distinto tipo serán:

$$N^{\circ}_{\text{interac intrasitio}} = n_i \cdot \frac{(n_i - 1)}{2} + n_o \cdot \frac{(n_o - 1)}{2} + n_t \cdot \frac{(n_t - 1)}{2} = 1 \cdot \frac{(1 - 1)}{2} + 3 \cdot \frac{(3 - 1)}{2} + 2 \cdot \frac{(2 - 1)}{2} = 4$$

y el número de interacciones entre sitios del mismo tipo serán:

$$N^{\circ}_{\text{interacciones intersitio}} = n_i \cdot n_t + n_o \cdot n_t + n_o = 1 \cdot 2 + 3 \cdot 2 + 1 = 11$$

Sumando ambos tipos de interacciones el número de interacciones total es de 15. Los cálculos efectuados se exponen en las tabla 3.2. La energía de interacción para cada pareja de cationes se define como:

$$E_{\text{interacción}} = \frac{1}{12} \cdot \{ 12X_i \cdot 12X_j [\Delta_G O^= M_i^{z_i+} - \Delta_G O^= M_j^{z_j+}] \}$$

Tabla 5.2. Cálculos realizados para la obtención del valor de ΔG_{ox}

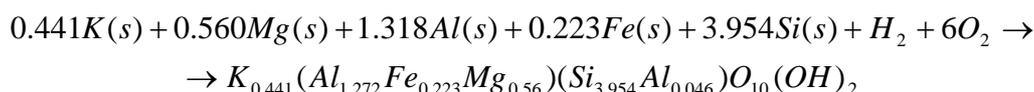
i	j	12X _i	12X _j	$\Delta_G O^= M_i^{z_i+}$	$\Delta_G O^= M_j^{z_j+}$	$\Delta_G O^= M_i^{z_i+} - \Delta_G O^= M_j^{z_j+}$	E _{int}
K ⁱ	Si ^t	0.220	7.908	425.77	-166.09	591.86	-85.808
K ⁱ	Al ^t	0.220	0.059	425.77	-197.31	623.08	-0.788
Mg ^o	Al ^o	0.56	1.908	-112.0	-161.23	49.23	-4.383
Mg ^o	Fe ³⁺	0.56	0.3345	-112.0	-164.05	52.05	-0.812
Mg ^o	Si ^t	0.56	7.908	-112.0	-166.09	54.09	-19.961
Mg ^o	Al ^t	0.56	0.669	-112.0	-197.31	85.31	-0.275
Mg ^o	H	0.56	1	-112.0	-220.0	108.00	-5.04
Al ^o	Fe ^o	1.908	0.3345	-161.23	-164.05	2.82	-0.150
Al ^o	Si ^t	1.908	7.908	-161.23	-166.09	4.86	-6.111
Al ^o	Al ^t	1.908	0.069	-161.23	-197.31	36.08	-0.396
Al ^o	H	1.908	1	-161.23	-220.0	57.77	-9.344
Fe ^o	Si ^t	0.3345	7.908	-164.05	-166.09	2.04	-0.450
Fe ^o	Al ^t	0.3345	0.069	-164.05	-197.31	33.26	-0.064
Fe ^o	H	0.3345	1	-164.05	-220.0	55.95	-1.5600
Si ^t	Al ^t	7.908	0.069	-166.09	-197.31	31.22	-1.419

Sustituyendo los valores de la tabla 5.2 en la ecuación 3.20 obtenemos que $\Delta G_{ox} = -136.56 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que sumado al término anterior nos da un valor de:

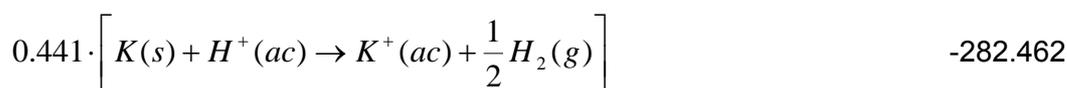
$$\Delta G_f^{\circ}(\text{esmectita}) = -5257.8 \cdot \text{kJ} / \text{mol}$$

El valor obtenido esta de acuerdo con el obtenido por Ferrer et al. (1993) para montomorillonita de Wyoming. (-5231.63 kJ/mol)

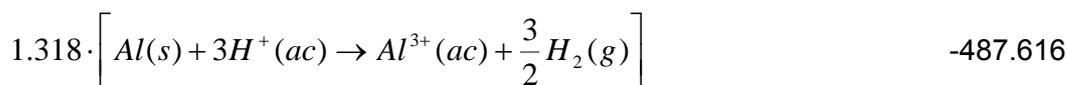
El valor que hemos calculado según el método de Viellard (ΔG_f) correspondería a la reacción:



Vamos a calcular la energía libre de la reacción de disolución a partir de las reacciones elementales:



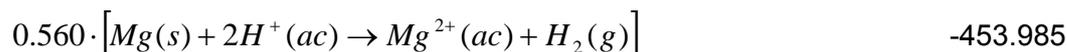
kJ/mol



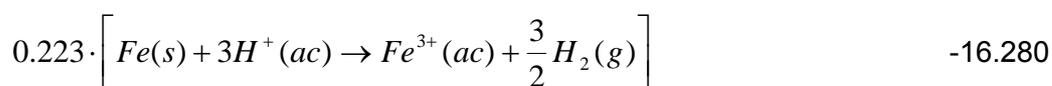
kJ/mol



kJ/mol



kJ/mol



kJ/mol



kJ/mol

Combinando las ecuaciones y sumando los valores de energía libre de las reacciones elementales obtenemos:

$$\Delta G_{diss} = -33.187 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La constante de equilibrio de la reacción de disolución viene dada por la ecuación:

$$\Delta G = -2.303RT \cdot \log K$$

donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (K). De aquí se obtiene que el valor de la constante de equilibrio para la reacción de disolución de la esmectita es:

$$\log K = 5.91661$$

Propagación de errores

El error asociado a se obtiene a partir de la Ec. 3.18, derivando respecto a las variables medidas que son R, IAP (K es un valor calculado teóricamente así que se considera como una constante) de forma que se obtiene:

$$\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} = R \cdot \ln\left(\frac{IAP}{K}\right) \quad \frac{\partial \Delta G_r}{\partial IAP} = \left(\frac{R \cdot T}{IAP}\right)$$

que sustituido en la ecuación inicial (poner número) nos da como expresión final:

$$\Delta(\Delta G_r)^2 = \left[R \cdot \ln\left(\frac{IAP}{K}\right) \right]^2 \cdot \Delta T^2 + \left(\frac{R \cdot T}{IAP}\right)^2 \cdot \Delta IAP^2 \quad [5.21]$$

5.3. Modelos de complejación superficial

5.3.1. Descripción de la interfase arcilla/solución.

La interfase arcilla/solución puede ser descrita por modelos superficiales de complejidad variable. La aproximación más simple es el modelo no electrostático que usa las clásicas isothermas de adsorción, asumiendo un comportamiento ideal donde la interacción electrostática entre los complejos superficiales cargados es despreciable.

Sin embargo, la presencia de una doble capa eléctrica entre el sólido y la solución hace necesaria la inclusión de un término de interacción electrostática en la expresión de las constantes de equilibrio superficial. Este término tiene en cuenta la desviación del comportamiento ideal de los complejos superficiales (Sposito, 1984).

La teoría de la doble capa depende de las siguientes asunciones:

- La superficie se considera como un plano infinito de carga.

- Las especies cargadas en la solución se consideran como puntos de carga., que pueden interactuar con ellos mismos y con la superficie únicamente mediante fuerzas coulombimétricas.
- El agua en la solución es un medio uniforme y continuo caracterizado por su constante dieléctrica.
- El potencial Ψ a una distancia x es proporcional a la media de energía requerida para desplazar un ión i desde el infinito hasta el punto x .

5.3.2. Descripción de algunos modelos de complejación superficial.

La mayoría de los modelos de complejación que se han desarrollado difieren principalmente en la estructura de la doble capa y en la manera en que las cargas del electrolito de fondo se incorporan a los cálculos. Los modelos más usados (Fig. 5.2) para describir la interfase de óxidos-hidróxidos simples y filosilicatos son:

1. Modelo de capa difusa. (DLM)
2. Modelo de capacitancia constante (CCM)
3. Modelo de la triple capa (TLM)

El modelo de capa difusa es el más sencillo y se suele restringir su uso para soluciones de baja fuerza iónica porque se ha encontrado un sobre estimación del potencial de la capa difusa a altas fuerzas iónicas. Es aplicable hasta una fuerza iónica de 0.1 M (Dzombak y Morel, 1990).

El modelo de la triple capa es el más complicado ya que tiene en cuenta además de las reacciones de protólisis, las reacciones de formación de complejos de tipo par-iónico de los iones del electrolito de fondo con los sitios superficiales, de esta forma se pueden tener en cuenta los cambios en la fuerza iónica durante el experimento. Es aplicable para un amplio rango de fuerzas iónicas llegando hasta 0.1M.

En nuestro caso se decidió utilizar el Modelo de Capacitancia Constante (que se describe con mayor detalle en el apartado siguiente) para ajustar los datos obtenidos en las valoraciones superficiales. El motivo de esta elección es que el modelo se ajusta de forma aceptable a los datos experimentales y el número de parámetros ajustables no es tan alto como en el caso del TLM. Hayes y col. (1990) realizaron una evaluación del funcionamiento de estas tres modelos para datos de valoraciones de óxidos minerales en los que se puede encontrar con más detalle los criterios a tener en cuenta para seleccionar un buen modelo.

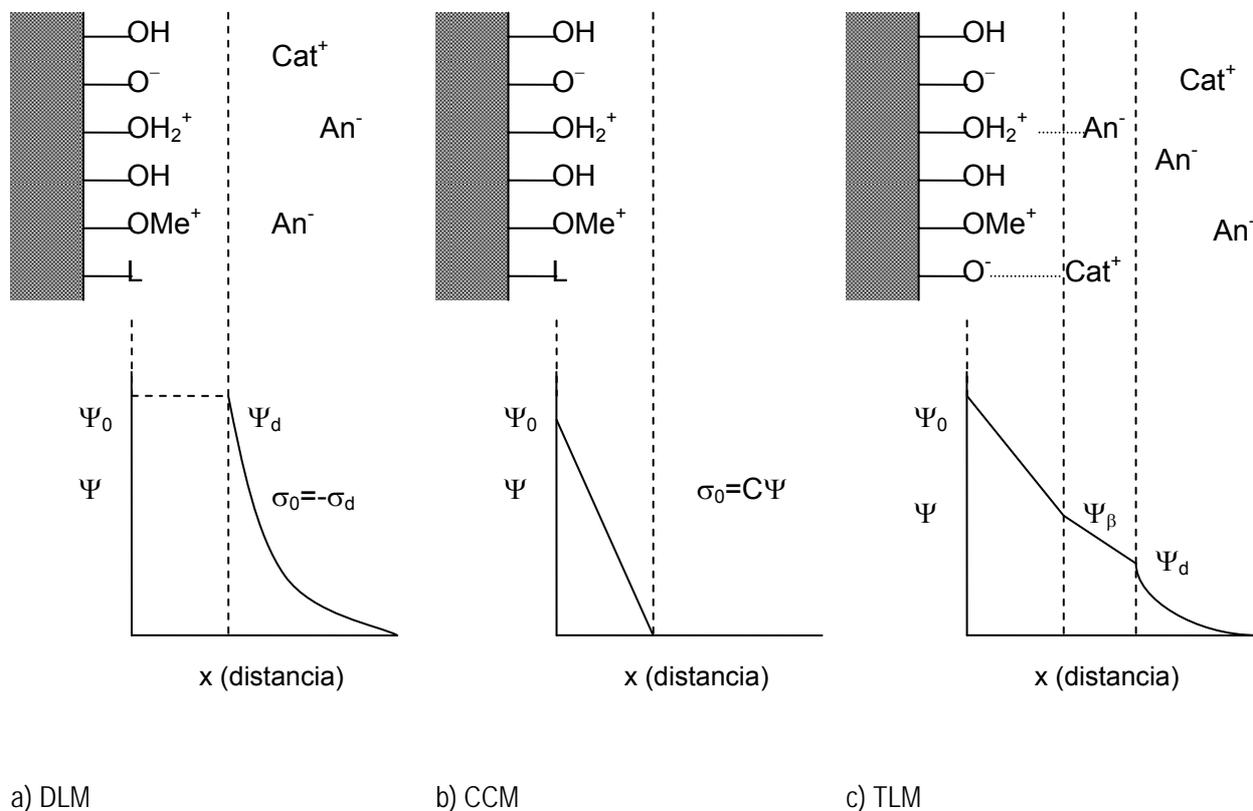


Figura 5.2. Representación esquemática de las propiedades eléctricas de la región interfacial, según los tres modelos.

Modelo de Capacitancia Constante

En este modelo la doble capa se visualiza como un condensador paralelo de distancia “d” entre los dos “placas” y con una capacitancia, C. Cuando la carga total de partículas es pequeña en valor absoluto se considera que es proporcional al potencial interno de la superficie según la expresión:

$$\sigma_p = C \cdot \Psi_s \quad [5.22]$$

Donde σ_p es la densidad de carga de partículas total (indicar la ecuación de la introducción), C es la densidad de capacitancia diferencial (medida en Fm^{-2}) y Ψ_s es el potencial interno de la superficie. (Figura 5.2.)

Se considera que los grupos hidroxilo forman sólo complejos superficiales de esfera interna con las especies adsorbidas y no se tiene en cuenta la posible formación de complejos con los iones del electrolito de fondo.

Como se ha indicado anteriormente este modelo es válido cuando el valor absoluto de la carga superficial total es pequeño o cuando la concentración de electrolito inerte es alta (de forma que la doble capa se encuentra comprimida).

5.3.2. FITEQL.

FITEQL (Westall and Morell, 1977; Westall, 1982) es un programa de optimización por mínimos cuadrados no-lineal basado en el método de Gauss.

El programa está diseñado para determinar los valores óptimos para las constantes de equilibrio o las concentraciones totales de los componentes en un modelo de equilibrio químico aplicado a un conjunto de datos experimentales.

El algoritmo usado en FITEQL está basado en el método de Gauss, el cual ha sido empleado frecuentemente en programas de optimización para modelos de equilibrio químico.

El primer paso en el procedimiento de optimización de FITEQL es definir el modelo de equilibrio químico multicomponente para el sistema que va a ser valorado. Entonces se resolverá el modelo para cada punto experimental de la valoración. Finalmente, los parámetros en el modelo serán ajustados para minimizar la diferencia entre los valores calculados por el modelo y los valores experimentales. Como el problema no es lineal es necesario estimar unos valores iniciales para los parámetros.

Para definir un equilibrio químico necesitamos definir los componentes y las especies que forman parte del sistema:

Las **Especies** se definen como las entidades químicas dadas para un problema y pueden expresarse como el producto de una reacción que envuelve uno o varios componentes.

Los **Componentes** son linealmente independientes y no pueden expresarse mediante una reacción que envuelva especies u otros componentes.

En nuestro caso el modelo definido para la esmectita tiene 3 tipos de sitios superficiales silanol (>YOH), aluminol (>XOH) y los sitios correspondientes al cambio catiónico (>ZEH) y se ha utilizado un CCM para tener en cuenta la interacción electrostática en la doble capa. Esta interacción solo se tiene en cuenta para el equilibrio en los sitios >YOH y >XOH puesto que en los sitios ZEH la reacción que tiene lugar es de intercambio (las cavidades ditrigonales en la capa tetraédrica, donde entran los K^+ de la interlámina actúan como ácidos de Lewis) y aquí no hay que tener en cuenta el término electrostático.

Los equilibrios químicos y las ecuaciones que describen el sistema son:



Concentración superficial total: $T_{YOH} = [>YO^-] + [>YOH]$



Concentración superficial total: $T_{XOH} = [>XOH_2^+] + [>XO^-] + [>XOH]$



Concentración superficial total: $T_{ZEH} = [ZEX] + [ZEXH]$



Los componentes serían XOH, YOH y ZEXH y las especies XO^- , XOH_2^+ , YO^- y ZEX. Los parámetros ajustables son las ctes de estabilidad, K_{ZEXH} , K_{YOH} , $K_{YOH,1}$ y $K_{YOH,2}$ y las concentraciones totales (T_{XOH} , T_{YOH} y T_{ZEXH}).

Una vez definido el modelo de equilibrio químico hay que introducir un valor inicial estimado para los parámetros ajustables, que se tomó de la bibliografía existente para montmorillonitas. A continuación se introducen los datos experimentales de la valoración (es decir la $[H^+]$ total $\equiv Ca/Cb$ y la $[H^+]$ libre \equiv pH medido). Una vez hecho esto se ejecuta el programa, que nos dará un fichero de salida con los valores ajustados para las constantes y las concentraciones superficiales (mol m^{-2}) y nos da también un valor para el residual Y_R que es la diferencia entre los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo.: $Y_R = \text{TOTR}(\text{calc}) - \text{TOTR}(\text{exp})$ para todos los componentes R. La suma de los cuadrados de estos residuales constituye la función objetivo que debe ser minimizada. Esta función recibe el nombre de WSOS/DS y cuando tiene un valor entre 0.1-20 se considera que el ajuste obtenido es bueno.

CAPÍTULO 6:

Resultados

6. RESULTADOS

En este capítulo se describen la evolución y los resultados obtenidos tanto para las soluciones como para los sólidos recuperados para los experimentos de disolución en celdas de flujo, a las 3 temperaturas estudiadas, y los experimentos de disolución en reactores tipo batch. Además se muestran los resultados del análisis de los sólidos y de las valoraciones potenciométricas superficiales obtenidas.

6.1. Experimentos en celdas de flujo a 25 °C

Se han seleccionado los resultados para un total de 16 series de disolución en celdas de flujo continuo a 25°C con el objetivo de determinar la dependencia de la velocidad de disolución, con el pH (1-13.5), manteniendo una fuerza iónica constante de 0.01 M con KNO_3 .

En todos ellos se utilizó una masa de esmectita de 0.09 g y una velocidad de flujo de 0.02 mL min⁻¹. Para los pH de 1, 2, 3, 4, 7 y 9 se utilizó esmectita preequilibrada, aunque los resultados para los experimentos a pH 7 no se muestran porque el tampón utilizado para fijar el pH ($\text{NH}_3 + \text{KOH}$) da velocidades de disolución anormalmente altas, probablemente debidas a la actuación del ión NH_4^+ como catalizador en el proceso de disolución.

La nomenclatura elegida consiste en las siglas Sm-25-13.5-1; Sm se refiere al material esmectita, 25 es la temperatura de trabajo en °C, 13.5 corresponde al pH de la solución de entrada y el último número corresponde al número de extracción. En los casos en que se utilizó esmectita preequilibrada se añadió al final la letra “e” (ej. Sm-25-1e-1). Algunos de los experimentos se repitieron varias veces, variando la composición del tampón de entrada o por problemas de sobrepresión en las celdas, por lo que en algunos casos detrás del pH se añaden las letras b,c, correspondientes a la 2ª, 3ª repetición.

La duración de los experimentos oscila entre las 800 y las 2900 horas dependiendo de las condiciones de pH de la solución de entrada, y de si la muestra inicial está o no preequilibrada. Las concentraciones de aluminio, silicio y pH fueron analizadas a lo largo de la duración de todos los experimentos mientras que Mg y Fe fueron medidos únicamente en soluciones seleccionadas en la zona de estado estacionario respecto al Si. Estos valores están recogidos para todos los experimentos en el Anexo II.

6.1.1. Evolución del pH y la concentración de Si, Al, Mg y Fe.

La evolución de la composición de las soluciones de salida respecto al tiempo y la evolución de la relación Al/Si para algunos de los experimentos realizados, se recoge en la Figura 6.1. En las representaciones a la izquierda se observa que el pH se mantiene constante durante todas las experiencias, así como la velocidad de flujo, y las concentraciones de cationes tienden a decrecer significativamente con el transcurso del tiempo, independientemente del pH y la temperatura.

En general el pH se mantiene constante en todas las series (ver Figura 6.1) pero en el intervalo de pH 5-10 el pH se estabiliza a un valor distinto al pH de entrada, lo que provocó que se realizaran varias pruebas con distintas soluciones tampón, presentando todas el mismo problema, en mayor o menor grado. Esto se puede observar en las series Sm_25_5b, en el que el pH de la solución de entrada, preparado con una solución tampón de ácido acético y acetato potásico, a pH 5, se estabiliza casi una unidad y media más alta, a pH 6.35. También ocurre en las series Sm_25_9b y Sm_25_10 cuyo valor de pH en la solución de entrada es de 9.24 y 10.15 y el pH se estabiliza a 8.73 y 9.46 respectivamente.

La evolución de la concentración de silicio sigue la misma tendencia general para todos los pH. Al inicio de los experimentos, durante las primeras 500 horas, se observan altas concentraciones de Si que van decreciendo asintóticamente hasta alcanzar una zona de concentración constante denominada estado estacionario. El tiempo necesario para alcanzar este estado varía según los experimentos entre 1500 y 2500 horas. Las concentraciones de silicio medidas varían con el pH, de forma que aumentan a medida que este disminuye en medio ácido ($\text{pH} < 7-8$) y aumentan a medida que aumenta el pH en medio alcalino ($\text{pH} > 8-9$).

La tendencia para la liberación de aluminio es parecida a la de silicio aunque podemos observar que para los experimentos en condiciones de pH muy ácidas (1 y 2) y muy básicas (10-13.5) la concentración de aluminio inicial es muy pequeña, sube hasta alcanzar un máximo en las primeras 100 horas y vuelve a disminuir progresivamente hasta alcanzar la zona correspondiente a estado estacionario (e.g. Figura 6.1.a). Metz et al., 2005 sugieren que este comportamiento se debe a una inhibición inicial de la disolución de esmectita provocada por la cementación de los agregados de esmectita con sílice amorfa, que hace que el Al se libere lentamente al principio. A medida que la sílice se va disolviendo los agregados se liberan y queda expuesta una mayor superficie de esmectita aumentando la velocidad de disolución.

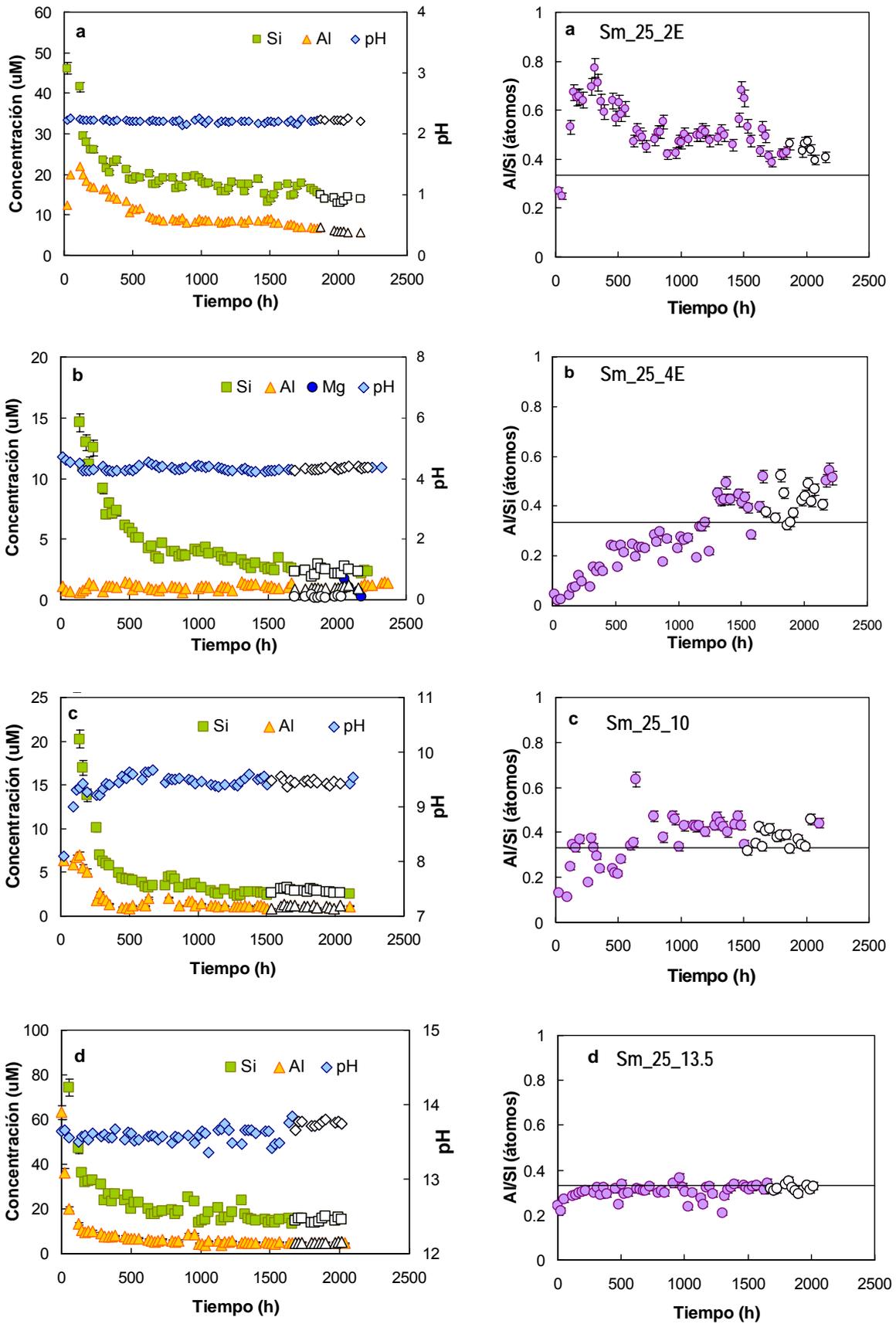


Fig. 6.1. Evolución del pH, las concentraciones de Si y Al y la relación Si/Al para un grupo seleccionado de experimentos de disolución en celdas de flujo continuo a 25 °C.

A pH neutro (6-8) se observan concentraciones muy pequeñas de Al, de forma que no nos permiten observar la tendencia real de la curva.

Los valores obtenidos para Mg^{2+} y Fe^{3+} , medidos únicamente en la zona de estado estacionario (ver Anexo II), se mantienen constantes, teniendo en cuenta la oscilación debida a los errores asociados a la medida, para cada serie. Existen algunas anomalías, por ejemplo en las series, Sm_25_5c y Sm_25_10 los valores suben y bajan de forma dispersa haciendo que el valor medio lleve asociada una desviación estándar muy alta.

En las series Sm_25_3E y Sm_25_4Na la concentración de Fe no se pudo medir puesto que estaba por debajo del límite de detección (3 ppb). La concentración de Mg también se encontró por debajo del límite de detección en condiciones muy alcalinas, en la serie Sm_25_13.5b.

6.1.2. Estequiometría

Respecto a la estequiometría de la reacción de disolución, se puede observar la tendencia de la relación Al/Si experimental en cada serie respecto al valor calculado a partir de la fórmula estructural en la Figura 6.1 (representadas a la derecha).

Representando, para cada serie, el valor medio de la relación Al/Si en estado estacionario frente al pH (Figura 6.2) se puede observar que en la zona ácida, pH entre 2-4, la relación es superior a la teórica lo que implica una liberación preferente de aluminio respecto a silicio. En el caso de pH 1 la liberación es prácticamente estequiométrica. Sin embargo para la zona de pH neutro y ligeramente básico, entre 7 y 11.5, la tendencia es justo la contraria y la relación está por debajo de la teórica, implicando la liberación preferente de silicio. Por último, para pH muy básico, 12.5 y 13.5, la relación Al/Si vuelve a ser muy cercana a la estequiométrica.

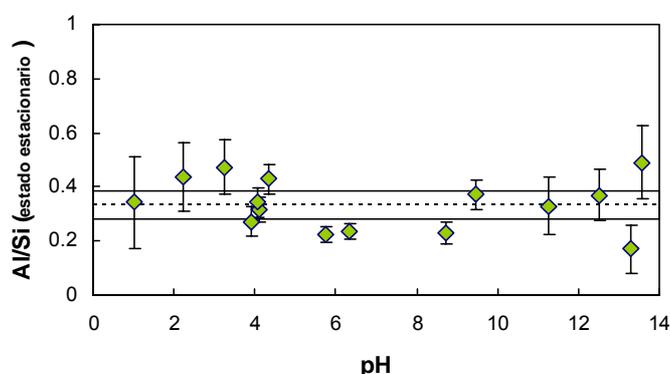


Figura 6.2. Evolución de la relación Al/Si frente al pH en las celdas de flujo a 25°C.

Los resultados para el magnesio se muestran en la figura 6.3.a y sólo son orientativos, puesto que en algunos casos, como a pH 10 los valores tomados para hacer la media son muy dispersos y la desviación estándar es muy alta. Parece que a pH ácido ($1 \leq \text{pH} \leq 3$) la liberación de magnesio es congruente puesto que los valores experimentales de la relación Mg/Si son muy cercanos a la relación teórica.

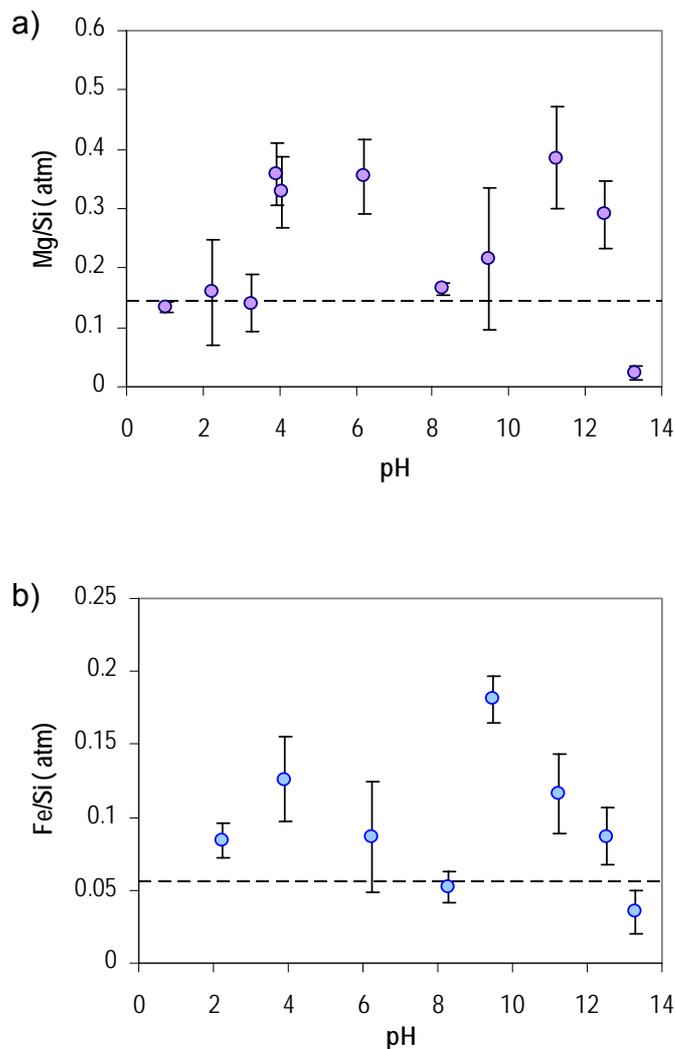


Figura 6.3. Evolución de la relación Mg/Si (a) y Fe/Si (b) frente al pH en los experimentos de flujo a 25°C. Las líneas punteadas indican la relación estequiométrica.

A partir de pH 4 la relación Mg/Si comienza a aumentar hasta triplicar la relación estequiométrica ($\text{Mg/Si} = 0.1416$), por lo que en medio neutro y ligeramente básico la liberación de magnesio a la solución se ve favorecida frente a la de silicio. A partir de pH 11 la relación vuelve a disminuir hasta alcanzar un valor de 0.023 a pH 13, lo que

puede indicar que el Mg se ha reabsorbido en la interlámina o esta precipitando en forma de hidróxido.

Los datos obtenidos para Fe se muestran en la Figura 6.3.b y en la Tabla 6.1. En algunos casos, como a pH 4 y 6 los valores obtenidos son demasiado dispersos y el valor medio obtenido es muy alto lo que implica que también lo sea la desviación estándar. Todas las series están por encima del valor estequiométrico, indicando esto una liberación preferente de hierro frente a silicio. Al igual que ocurre con magnesio, en la zona básica, para $\text{pH} > 10$, la relación Fe/Si comienza a disminuir hasta que a pH 13 da un valor por debajo de la estequiometría, lo que podría ser debido a una reabsorción del Fe^{3+} en la estructura de la arcilla o bien a su precipitación como el correspondiente hidróxido amorfo.

Tabla 6.1. Valor medio de la relación Mg/Si y Fe/Si para las series en las que se midió.

Serie	Mg/Si	Fe/Si
Sm_25_1E	0.133±0.009	Sin medida
Sm_25_2E	0.16 ± 0.09	0.084 ±0.012
Sm_25_3E	0.11 ± 0.05	0.014 ±0.004
Sm_25_4b	0.36 ± 0.05	0.525 ±0.016
Sm_25_4E	0.33 ± 0.06	0.13 ± 0.03
Sm_25_5b	0.35 ± 0.12	0.74 ± 0.05
Sm_25_5c	0.59 ± 0.06	0.09 ± 0.04
Sm_25_9b	0.165±0.001	0.043 ± 0.011
Sm_25_10	0.22 ± 0.12	0.18 ± 0.02
Sm_25_11.	0.39 ± 0.09	0.12 ± 0.03
Sm_25_12.	0.26 ± 0.02	0.078 ± 0.005
Sm_25_13b	0.023±0.012	0.035 ±0.012

6.1.3. Saturación

Los cálculos de especiación acuosa realizados con el programa EQ3NR han permitido calcular el producto de actividad iónico y mediante la ecuación 5.18, la función de saturación, ΔG_r . En la Tabla 4.2. se dan los valores del estado de saturación de las soluciones respecto a las fases seleccionadas, calculadas para la media composicional de las soluciones en condiciones de estado estacionario. Las zonas sombreadas indican valores por encima de la saturación (positivos). Las fases que se han considerado, además de la montmorillonita, son SiO_2 (amorfo), cuarzo, gibsita, caolinita, beidellita, moscovita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo, goehtita, hematites, K-nontronita, brucita, y K-saponita.

En la figura 6.4. se representa la variación de la función de saturación frente al pH. Respecto a la montmorillonita, las soluciones están subsaturadas en todos los casos y bastante lejos del equilibrio, puesto que el valor máximo de ΔG_r es de $-9.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ para pH 9. Para el resto de fases de sílice, cuarzo y SiO_2 amorfa, las soluciones están también subsaturadas para todos los pH estudiados. Las fases alumínicas, como la gibsita y moscovita, las soluciones se encuentran sobresaturadas en torno a la zona neutra, pH entre 5 y 9.

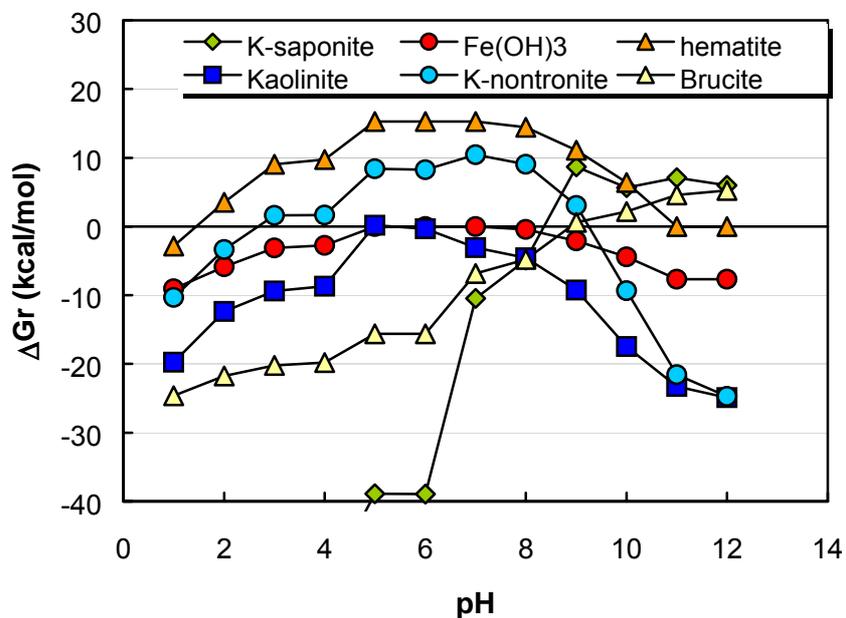


Figura 6.4. Saturación de la solución respecto a algunas de las fases para las que se calculó.

En el caso de las fases férricas existe sobresaturación para goethita desde pH 3 hasta 12.5 y para hematites desde pH 3 hasta 13.5. La sobresaturación alcanza un máximo, que se mantiene entre pH 5-9, y va disminuyendo hacia condiciones más ácidas o más básicas. Para $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo las soluciones se encuentran saturadas desde pH 5 hasta 9 debido a que se impuso esta condición por estar el hierro por debajo del límite de detección.

Para caolinita únicamente existe sobresaturación a pH 5, y para beidellita todas las soluciones están subsaturadas.

Para la nontronita potásica existe una zona amplia de sobresaturación, desde pH 3 hasta 11.5, que alcanza un máximo a pH 9. Por último, para las fases magnésicas, brucita y saponita, las soluciones se encuentran sobresaturadas a partir de pH 11.5. A pesar de estas sobresaturaciones, no existen evidencias de precipitación de estas fases.

Tabla 6.2. Valores del logaritmo del producto de actividad iónica y la energía libre calculada a partir de la ecuación 5.18.

	pH	log IAP	ΔGr (kcal/mol)
Sm_25_1	1.06	-24.585	-41.596
Sm-25-2E	2.23	-18.990	-33.966
Sm-25-3E	3.26	-13.907	-27.034
Sm_25_4E	4.07	-11.479	-23.723
Sm-25-4b-1	3.9	-11.876	-24.265
Sm-25-4b-2	4.1	-11.739	-24.078
Sm-25-5b	5.75	-6.258	-16.603
Sm-25-5c2	5.76	-6.500	-16.933
Sm-25-9b	8.73	-0.925	-9.330
Sm-25-10	9.45	-1.106	-9.577
Sm-25-11.5b	11.25	-2.175	-11.035
Sm-25-12.5	12.51	-9.154	-20.552
Sm-25-13.5	13.3	-13.983	-27.137
Sm-25-13.5b	13.56	-16.100	-30.024

Tabla 6.2. Estado de saturación en las soluciones de salida para las fases seleccionadas, calculadas para la media composicional de las soluciones en condiciones de estado estacionario, en kcal mol⁻¹. Los valores positivos corresponden a soluciones saturadas (sombreadas en gris).

Series	pH	K-Sm	SiO ₂ -am	Quarzo	Gibbsite	Caolinita	Beidellita	Muscovita	Fe(OH) ₃	Goetita	Hematites	K-nonttronita	Brucita	K-saponita
Sm-25-1E	1.02	-35.483	-2.4017	-0.6476	-14.195	-28.724	-37.139	-49.192	-7.6439	-0.6558	0.0000	-7.7573	-27.129	-74.2515
Sm-25-2E	2.23	-33.966	-2.9262	-1.1722	-9.1925	-19.77	-28.257	-34.025	-9.0648	-2.0778	-2.845	-10.303	-24.613	-66.406
Sm-25-3E	3.26	-27.034	-3.2613	-1.5073	-5.1587	-12.372	-19.618	-21.505	-5.8651	1.1178	3.546	-3.3404	-21.749	-57.244
Sm-25-4b-1	3.90	-24.265	-3.6552	-1.9011	-3.2787	-9.3999	-16.395	-16.172	-3.1213	3.8655	9.0415	1.6189	-20.229	-54.058
Sm-25-4b-2	4.10	-24.078	-3.9228	-2.1687	-2.661	-8.6997	-15.847	-14.849	-2.7613	4.2256	9.7616	1.6507	-19.806	-52.639
Sm-25-5b	5.75	-14.878	-4.3089	-2.5549	2.1645	0.1798	-4.9845	1.6076	0	6.9877	15.2866	8.3852	-15.63	-38.898
Sm-25-5c2	5.76	-15.23	-4.3182	-2.5642	1.9257	-0.3165	-5.5706	0.8769	0	6.9877	15.2866	8.2767	-15.602	-38.925
Sm-25-9b	8.73	-9.3305	-3.9318	-2.1777	0.1525	-3.0897	-6.9376	0.7956	0	6.9877	15.2868	10.456	-6.8319	-10.435
Sm-25-10	9.45	-9.577	-4.0348	-2.2808	-0.4757	-4.5533	-8.7564	-1.3244	-0.431	6.5559	14.4223	9.0317	-4.7951	-4.8865
Sm-25-11.5b	11.25	-11.035	-4.7983	-3.0443	-2.0595	-9.248	-14.567	-6.3013	-2.1007	4.8861	11.0825	3.049	0.6089	8.682
Sm-25-12.5	12.51	-20.552	-6.9959	-5.2418	-3.964	-17.451	-26.081	-15.614	-4.4376	2.5499	6.411	-9.3296	2.1726	5.6685
Sm-25-13.5	13.30	-27.137	-8.673	-6.9189	-5.2045	-23.28	-34.358	-22.066	-7.6533	-0.659	0	-21.557	4.5843	7.1076
Sm-25-13.5b	13.56	-30.024	-9.5662	-7.8122	-5.1212	-24.897	-37.331	-24.169	-7.6569	-0.6602	0	-24.704	5.2622	6.0016

6.1.4. Velocidades de disolución

Las condiciones experimentales para todas las series, duración, velocidad de flujo, pH y los resultados obtenidos para las concentraciones de Si y Al en estado estacionario así como la relación Al/Si y la velocidad de disolución calculada para Si y Al se recogen en la Tabla 6.3.

La zona escogida, dentro de estado estacionario, para calcular la velocidad de disolución de esmectita a partir de la concentración de silicio y aluminio se representa con los puntos no coloreados en la Figura 6.1. En cada serie se tomaron los valores de al menos 5 puntos y el valor medio se sustituyó en la ecuación 5.6 para calcular los valores de velocidad de disolución de esmectita a partir de las concentraciones de silicio. El error cometido en el cálculo de las velocidades de disolución, calculado mediante la ecuación 5.11, es menor del 12.5%, el cual corresponde a 0.05 unidades logarítmicas.

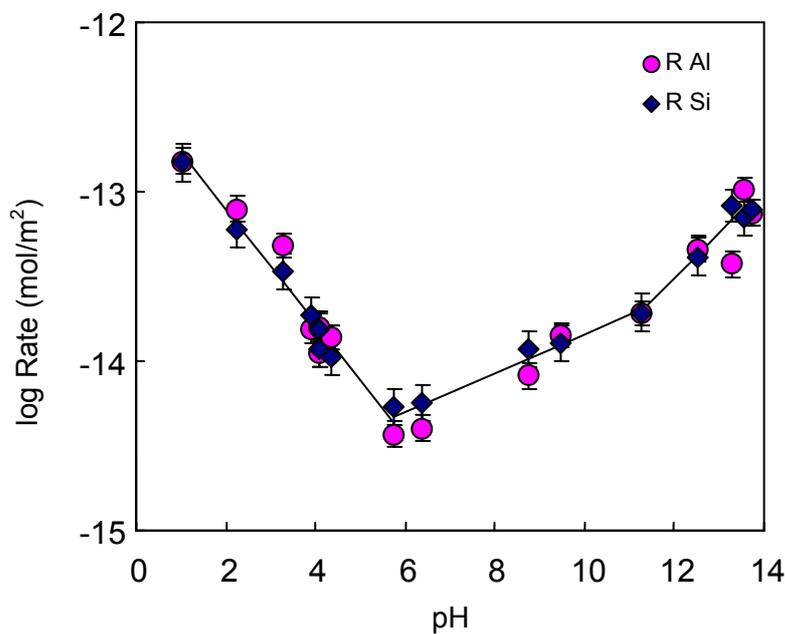


Figura 6.5. Variación del logaritmo de la velocidad de disolución de esmectita en función del pH

Tabla 6.3. Condiciones experimentales y velocidades de disolución de esmectita calculadas a partir de las concentraciones de silicio y aluminio obtenidas en los experimentos en celdas de flujo a 25 °C.

Series	Duración (h)	Velocidad de flujo (mL/min)	Masa inicial (g)	% pérdida masa	pH entrada	pH salida	C Si, salida ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C Al, salida ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Al/Si	$\log R_{Si}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	$\log R_{Al}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	ΔR_{Si} %	ΔR_{Al} %
Sm-25-1e	1176	0.0216	0.0914	6.73	1.31	1.02	33.60	10.80	0.342	-12.825	-12.813	11.3	11.3
Sm-25-2e	2134	0.0207	0.0906	5.69	2.23	2.23	13.85	6.05	0.421	-13.178	-13.058	9.48	9.44
Sm-25-3e	1765	0.0205	0.0906	3.44	3.32	3.26	7.87	3.73	0.474	-13.472	-13.317	10.5	10.5
Sm-25-4b-I	1008	0.0211	0.0900	3.52	3.97	3.90	4.05	1.10	0.273	-13.730	-13.816	10.5	10.5
Sm-25-4b-II	2710	0.0205	0.0900	4.3	3.97	4.10	2.58	0.81	0.316	-13.934	-13.956	10.5	10.5
Sm-25-4e	1749	0.0237	0.0909	2.14	3.98	4.08	3.13	1.07	0.344	-13.810	-13.795	10.7	10.7
Sm-25-4Na	2223	0.0216	0.0908	1.87	4.00	4.34	2.36	1.01	0.429	-13.971	-13.860	10.7	10.7
Sm-25-5c2	1773	0.0201	0.0908	1.28	5.15	5.76	1.32	0.30	0.225	-14.266	-14.434	10.9	10.8
Sm-25-5b	2039	0.0197	0.0903	1.36	5.00	6.35	1.34	0.32	0.236	-14.250	-14.398	10.5	10.5
Sm-25-9b	1963	0.0201	0.0902	2.24	9.24	8.73	2.72	0.63	0.230	-13.929	-14.088	10.5	10.5
Sm-25-10	2039	0.0206	0.0901	1.8	10.15	9.46	2.90	1.08	0.372	-13.892	-13.848	10.5	10.6
Sm-25-11.5b	1673	0.0200	0.2708	3.04	11.77	11.25	13.26	4.37	0.329	-13.714	-13.717	10.5	10.5
Sm-25-12.5	1848	0.0203	0.0905	4.49	12.47	12.51	9.70	3.59	0.370	-13.384	-13.338	11.0	11.0
Sm-25-13.5	1410	0.0206	0.0900	6.61	13.50	13.30	18.65	3.20	0.172	-13.079	-13.426	10.9	12.5
Sm-25-13.5b	867	0.0206	0.0904	6.27	13.50	13.56	14.01	6.87	0.490	-13.159	-12.987	9.5	9.4
Sm-25-13.5c	2016	0.0226	0.0901	8.48	13.65	13.74	15.17	4.84	0.319	-13.108	-13.124	10.5	10.5

Todos los valores de velocidad se corrigieron según la pérdida de masa, aplicando la ecuación 5.8, que se da en la tabla 6.3 y que en ningún caso supera el 10%, por lo que podemos considerar que la masa es constante durante el experimento.

En la figura 6.5 la evolución de la velocidad medida a partir de silicio y aluminio con el pH. En la figura se observan un valor mínimo en torno a pH 6, con un valor de $10^{-15.5}$ mol $m^{-2}s^{-1}$. A pH<6, a medida que disminuye el pH aumenta la velocidad de disolución aproximadamente en dos ordenes de magnitud a pH 1 ($10^{-12.7}$ mol $m^{-2}s^{-1}$). Por otra parte, a pH>6 a medida que aumenta la alcalinidad del medio aumenta la velocidad. A pH en torno a 11 se observa un aparente cambio de pendiente, volviéndose más escarpada y alcanzando un valor máximo de velocidad a pH 13.5.

Por otro lado se observa que la evolución de ambas velocidades, la calculada a partir de silicio y aluminio es paralela y sigue la misma tendencia que la evolución de las concentraciones, como cabe esperar (Figura 6.6), de forma que lo ideal es encontrar una zona de medida en que la velocidad sea constante y la pérdida de masa no sea significativa.

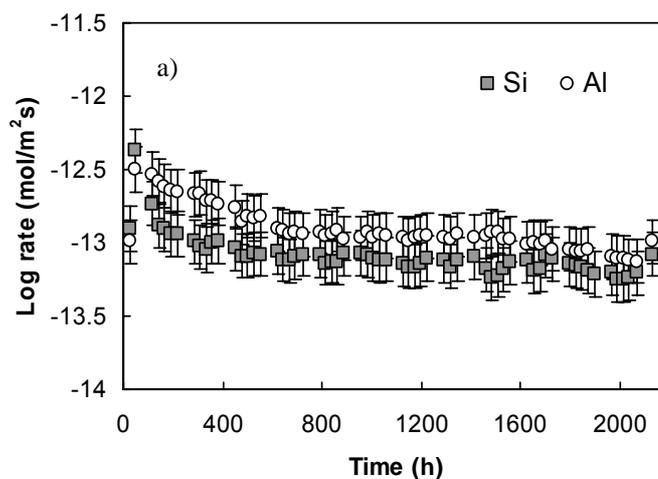


Figura 6.6a) Evolución de la velocidad de disolución de esmectita calculada a partir de la concentración de Si y Al, con el tiempo en la serie Sm-25-2e.

6.1.5. Experimentos de larga duración.

La información que nos aportan los estudios de disolución se refiere a sólidos que reaccionan rápidamente al inicio en soluciones diluidas y lentamente van evolucionando hacia condiciones de estado estacionario. A menudo estos datos no se pueden usar para evaluar el grado de congruencia de la disolución, puesto que los datos de velocidad inicial son raramente obtenidos y la presencia de fases accesorias puede complicar la interpretación. Estas características de los procesos de disolución aumentan las cuestiones acerca de si realmente se alcanza o no un verdadero equilibrio para filosilicatos a bajas temperaturas y es por ello que se han realizado algunos experimentos en celdas de flujo de larga duración para comprobar que la velocidad se mide realmente en un estado estacionario.

La disolución se llevó a cabo a pH moderadamente ácido (pH 4) en la serie Sm_25_4E para que la pérdida de masa no fuese excesiva e interfiriera en los valores de velocidad obtenidos. La duración del experimento fue de 3 meses y medio (2600 horas).

En los experimentos de disolución es habitual encontrar una zona inicial en que la velocidad es mucho mayor que al alcanzar el estado estacionario. Este comportamiento ha sido observado para numerosos silicatos y ha sido atribuido a diferentes procesos como la disolución de material fino, áreas altamente tensionadas en granos grandes o bien defectos (Holdern and Berner, 1979; Schott y col., 1981; Chou and Wollast, 1984; 1985; Knauss and Wollery, 1988; 1989; Stillings and Brantly, 1995). En consecuencia, numerosos autores aplicaron tratamientos a sus muestras para reducir el efecto del proceso inicial de disolución. Algunos autores trataron las muestras con soluciones acidas o alcalinas (e.g., Wieland and Stumm, 1992) mientras que en otros casos la muestra se dejó un tiempo en contacto con una solución similar a la que sería usada más tarde en el experimento de disolución (Nagy et al., 1991; Ganor et al., 1995; Cama et al., 2000; 2002).

Un tratamiento particular aplicado a filosilicatos es la saturación de la capacidad de cambio cationica con un único cation (e.g., Zysset and Schindler, 1996; Köhler et al., 2003).

Para comparar el efecto del pretratamiento realizado y de los cationes interlaminares, tres muestras diferentes se disolvieron en celdas de flujo con una solución a pH 4:

- 1) La esmectita potásica se utilizó como material de partida en la celda Sm-25-4b.

- 2) Esmectita potásica preacondicionada en 0.01 M KNO_3 a pH 3 (HNO_3) durante dos meses: Sm_25_4e
- 3) Muestra intercambiada con sodio. Sm_25_4Na

La Figura 6.7 muestra la evolución temporal de la concentración de silicio y de la relación Al/Si medida en las soluciones de salida. Las tres muestras presentan un comportamiento similar, siguiendo la misma tendencia pero con algunas diferencias. El estado de disolución inicial dura aproximadamente unas 700 horas. Durante este periodo el silicio liberado en la serie Sm_25_4b es aproximadamente dos veces el silicio liberado en las otras dos series (en la Figura 6.5.a se puede observar la evolución de la concentración de silicio para las 3 series). La relación Al/Si indica una liberación preferencial de Si respecto a Al que progresivamente va acercándose a la estequiometría según evoluciona el proceso.

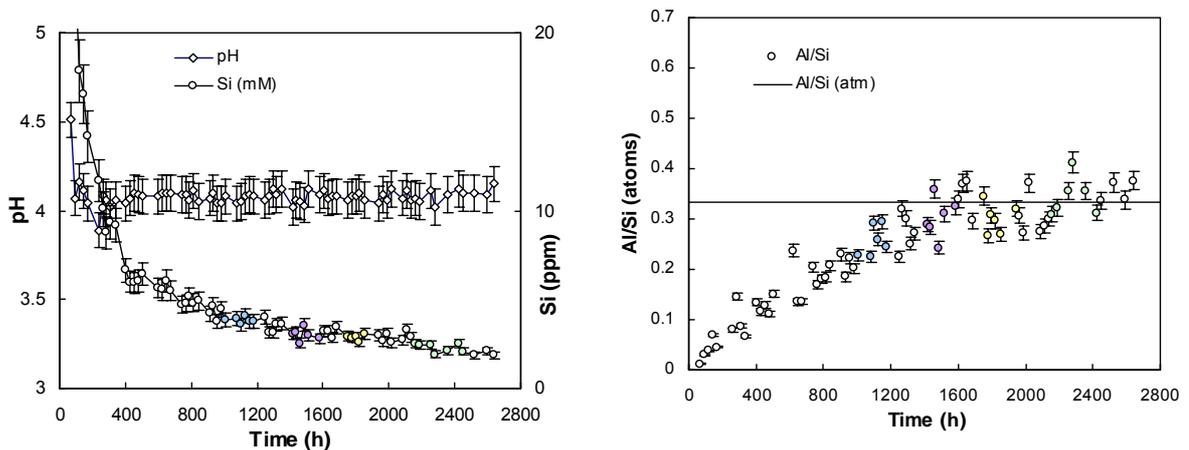


Figura 6.7 a) Evolución del pH y de la concentración de silicio con el tiempo para la celda Sm_25_4E (en color las zonas donde se ha medido la velocidad de disolución). b) Evolución de la relación Al/Si con el tiempo (la línea sólida representa la relación Al/Si estequiométrica).

Tabla 6.5. Evolución de las concentraciones de Si y Al, la relación Al/Si y el logaritmo de velocidad de disolución medido a partir de Si y Al a distintos tiempos en la serie Sm_25_4e.

tiempo(h)	pH salida	Si (μM)	Al (μM)	Al/Si (atm)	log RSi	log RAl
1009-1177	4.07 ± 0.02	0.11 ± 0.16	0.03 ± 0.10	0.26 ± 0.03	-13.71 ± 0.04	-13.83 ± 0.10
1413-1581	4.06 ± 0.04	0.09 ± 0.33	0.02 ± 0.03	0.30 ± 0.04	-13.82 ± 0.11	-13.87 ± 0.03
1749-1941	4.07 ± 0.02	0.08 ± 0.16	0.02 ± 0.10	0.30 ± 0.03	-13.84 ± 0.05	-13.88 ± 0.12
2157-2422	4.08 ± 0.04	0.07 ± 0.24	0.02 ± 0.03	0.34 ± 0.04	-13.93 ± 0.11	-13.92 ± 0.05

Cabe preguntarse ¿de dónde viene esa sílice? Como las soluciones de salida de las tres series están subsaturadas con respecto a las fases de aluminio (gibbsite, caolinita,

esmectita), se puede asumir que el aluminio total medido representa la esmectita disuelta. La diferencia entre el silicio total en solución y el silicio estimado para la esmectita disuelta debería corresponder a otra sílice liberada. No es simple contabilizar la diferencia entre la liberación de Si inicial entre las esmectitas K y Na. En cierta manera, el procedimiento de saturación en sodio, aunque virtualmente similar al de saturación en potasio, ha contribuido a eliminar el exceso de sílice de las superficies externas y acorta en aproximadamente 500 horas el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario.

Respecto a la estequiometría (figura 6.8.b), en serie Sm-25-4b la relación Al/Si está por debajo de la estequiométrica hasta llegar a unas 2400 horas, donde la relación alcanza un valor muy cercano a la relación Al/Si teórica. En la serie Sm_25_4E los valores presentan una mayor dispersión pero la tendencia es la misma, la relación Al/Si va aumentando progresivamente hasta que a partir de las 1600 horas los valores rondan la estequiometría. Esto confirma el hecho de que el pretratamiento de las muestras ayuda a que la disolución tenga lugar congruentemente.

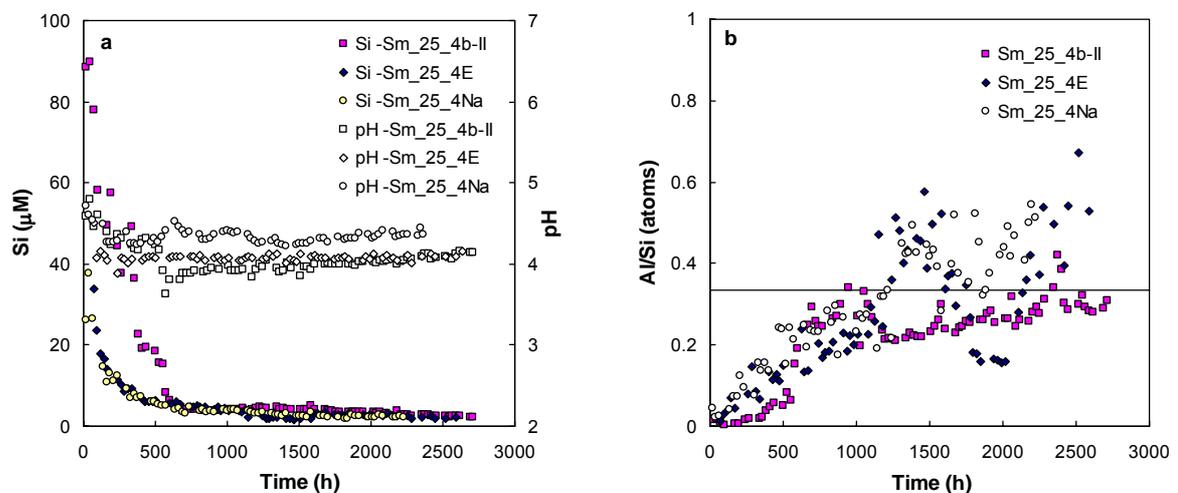


Figura 6.8 a) Evolución del pH y la concentración de silicio con el tiempo para las celdas realizadas a pH 4. b) evolución de la relación Al/Si en las mismas celdas.

Por último para el experimento Sm_25_4Na parece que la relación Al/Si se estabiliza incluso antes que la serie Sm_25_4E (a partir de unas 1200 horas). La relación va aumentando, y aunque los valores están algo dispersos, la media $\text{Al/Si}=0.423$ indica una liberación preferente de Al frente a Si.

6.1.6 Efecto del pretratamiento

Al igual que han mostrado otros autores (e.g., Metz et al., 2005) los valores de velocidad obtenidos para las celdas de esmectita pretratada y esmectita sin pretratar son iguales. Esto se puede comprobar en la Tabla 6.3 y 6.5 donde se observa que para la serie Sm_25_4b preparada con esmectita sin pretratar el logaritmo velocidad medida para la liberación de silicio a 2700 horas es de $-13.93 \pm 0.32 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, y para la serie Sm_25_4E la velocidad medida a 2400 horas es de $-13.94 \pm 0.11 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

El cambio relativo de la concentración de un elemento j con el tiempo se puede estudiar utilizando la siguiente expresión (Metz et al., 2005):

$$\frac{\Delta c_j(t)}{\Delta c_j(\text{estadio}_{\text{estacionario}})} = \frac{c_{j,\text{out}}(t) - c_{j,\text{inp}}(t)}{c_{j,\text{out}}(s.s) - c_{j,\text{inp}}(s.s)} \quad [6.1]$$

donde $c_{j,\text{out}}(t)$ y $c_{j,\text{inp}}(t)$ son las concentraciones del elemento j a un tiempo t en la solución de salida y entrada respectivamente, (recordar que en nuestros experimentos las concentraciones de entrada son igual a cero) y $c_{j,\text{out}}(s.s)$ y $c_{j,\text{inp}}(s.s)$ son el valor medio de las concentraciones de salida y entrada medidas en estado estacionario. En

el caso presente se reduce a la razón $\frac{c_{j,\text{out}}(t)}{c_{j,\text{out}}(s.s)}$.

Representando la variación de concentración de silicio y aluminio respecto al tiempo (figura 6.6) podemos observar la diferencia de comportamiento entre la muestra preacondicionada y la que muestra en crudo.

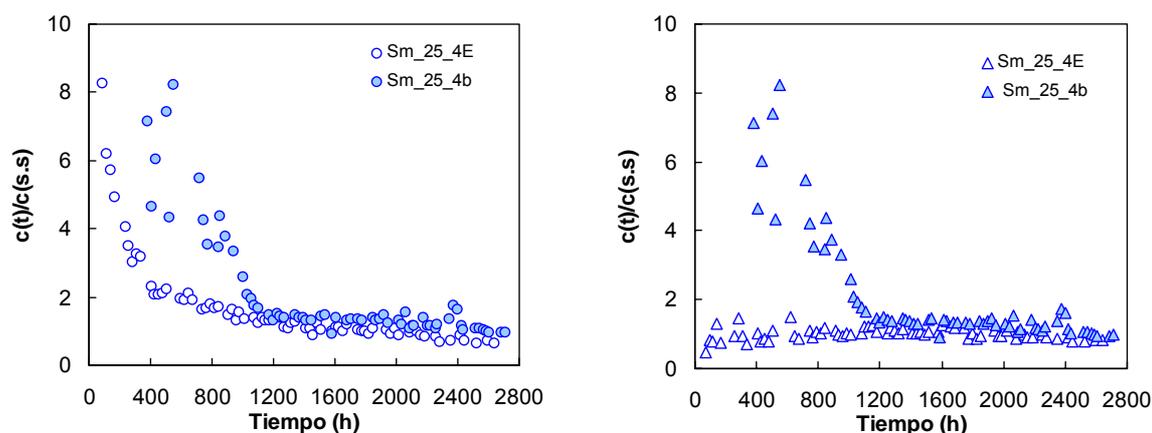


Figura 6.9. Representación de la evolución de la concentración de silicio (a) y aluminio (b) con el tiempo para una celda a pH 4 en la que se utilizó esmectita preequilibrada (Sm_25_4E) y otra con esmectita sin pretratar (Sm_25_4b).

En la Figura 6.9.a se observa que al comienzo de los experimentos de flujo la concentración de silicio es muy alta (alcanzando la relación $c(t)/c(s.s)$ un valor de 8.5 en el caso de la muestra pretratada que es la misma relación que obtuvieron Metz et al. (2005) para sus celdas a pH 3) y a medida que avanza el experimento va disminuyendo hasta alcanzar el estado estacionario y la relación $c(t)/c(s.s) = 1$. El efecto del precondicionado hace disminuir la relación, tanto en el caso de Si como Al, aunque en aluminio esta disminución es mucho más acusada).

De esta forma podemos concluir que la velocidad de disolución inicial disminuye cuando realizamos un pretratamiento a las muestras, y el estado estacionario se alcanza en menor tiempo. Sin embargo la velocidad de disolución medida en estado estacionario es la misma en ambos casos.

6.2. Experimentos es reactores tipo batch.

6.2.1. SERIES A

6.2.1.1. Evolución del pH y la concentración de Si, Al, Mg y Fe.

La evolución del pH y la composición de las soluciones de salida respecto al tiempo para la series A de experimentos de disolución en reactores tipo batch, de duración 155 días, se puede observar en la Figura 6.10. Las concentraciones de Si, Al, Mg y Fe se midieron a lo largo de la duración de todos los experimentos, aunque en muchos de ellos Fe y Mg se encuentran por debajo del límite de detección. Los valores de pH, concentración de Si, Al, Mg y Fe así como la saturación de la solución (ΔG_r) para los distintos minerales se recogen en el Anexo III para cada experimento.

En la figura se observa que en general el pH se mantiene estable en los experimentos, aunque existen algunos problemas en la zona de pH ligeramente ácida-neutra, en la que el pH va aumentando y se estabiliza a un pH más alto que el pH de la solución tampón inicial. Para la serie A-R05, a pH 5 existe un aumento brusco de pH a 10 días, llegando a alcanzar un pH cercano a 8 al final de la misma. En la serie A-R06, pH 6 observamos la misma tendencia, un aumento progresivo a partir de 10 días que alcanza igualmente pH 8. Para la serie A-R08, a pH 11.5, el pH fue disminuyendo hasta alcanzar un pH cercano a 8. En estos experimentos se tomo como pH de la experiencia el valor medio del rango usado para calcular la velocidad.

Respecto a la tendencia observada para la evolución de la concentración de silicio es general en todos los experimentos batch independientemente del pH y de la duración del experimento. En un primer momento se observa un aumento brusco de la concentración de forma lineal (las primeras 700 horas aproximadamente); posteriormente la pendiente de la curva se atenúa al saturarse la solución (a partir de unas 200-2500 horas). La evolución de la concentración del aluminio sigue el mismo patrón que para el silicio. Las concentraciones de aluminio medidas en torno a la neutralidad son muy bajas, (series A-R05 y A-R06 y A-R07) y los datos presentar mayor dispersión.

Tanto Magnesio como hierro presentan el mismo patrón de comportamiento que silicio y aluminio, una liberación inicial rápida seguida de una estabilización hacia un valor constante. Esta estabilidad se alcanza mucho antes para magnesio y hierro que para aluminio y silicio, de forma que la pendiente de la zona inicial sigue la siguiente secuencia Silicio > Aluminio > Magnesio/Hierro.

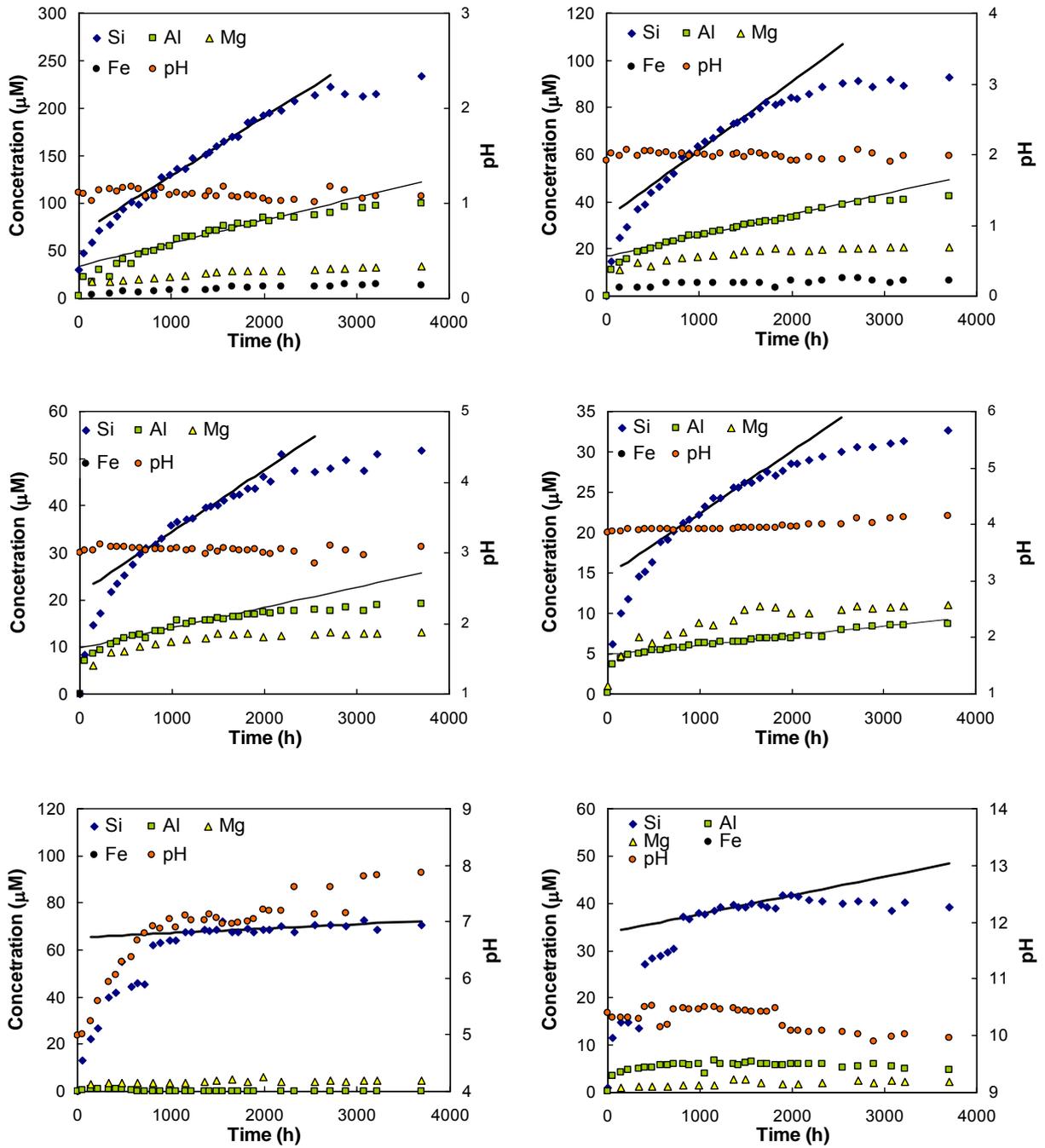


Fig. 6.10. Evolución del pH, concentraciones de Si, Al, Mg y Fe para los experimentos tipo batch para la serie A de duración 155 días.

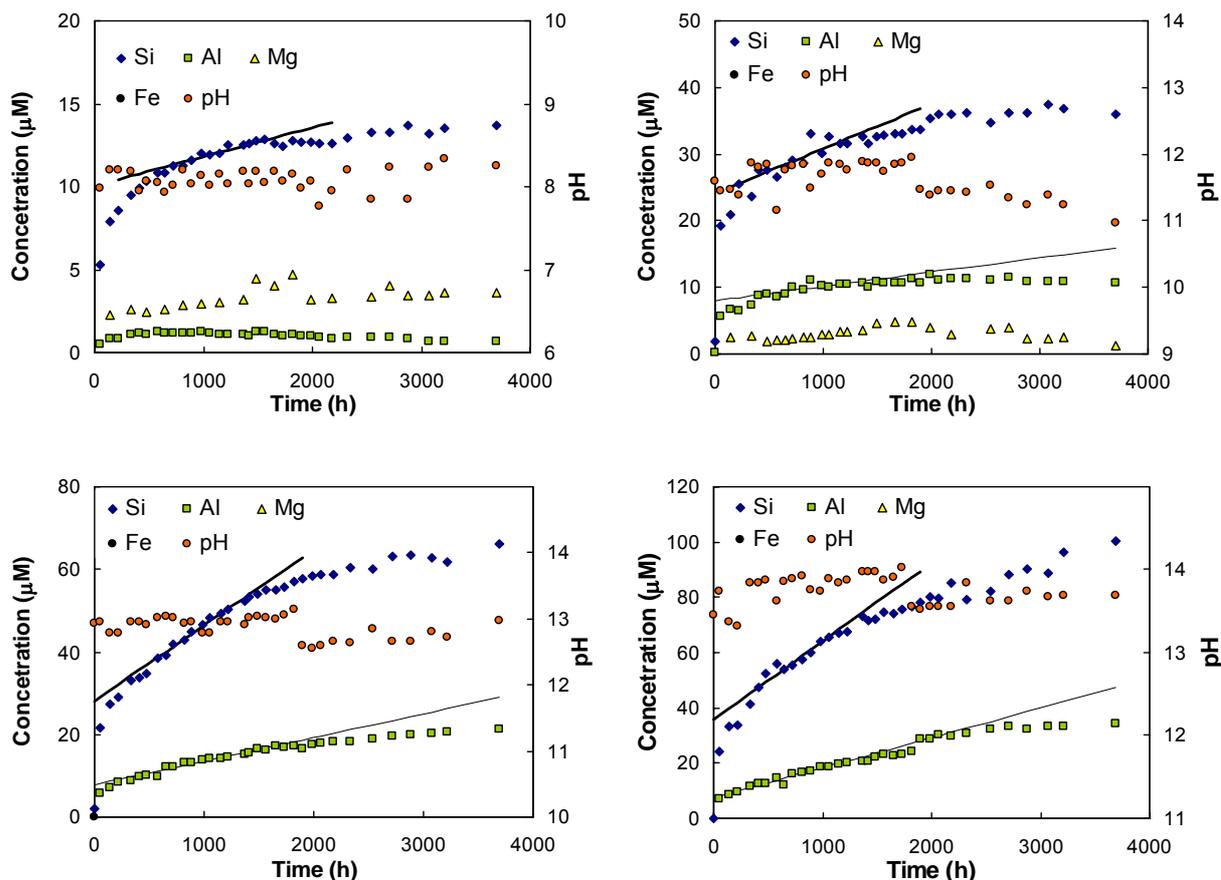


Fig. 6.10. (continuación) Evolución del pH, concentraciones de Si, Al, Mg y Fe para los experimentos tipo batch para la serie A de duración 155 días.

6.2.1.2. Estequiometría

Se observó también para cada experimento la tendencia de la estequiometría midiendo las relaciones Al/Si, Mg/Si y Fe/Si para cada extracción. La evolución de la relación Al/Si con el tiempo para los distintos valores de pH se observa en la Figura 6.11.

En el intervalo ácido, $1 \leq \text{pH} \leq 3$, se observa una liberación preferente de aluminio frente a silicio de forma que la relación aumenta a medida que aumenta el pH desde 0.39 a pH 3 hasta 0.44 a pH 1. A pH 4 existe un descenso brusco de la cantidad de aluminio en solución, que llega a concentraciones extremadamente bajas a pH 7, donde la relación media es de 0.01, de forma que al igual que en las celdas de flujo es posible que el aluminio se reabsorba o precipite.

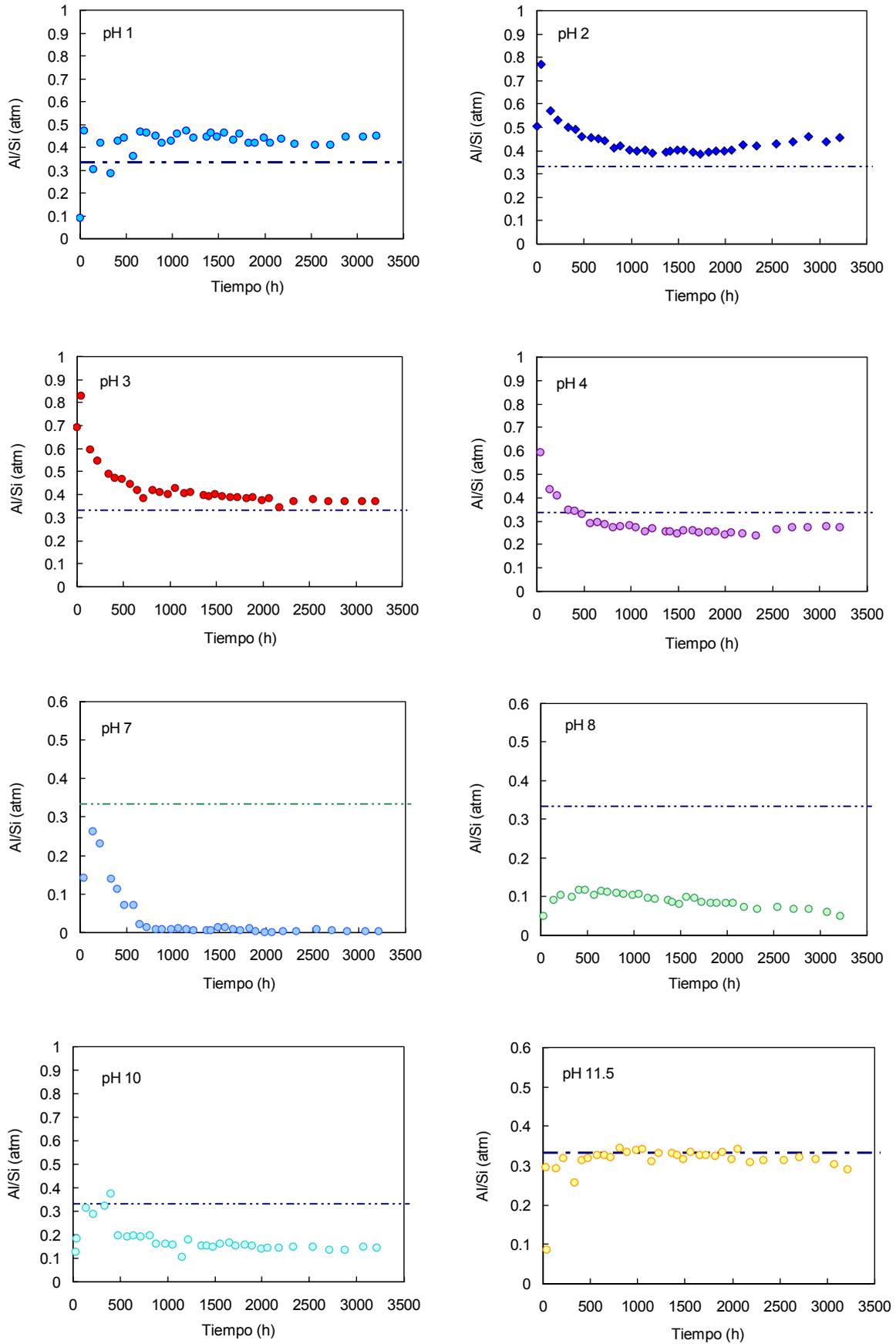


Figura 6.11. Evolución de la relación Al/Si a lo largo del tiempo para los experimentos tipo batch.

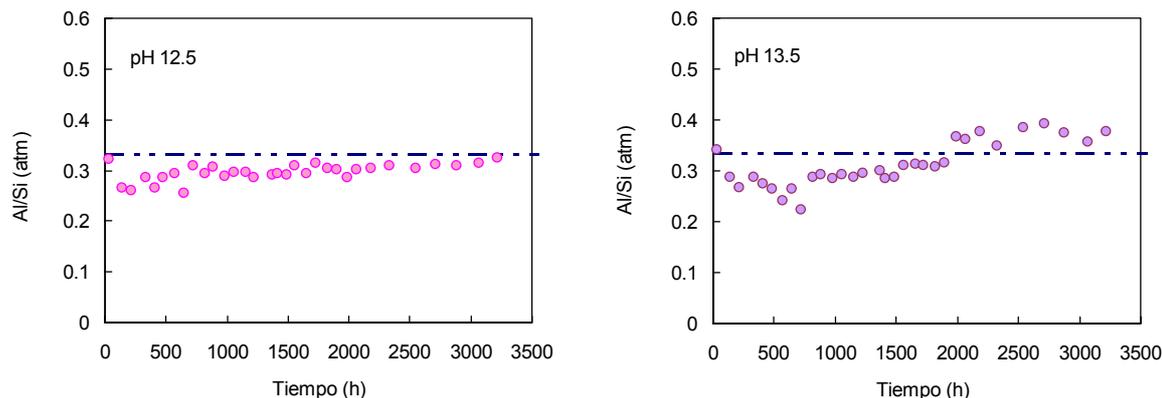


Figura 6.11. Evolución de la relación Al/Si a lo largo del tiempo para los experimentos tipo batch.

A pH 8 la relación vuelve a aumentar de forma progresiva hasta pH 11.5 desde 0.08 a pH 8, 0.15 a pH 10 y 0.33 a pH 11.5, donde la disolución es congruente. En el rango de pH 12-13 la relación Al/Si es muy cercana a la estequiometría.

En general la relación Al/Si en las series en medio ácido es variable las primeras 400-500 horas; siguiendo distintas tendencias; a pH 1 va aumentando, a pH 2,3 y 4 va disminuyendo progresivamente y luego se va aproximando de forma asintótica a un valor estable. A pH 7 existe una disminución progresiva de la concentración de aluminio en las primeras 500 horas y a luego se estabiliza. A partir de pH 8 parece que el tiempo en que se estabiliza la relación Al/Si es menor, de forma que por ejemplo a pH 12.5 la relación es estable prácticamente desde el inicio.

Por otro lado, la evolución con el pH de la relación Mg/Si que se recoge en la figura 6.12, muestra valores mucho más dispersos que en el caso de Al/Si. De esta forma la tendencia en el rango de pH 1-8 indica que existe una liberación preferencial de Mg. Realmente la relación Mg/Si es muy cercana a la estequiometría a pH 1 con un valor de 0.17, la media calculada para la estequiometría a pH 2, 3, 4 y 7 va aumentando desde 0.27 a pH 2 hasta 0.42 a pH 7, de forma que a medida que aumenta el pH se ve favorecida la liberación de Mg a la solución frente a silicio.

A partir de pH 8 la relación va disminuyendo de forma que a pH 10 está por debajo de la relación estequiométrica. A pH 11 la relación oscila mucho con el tiempo de forma que parece que también queda por debajo de la estequiometría, exceptuando 3 puntos entre 155-2000 horas que quedan por encima. Por último, a pH 12 y 13 no se ha podido medir el Mg por estar por debajo del límite de detección. Esto puede ser debido a la precipitación del Mg formando parte de fases secundarias como brucita, o bien a una reabsorción en el espacio interlaminar, cuestión que se discutirá en el capítulo siguiente.

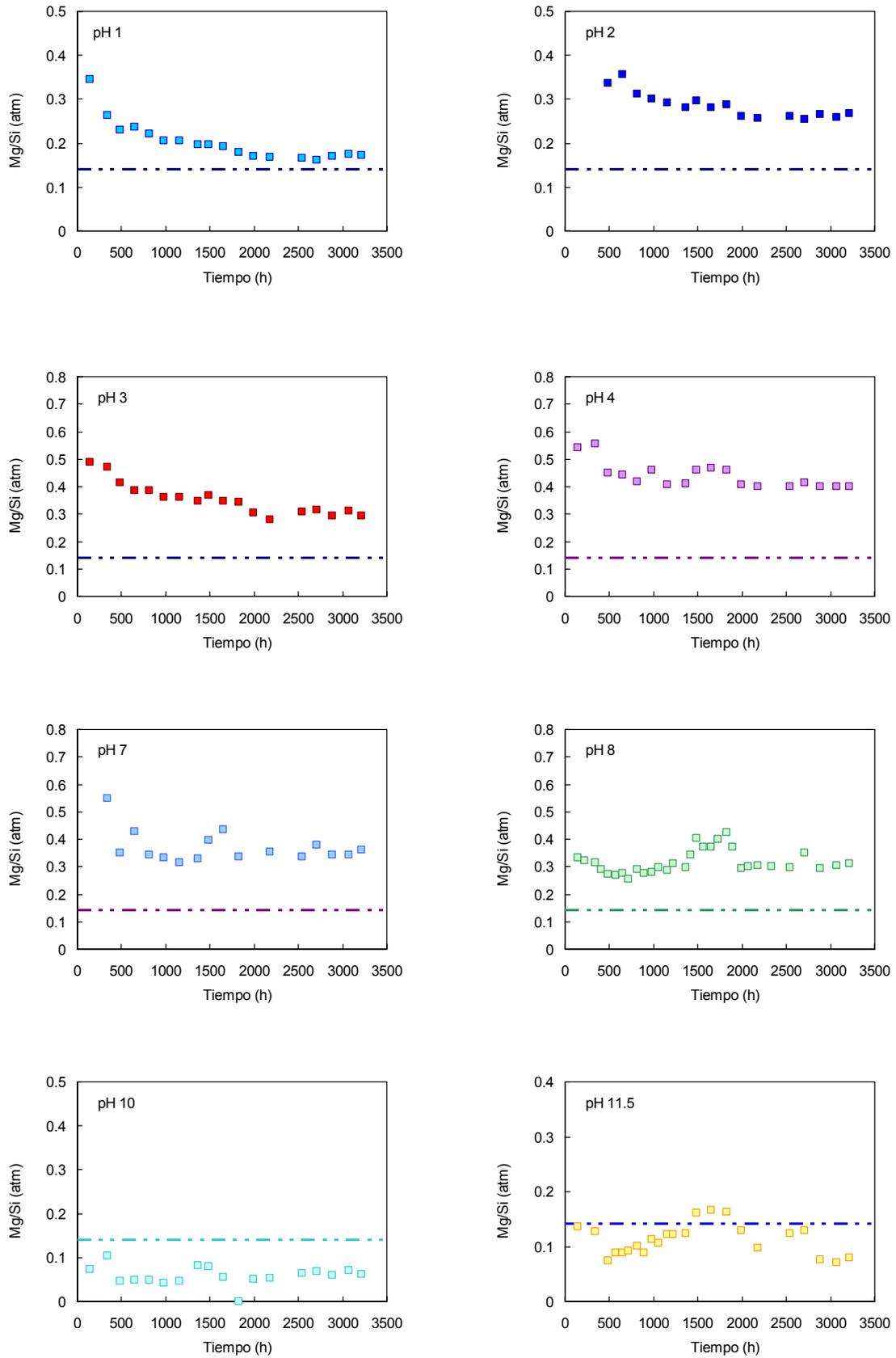


Figura 6.12. Evolución de la relación Mg/Si con el tiempo para los batch correspondientes a la serie A.

La relación Fe/Si no se ha podido estudiar en el rango completo de pH, puesto que además de que la relación teórica en la fórmula estructural es muy baja (0.056), sólo se pudo medir la concentración de hierro a pH 1 y 2 (Figura 6.13). A pH 1 la liberación de silicio a la solución se ve favorecida frente al hierro de forma que la relación se mantiene constante desde el inicio de la serie con un valor medio de 0.032 frente a 0.056 que es el valor estequiométrico. A pH 2 la relación es más variable disminuyendo las primeras 1500 horas para luego permanecer más o menos estable. El valor medio de la relación 0.036 es un poquito mayor que a pH 1. A partir de pH 3, el hierro está por debajo del límite de detección. Esto puede ser debido a la precipitación del hierro formando parte de fases secundarias como hematites o $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

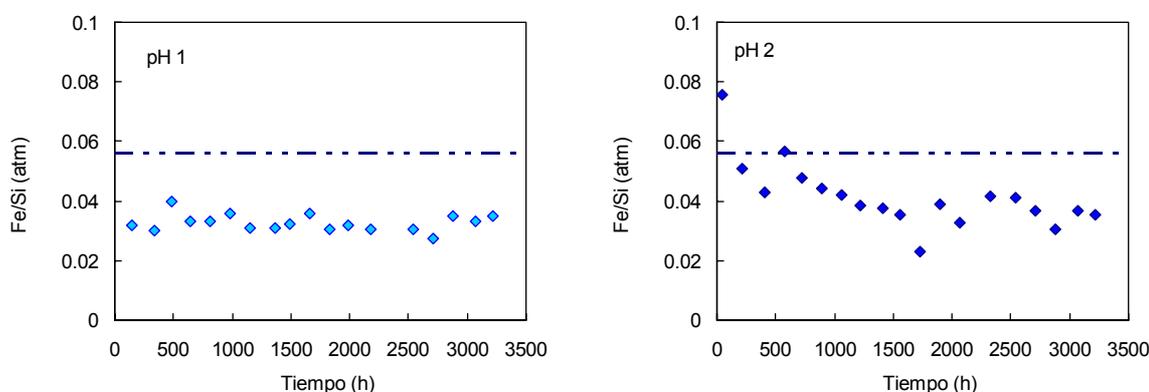


Figura 6.13. Evolución de la relación Fe/Si con el tiempo para los batch correspondientes a la serie A.

6.2.1.3. Saturación

Los valores de la energía libre de la reacción de disolución, ΔG_r , a todos los pH se representa en la figura 6.14. Las barras verticales representan la evolución de la saturación con el tiempo en cada uno de los experimentos, de forma que con forme avanza el tiempo aumenta la concentración de iones en solución y la saturación, de forma que ΔG_r va aumentando. Para representar los valores de ΔG_r con el tiempo se ha considerado un valor medio de pH para cada experimento. En todos los casos se observan valores por debajo de la saturación.

En la zona de pH ácido, $1 \leq \text{pH} \leq 4$, los valores de ΔG_r van aumentando conforme disminuye el pH desde valores entre -39.08 y $-33.66 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pH 1 y -32.93 y $-28.65 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pH 2, lo que se puede considerar condiciones lejos del equilibrio. A pH 3 y 4 los valores continúan por debajo de la saturación, aunque aumentan considerablemente

con respecto a pH 1 y 2, llegando hasta $-15.38 \text{ kcal mol}^{-1}$. En la zona cercana a la neutralidad, en los batch a pH 7 y 10 las soluciones evolucionan alcanzando valores cercanos a la zona de equilibrio (alrededor de -3 kcal mol^{-1}). Por último a pH muy alcalinos, los valores de ΔG_r vuelven a alejarse del equilibrio disminuyendo a medida que aumenta el pH, desde $-8.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pH 11.5 hasta $-31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pH 13.5, acercándose de nuevo a las condiciones lejos de equilibrio.

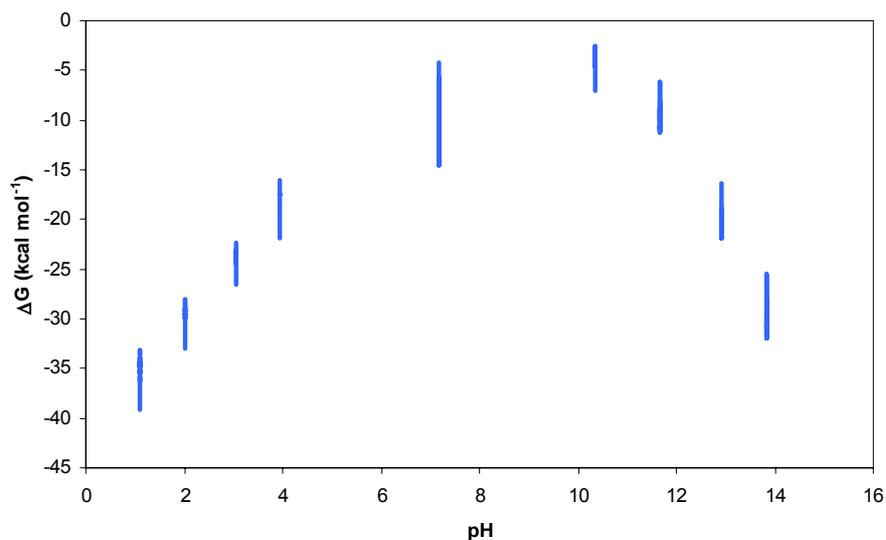


Figura 6.14. Evolución de la energía libre de la reacción para los batch de la serie A. Cada barra vertical representa la evolución de ΔG_r con el tiempo en cada batch, tomando un valor medio de pH para cada una de ellas.

En el Anexo III se dan los valores de saturación respecto a las distintas fases para los experimentos correspondientes a la serie A.

Respecto a la K-montmorillonita, las soluciones están subsaturadas en todos los casos y bastante lejos del equilibrio a pH muy ácido y muy básico. Con forme aumenta el pH desde 1 hasta 7 la saturación va aumentando hasta alcanzar valores muy cercanos al cero en los reactores A-R05, A-R06 y A-R07 a pH 7, 8 y 10. Para las fases de sílice, SiO_2 amorfa, las soluciones valores cercanos a la saturación, entre $1\text{-}5 \text{ kcal mol}^{-1}$. De esta forma con forme aumenta el pH desde 1 hasta 13.5 la saturación respecto a SiO_2 va disminuyendo, lo cual es lógico porque con el aumento de pH aumenta la solubilidad. Para las fases aluminicas, como la gibsita, boehmita, caolinita y moscovita, las soluciones se encuentran sobresaturadas en torno a la zona neutra. A pH 7 y 8 las soluciones están

saturadas respecto a todas las fases alumínicas consideradas, sin embargo a pH 10 sólo se encuentran sobresaturadas respecto a moscovita.

Respecto a la fase magnésica, brucita, en el intervalo de pH 1-3 las soluciones están bastante lejos del equilibrio, alrededor de 20 kcal mol⁻¹, Entre pH 4 y 8 la saturación aumenta pero sigue siendo lejana al equilibrio, en torno a -10 kcal mol⁻¹. A pH 10, las soluciones están muy próximas al equilibrio y a 11.5 se encuentran sobresaturadas. A pH 12.5 y 13.5 no hay medidas de magnesio puesto que estaban por debajo del límite de detección, por lo que para realizar los cálculos de saturación en los reactores A-R09 y A-R10 se consideraron las soluciones en equilibrio con brucita.

En el caso de las fases férricas consideradas, Fe(OH)₃ amorfo, goethita, hematites y K-nontronita, las soluciones están por debajo de la saturación para pH 1 y 2 respecto a todas las fases. A partir de pH 3 se encuentran sobresaturadas respecto a goethita, hematites y nontronita pero no respecto a Fe(OH)₃. A partir de pH 4 todas las soluciones están sobresaturadas para goethita, hematites y K-nontronita manteniendo un valor constante e independiente del pH de 6.96, 15.18 y 12 kcal mol⁻¹ respectivamente. Para Fe(OH)₃ amorfo las soluciones se encuentran en equilibrio desde pH 3 hasta 13.5 debido a que se impuso esta condición por estar el hierro por debajo del límite de detección.

La mayor saturación observada en las soluciones de los experimentos en batch respecto a las soluciones procedentes de las celdas de flujo puede ser la causa de que las velocidades de disolución derivadas de los experimentos en reactor tipo batch sean inferiores, a determinados rangos de pH, a las calculadas a partir de experimentos de flujo.

6.2.1.4. Velocidades de disolución

Para el cálculo de velocidad de disolución de silicio se tomó el valor de la pendiente de la recta, marcada con una línea sólida en la Figura 6.10, correspondiente a una variación lineal de la concentración con el tiempo, obtenida mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Sustituyendo su valor en la Ecuación 5.12 se obtuvieron los valores de velocidad. En cada caso la recta está formada al menos por 5 puntos y medida a partir de 10 días. Las velocidades de disolución de silicio medidas para cada experimento se recogen en la tabla 6.6. El término velocidad de disolución aparente se usa debido a que estas velocidades se obtienen a partir del flujo neto de silicio durante los experimentos, y en algunos casos pueden resultar de la combinación de la disolución de esmectita y de la precipitación de las fases secundarias o bien el silicio puede ser retenido por el efecto de los coloides (Kölher et. al. 2003).

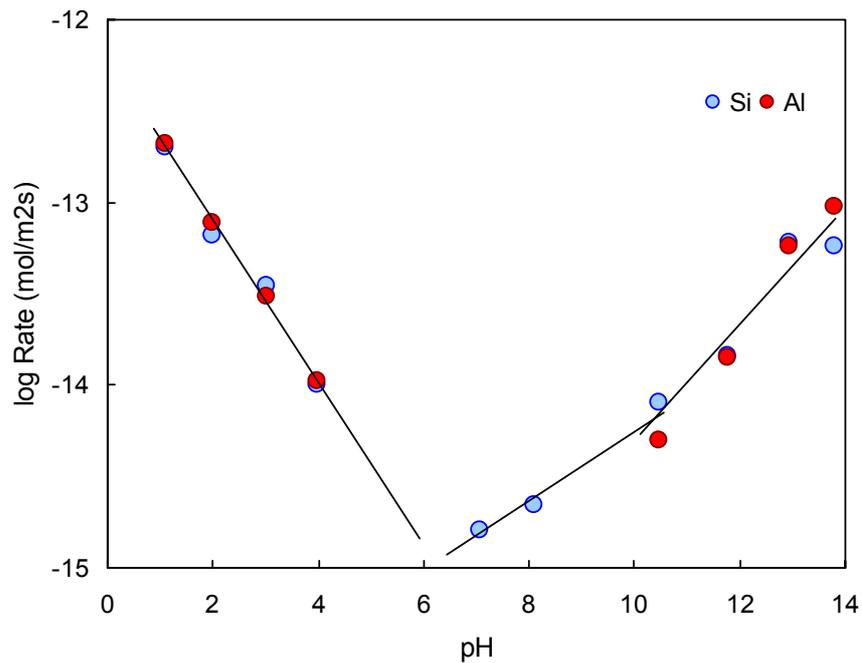


Figura 6.15. Variación del logaritmo de la velocidad de disolución de esmectita en función del pH

En la Figura 6.15 se ha representado el logaritmo de la velocidad de disolución calculada a partir de la concentración de silicio y aluminio frente al pH, de forma que se puede observar que las velocidades de disolución siguen una tendencia similar a la observada para los experimentos de flujo continuo. Las líneas sólidas indican que podríamos ajustar estos resultados con tres líneas rectas. Los valores más altos de velocidad de disolución de silicio se observan a pH muy ácidos. Estos valores van disminuyendo hasta alcanzar valores mínimos en la zona neutra (entre pH 6.65 y 9.23), para volver a aumentar con forme aumenta el pH en la zona alcalina. Alrededor de pH 10 se observa un cambio de pendiente en el aumento de velocidad, al igual que en las celdas de flujo.

Si comparamos estos valores de velocidad de disolución con los obtenidos en los experimentos de flujo observamos diferencias de hasta 0.3 unidades logarítmicas en la zona de pH neutro.

Tabla 6.6. Valores calculados para la velocidad de disolución de esmectita obtenida a partir de la concentración de silicio y aluminio para los reactores tipo batch.

Reactor	Duración (h)	pH		Rdiss Si	log	Rdiss Al	Log
		inicial	medio	(mol m ⁻² s ⁻¹)	Rdiss Si	(mol m ⁻² s ⁻¹)	Rdiss Al
A-R01	2400	1.11	1.10	2.01·10 ⁻¹³	-12.670	2.09·10 ⁻¹³	-12.679
A-R02	2400	1.92	1.98	6.60·10 ⁻¹⁴	-13.181	7.76·10 ⁻¹⁴	-13.110
A-R03	2400	3.00	3.03	3.50·10 ⁻¹⁴	-13.456	3.06·10 ⁻¹⁴	-13.514
A-R04	2400	3.85	3.97	1.01·10 ⁻¹⁴	-13.995	1.05·10 ⁻¹⁴	-13.977
A-R05	2400	4.98	7.06	1.60·10 ⁻¹⁵	-14.796	-	-
A-R06	2400	10.34	10.46	8.11·10 ⁻¹⁵	-14.0912	5.02·10 ⁻¹⁵	-14.300
A-R07	2400	8.44	8.09	2.21·10 ⁻¹⁵	-14.655	-	-
A-R08	2400	11.59	11.77	1.45·10 ⁻¹⁴	-13.840	1.4·10 ⁻¹⁴	-13.854
A-R09	2400	12.46	12.94	6.04·10 ⁻¹⁴	-13.219	5.79·10 ⁻¹⁴	-13.237
A-R10	2400	13.44	13.79	5.78·10 ⁻¹⁴	-13.238	9.43·10 ⁻¹⁴	-13.025

6.2.2. SERIES B

Esta segunda serie de experimentos se realizaron para comprobar como afecta el cambio de condiciones como la relación sólido/líquido, la fuerza iónica y la duración en la saturación de las soluciones y por tanto en la velocidad de disolución obtenida. En este caso se muestran los resultados obtenidos para la serie B. de experimentos en batch, en los que la duración es 55 días, la relación sólido/líquido es de 2 gL⁻¹, y la fuerza iónica 0.1M KNO₃.

6.2.2.1. Evolución del pH y la concentración de Si, Al, Mg y Fe.

La evolución del pH y la composición de las soluciones de salida respecto al tiempo para la serie b de experimentos de disolución en reactores tipo batch, de duración 55 días, se puede observar en la Figura 6.16. Las concentraciones de Si, Al, Mg y Fe se midieron a lo largo de la duración de todos los experimentos, aunque en muchos de ellos Fe y Mg se encuentran por debajo del límite de detección. Los valores de pH, concentración de Si, Al, Mg y Fe así como la saturación de la solución (ΔG_r) para los distintos minerales se recogen en el Anexo III para cada experimento.

En la figura se observa que en general el pH se mantiene estable en los experimentos, aunque existen algunos problemas por ejemplo en la experiencia a pH 5 existe un aumento brusco de pH a 10 días, llegando a alcanzar un pH cercano a 8 al final de la misma. A pH 6 observamos la misma tendencia, un aumento progresivo a partir de 10

días que alcanza igualmente pH 8. Para el experimento B-R11 a pH 11.5, el pH fue disminuyendo hasta alcanzar un pH cercano a 8. En estos experimentos se tomo como pH de la experiencia el valor medio del rango usado para calcular la velocidad.

La evolución de la concentración de silicio sigue la misma tendencia que en la serie A de forma que inicialmente se observa un aumento brusco de la concentración de forma lineal (las primeras 200-400 horas aproximadamente); posteriormente la pendiente de la curva se atenúa al saturarse la solución. En estas series, al contrario que en la serie A, no se puede observar la evolución hacia una concentración constante.

La evolución de la concentración del aluminio, magnesio y hierro siguen el mismo patrón que para el silicio. A pH 4 la concentración de aluminio sigue una tendencia anómala disminuyendo conforme aumenta el tiempo, de modo que no se tomo la medida de velocidad para este reactor (B-R03'). Las concentraciones de aluminio no se pudo medir en la serie B-R04, que estabiliza a pH 7, pero se tomo la medida en la serie B-R05, a pH 7.5. en la serie B-R09 y B-R10 a pH 9 y 10 respectivamente, la concentración de aluminio es demasiado baja para poder medir la pendiente. A pH 12 y 13 las concentraciones aumentan de nuevo y son medibles.

El Magnesio presenta problemas de medida a pH>10 donde las concentraciones están por debajo del límite de detección y respecto al hierro se encuentra por debajo del límite de detección a pH>7.

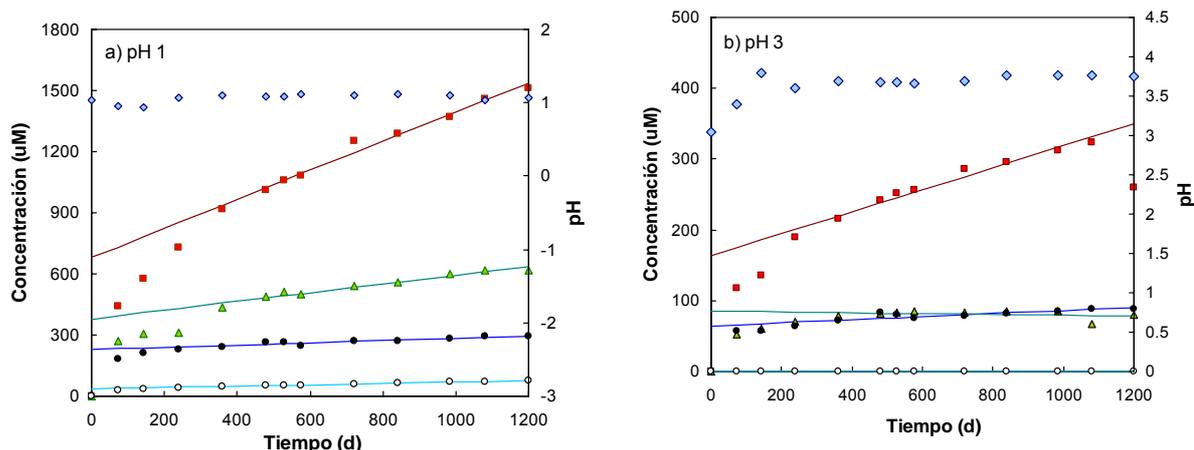


Figura 6.16. Evolución del pH, concentraciones de Si, Al, Mg y Fe para los experimentos tipo batch para la serie B de duración 55 días.

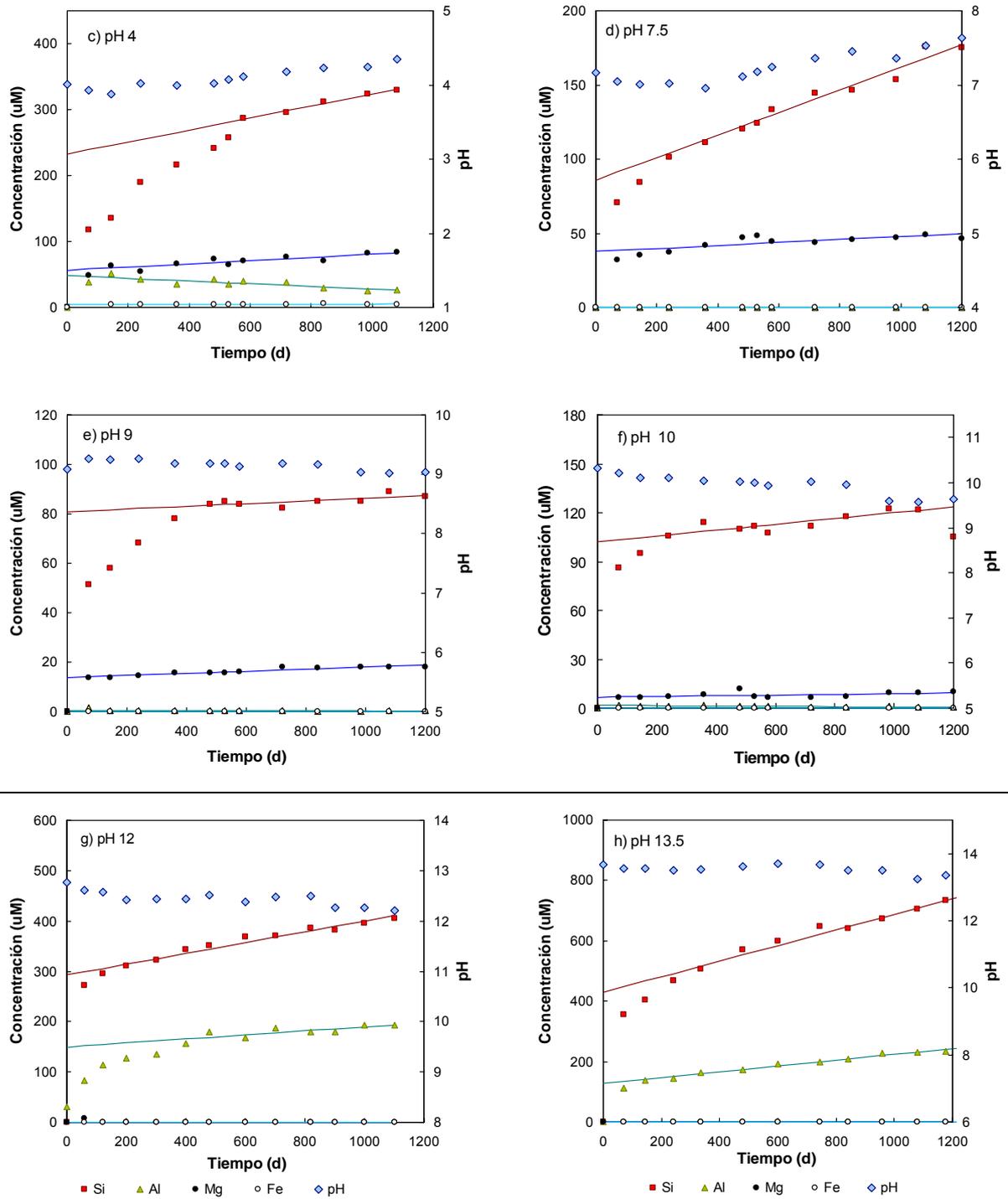


Figura 6.16 (continuación) Evolución del pH, concentraciones de Si, Al, Mg y Fe para los experimentos tipo batch para la serie B de duración 55 días.

6.2.2.2. Estequiometría.

La estequiometría es un poco diferente de la encontrada en las series A, por se podría deducir que no depende únicamente del pH, la fuerza iónica y la relación sólido/líquido influyen en que la disolución se desarrolle de forma congruente.???EN REALIDAD ES LA MISMA TENDENCIA.

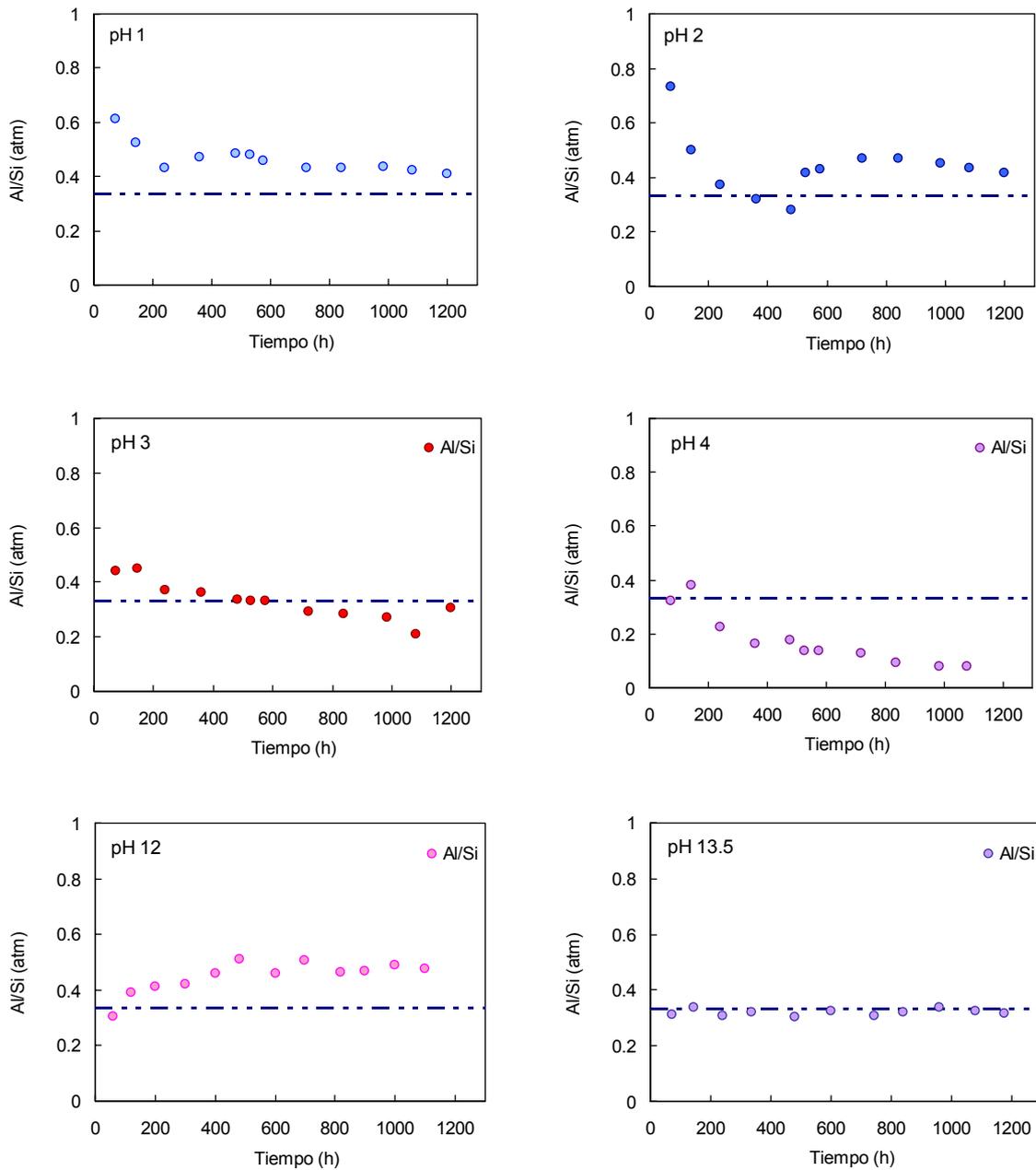


Figura 6.17. Evolución de la relación Al/Si a lo largo del tiempo para los experimentos tipo batch.

En general la relación Al/Si en las series en medio ácido es variable al inicio de la reacción, como se mostraba en la serie A 400-500; aunque siguiendo distintas tendencias; a pH 1 la relación Al/Si es de 0.45 por lo que está por encima de la estequiometría, al igual que en su serie A homóloga (Al/Si=0.39), indicando una liberación preferente de aluminio. A pH 2,3 y 4 va disminuyendo progresivamente, 0.41, hasta 0.14. En el rango de pH 7-11.5 las concentraciones de aluminio son muy pequeñas y la relación Al/Si disminuye muchísimo, por lo que no se ha representado en la figura 6.17. Los valores medios de la relación a estos pH son 0.045, 0.0029, 0.0078 y 0.15 respectivamente. A pH 12 la relación muestra una liberación preferente de silicio, aunque está cercana al equilibrio. Esta tendencia es justo la contraria en la serie A homóloga, A-R09, en la que esta por encima de la estequiometría. A pH 13 la disolución tiene lugar de forma congruente desde el inicio del experimento.

Por otro lado, la evolución con el pH de la relación Mg/Si que se recoge en la figura 6.18, donde se observa que en el rango de pH 1-9 existe una liberación preferencial de Mg, al igual que en la serie A. La primeras 300-400 horas de reacción la relación Mg/Si va disminuyendo en todos los casos y luego tiende a un valor estable. A pH 10 la relación disminuye, quedando por debajo de la estequiometría. Por último, a pH>11 no se ha podido medir el Mg por estar por debajo del límite de detección.

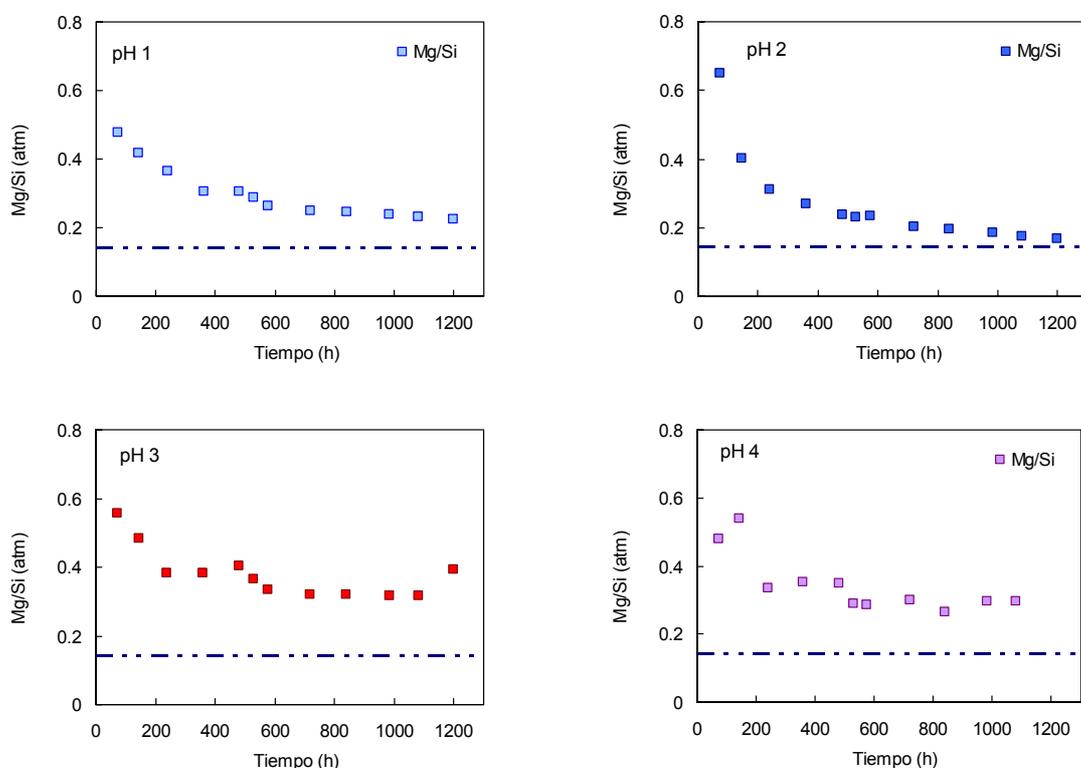


Figura 6.18. Evolución de la relación Mg/Si con el tiempo para los batch correspondientes a la serie B.

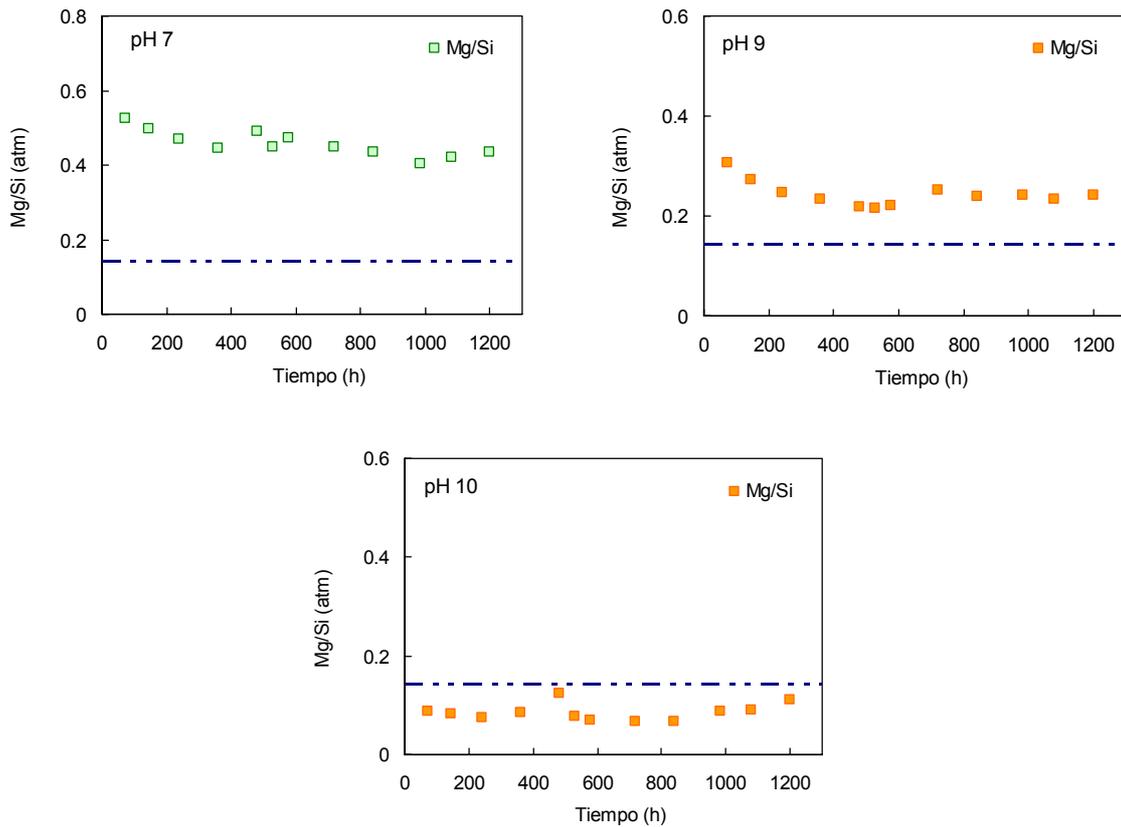


Figura 6.18(continuación). Evolución de la relación Mg/Si con el tiempo para los batch correspondientes a la serie B.

La relación Fe/Si no se ha podido estudiar a pH 1 y 2 puesto que en el resto de reactores la concentración de hierro está por debajo del límite de detección. A pH 1 se observa que la liberación de silicio a la solución se ve favorecida frente al hierro de forma que la relación se mantiene constante desde el inicio de la serie con un valor medio de 0.025 frente a 0.056 que es el valor estequiométrico. A pH 2 la relación disminuye hasta un valor medio de 0.01 y a partir de pH 3 no es medible de forma que se observa como a medida que aumenta el pH la solubilidad del Fe^{3+} disminuye.

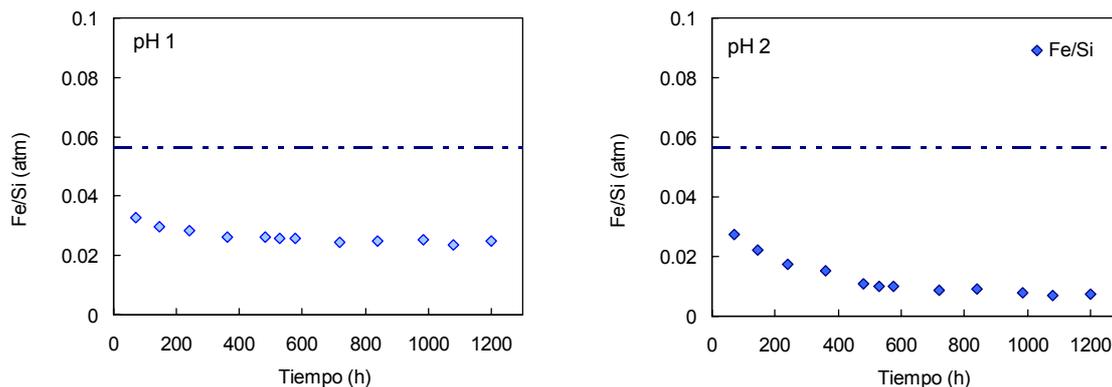


Figura 6.19. Evolución de la relación Fe/Si con el tiempo para los batch correspondientes a la serie B.

6.2.2.3. Saturación

Los valores de la energía libre de la reacción de disolución, ΔG_r , a todos los pH, para las series A y B, se representa en la figura 6.20. En esta se observa que la forma de la curva es la misma para ambas series, aunque los valores de energía libre son menores para la serie A en todos los casos, lo que implica que las soluciones en esta serie están menos saturadas. En la zona de pH ácido, $1 \leq \text{pH} \leq 4$, los valores de ΔG_r oscilan entre -31.24 y $-8.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ considerándose en la zona lejana al equilibrio. La diferencia de valores entre ambas series es mayor cuanto menor es el pH llegando a ser hasta 10 kcal mol^{-1} mayores a pH 1. En la zona cercana a la neutralidad, en los batch a pH 7-10 los valores son prácticamente iguales para ambas series, estando muy cercanos al equilibrio. Por último a pH muy alcalinos, los desde $-8.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pH 11.5 hasta $-31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pH 13.5, los valores disminuyen a medida que aumenta el pH, entre -7.13 y $-21.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ acercándose de nuevo a las condiciones lejos de equilibrio. La diferencia respecto a las serie A es aún mayor que en la zona ácida, alrededor de $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pH 13.5.

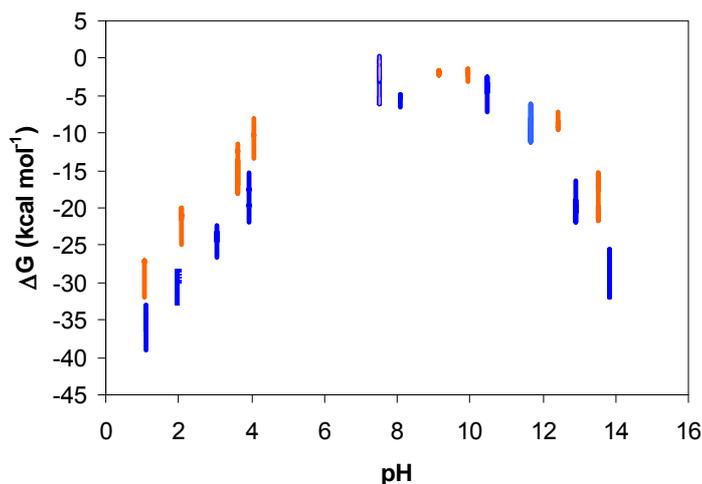


Figura 6.20. Evolución de la energía libre de la reacción para los batch de la serie A (barras azules) y B (barras naranjas). Cada barra vertical representa la evolución de ΔG_r con el tiempo en cada batch, tomando un valor medio de pH para cada una de ellas.

En el Anexo III se dan los valores de saturación respecto a las distintas fases para los experimentos realizados.

Respecto a la K-montmorillonita, las soluciones están subsaturadas en todos los casos y bastante lejos del equilibrio a pH muy ácido y muy básico. Con forme aumenta el pH desde 1 hasta 7 la saturación va aumentando hasta alcanzar valores muy cercanos al cero en los reactores B-R04 y B-R05. Para las fases de sílice, SiO_2 amorfa, las soluciones valores cercanos a la saturación, entre 1-5 kcal mol^{-1} . De esta forma con forme aumenta el pH desde 1 hasta 13.5 la saturación respecto a SiO_2 va disminuyendo, lo cual es lógico porque con el aumento de pH aumenta la solubilidad. Para las fases aluminicas, como la gibsita, boehmita, caolinita y moscovita, las soluciones se encuentran sobresaturadas en torno a la zona neutra. A pH 7 las soluciones están saturadas respecto a todas las fases aluminicas consideradas, sin embargo a pH 9 y hasta pH 12.5 sólo se encuentran sobresaturadas respecto a moscovita.

Respecto a la fase magnésica, brucita, en el intervalo de pH 1-3 las soluciones están bastante lejos del equilibrio, alrededor de 20 kcal mol^{-1} , Entre pH 4 y la saturación aumenta pero sigue siendo lejana al equilibrio, en torno a -8 kcal mol^{-1} . A pH 10, las soluciones están muy próximas al equilibrio (-3.2 kcal mol^{-1}). A pH 12.5 y 13.5 no hay medidas de magnesio puesto que estaban por debajo del límite de detección, al igual que

en la serie A, por lo que para realizar los cálculos de saturación en los reactores B-R12 y B-R13 se consideraron las soluciones en equilibrio con brucita.

En el caso de las fases férricas consideradas, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo, gohetita, hematites y K-nontronita, las soluciones están por debajo de la saturación para pH 1 y 2 respecto a todas las fases. A partir de pH 3 se encuentran sobresaturadas respecto a goethita, hematites y nontronita pero no respecto a $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A partir de pH 4 todas las soluciones están sobresaturadas para goethita, hematites y K-nontronita manteniendo un valor constante e independiente del pH de 6.96, 15.18 y 12 kcal mol^{-1} respectivamente. Para $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo las soluciones se encuentran en equilibrio desde pH 3 hasta 13.5 debido a que se impuso esta condición por estar el hierro por debajo del límite de detección.

6.2.2.4. Velocidades de disolución

El cálculo de velocidad de disolución de silicio y aluminio se realizó de la misma manera que para la serie A. Las velocidades de disolución de silicio y aluminio obtenidas para cada experimento se recogen en la Tabla 6.7. En esta se puede observar que los valores más altos de velocidad de disolución de silicio se observan a pH muy ácidos. Estos valores van disminuyendo hasta alcanza un valor mínimos de $1.44 \cdot 10^{-14}$ alrededor de pH 4. En la zona moderadamente ácida-neutra (entre pH 4 y 10) la velocidad se mantiene constante alrededor del valor mínimo para volver a aumentar con forme aumenta el pH en la zona alcalina ($\text{pH} > 10$). Las velocidades calculadas a partir de las concentraciones de aluminio no pudieron calcularse en algunos casos, puesto que cuando la concentración de aluminio es muy pequeña, en los reactores con soluciones de pH ligeramente ácido/neutro, la pendiente está muy cercana a la horizontalidad y el error asociado a la medida es muy alto.

Como se observa en la Figura 6.21. las velocidades de disolución obtenidas para la serie B siguen una tendencia similar tanto para la serie A como para los experimentos de flujo continuo, en el rango ácido ($\text{pH} 1-4$) y básico ($11.5-13.5$). Sin embargo si comparamos estos valores en la zona de pH 4-10 con la serie A observamos diferencias de hasta 0.9 unidades logarítmicas.

La mayor saturación observada en las soluciones de los experimentos en batch de la serie B respecto a las soluciones procedentes tanto de la serie A como de las celdas de flujo puede ser la causa de que las velocidades de disolución sean inferiores, a determinados rangos de pH, tanto a las de los reactores de la serie A como a las calculadas a partir de experimentos de flujo.

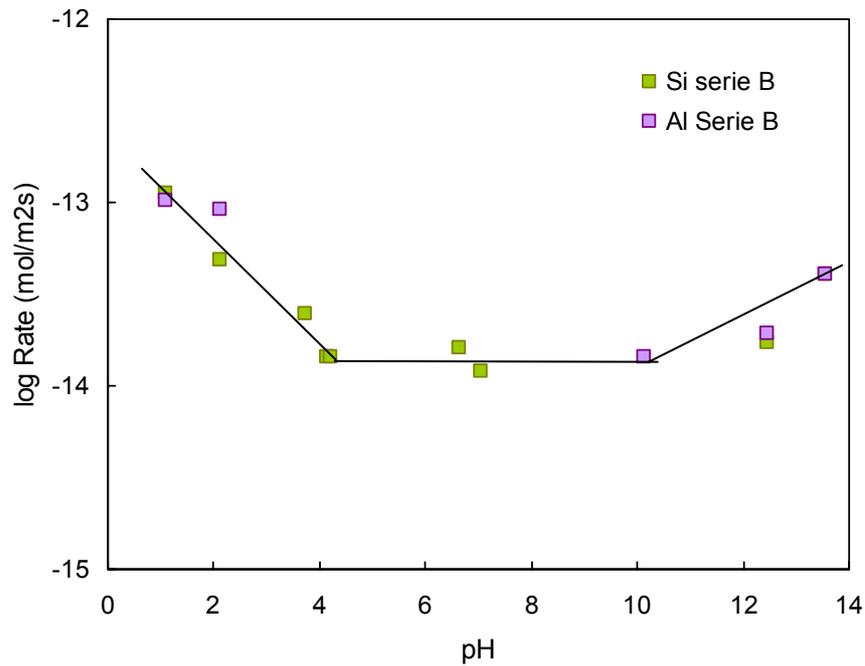


Figura 6.21. Variación del logaritmo de la velocidad de disolución de esmectita en función del pH

Tabla 6.7. Valores calculados para la velocidad de disolución de esmectita obtenida a partir de la concentración de silicio y aluminio para los reactores tipo batch.

Reactor	Duración (h)	pH inicial	pH medio	Rdiss Si (mol m ⁻² s ⁻¹)	log Rdiss Si	R diss Al (mol m ⁻² s ⁻¹)	Log Rdiss Al
B-R01	1320	1.04	1.06	1.13·10 ⁻¹³	-12.948	1.02·10 ⁻¹³	-12.992
B-R02	1320	2.05	2.10	4.86·10 ⁻¹⁴	-13.313	9.11·10 ⁻¹⁴	-13.040
B-R03	1320	3.05	3.19	2.45·10 ⁻¹⁴	-13.610	-	-
B-R03'	1320	4.04	3.8	1.44·10 ⁻¹⁴	-13.840	-	-
B-R04	1320	5.04	4.2	1.44·10 ⁻¹⁴	-13.840	-	-
B-R05	1320	5.99	6.65	1.59·10 ⁻¹⁴	-13.798	-	-
B-R07	1320	7.16	7.05	1.20·10 ⁻¹⁴	-13.921	6.57·10 ⁻¹⁷	-16.183
B-R09	1320	9.08	9.23	8.38·10 ⁻¹⁶	-15.076	-	-
B-R10	1320	10.33	10.12	2.84·10 ⁻¹⁵	-14.561	1.42·10 ⁻¹⁴	-13.847
B-R11	1320	11.14	10.69	-	-	-	-
B-R12	1320	12.77	12.46	1.70·10 ⁻¹⁴	-13.769	1.92·10 ⁻¹⁴	-13.717
B-R13	1320	13.68	13.57	4.07·10 ⁻¹⁴	-13.390	4.07·10 ⁻¹⁴	-13.1390

6.3. Experimentos en celdas de flujo a alta temperatura.

Se han seleccionado los resultados para un total de 12 experimentos de flujo continuo a 50°C y otros 12 a 70°C con el objetivo de determinar la dependencia de la velocidad de disolución con el pH (1-13.5), manteniendo una fuerza iónica constante de 0.01 M con KNO₃.

Asimismo las concentraciones de silicio, aluminio, magnesio y hierro son más altas que a 25°C, lo que provoca que la pérdida de peso sea un factor clave en el diseño de los experimentos a alta temperatura. Es necesario ajustar la velocidad de flujo, y la duración del experimento para que la pérdida de peso no sea significativa en los cálculos de velocidad y el número de muestras sea suficiente para considerar que se ha alcanzado el estado estacionario. De esta forma en el caso de pH extremo (1, 2, 12 y 13) se han realizado experimentos de 48 horas muestreando cada hora.

La duración de los experimentos oscila entre las 9 y las 2800 horas dependiendo de las condiciones de pH de la solución de entrada, y de si la muestra inicial está o no preequilibrada. Las concentraciones de aluminio, silicio y pH fueron analizadas a lo largo de la duración de todos los experimentos mientras que las de Mg y Fe fueron medidas únicamente en soluciones seleccionadas en la zona de estado estacionario frente a Si. Estos valores están recogidos para todos los experimentos en el Anexo II. Por otro lado, la evolución de la composición de las soluciones de salida respecto al tiempo y la evolución de la relación Al/Si para algunos de los experimentos realizados, se recoge en la figura 4.x.

6.3.1. Evolución del pH y la concentración de Si, Al, Mg y Fe.

En general el pH se mantiene constante en todas las series. Únicamente presentarán problemas las series Sm_50_5, en la que se preparó la solución tampón inicial con ácido acético 0.0036 M, acetato potásico 0.0064 M y KNO₃ 0.01 M, resultando que el pH no es estable y fué aumentando durante el desarrollo de la celda más de una unidad y media. Los resultados de esta celda se desecharon y se preparó la Sm_50_5b, modificando las concentraciones de la solución tampón hasta 0.00043 M AcOH y 0.0018M KAcO. También hubo problemas con la serie Sm_50_9, de la que tampoco se obtuvieron resultados, debido a que la solución tampón, preparada con KClO₄ y KOH no mantiene el pH estable, disminuyendo hasta 6.5. La siguiente celda Sm_50_9b se preparó utilizando un tampón de K₂CO₃ y KHCO₃ obteniendo un pH mucho más estable. En el caso de las celdas a 70°C todos los pH se mantuvieron estables.

6.3. Experimentos en celdas de flujo a alta temperatura.

Se han seleccionado los resultados para un total de 12 experimentos de flujo continuo a 50°C y otros 12 a 70°C con el objetivo de determinar la dependencia de la velocidad de disolución con el pH (1-13.5), manteniendo una fuerza iónica constante de 0.01 M con KNO_3 .

Asimismo las concentraciones de silicio, aluminio, magnesio y hierro son más altas que a 25°C, lo que provoca que la pérdida de peso sea un factor clave en el diseño de los experimentos a alta temperatura. Es necesario ajustar la velocidad de flujo, y la duración del experimento para que la pérdida de peso no sea significativa en los cálculos de velocidad y el número de muestras sea suficiente para considerar que se ha alcanzado el estado estacionario. De esta forma en el caso de pH extremo (1, 2, 12 y 13) se han realizado experimentos de 48 horas muestreando cada hora.

La duración de los experimentos oscila entre las 9 y las 2800 horas dependiendo de las condiciones de pH de la solución de entrada, y de si la muestra inicial está o no preequilibrada. Las concentraciones de aluminio, silicio y pH fueron analizadas a lo largo de la duración de todos los experimentos mientras que las de Mg y Fe fueron medidas únicamente en soluciones seleccionadas en la zona de estado estacionario frente a Si. Estos valores están recogidos para todos los experimentos en el Anexo II. Por otro lado, la evolución de la composición de las soluciones de salida respecto al tiempo y la evolución de la relación Al/Si para algunos de los experimentos realizados, se recoge en la figura 4.x.

6.3.1. Evolución del pH y la concentración de Si, Al, Mg y Fe.

En general el pH se mantiene constante en todas las series. Únicamente presentaron problemas las series Sm_50_5, en la que se preparó la solución tampón inicial con ácido acético 0.0036 M, acetato potásico 0.0064 M y KNO_3 0.01 M, resultando que el pH no es estable y fué aumentando durante el desarrollo de la celda más de una unidad y media. Los resultados de esta celda se desecharon y se preparó la Sm_50_5b, modificando las concentraciones de la solución tampón hasta 0.00043 M AcOH y 0.0018M KAcO. También hubo problemas con la serie Sm_50_9, de la que tampoco se obtuvieron resultados, debido a que la solución tampón, preparada con KClO_4 y KOH no mantiene el pH estable, disminuyendo hasta 6.5. La siguiente celda Sm_50_9b se preparó utilizando un tampón de K_2CO_3 y KHCO_3 obteniendo un pH mucho más estable. En el caso de las celdas a 70°C todos los pH se mantuvieron estables.

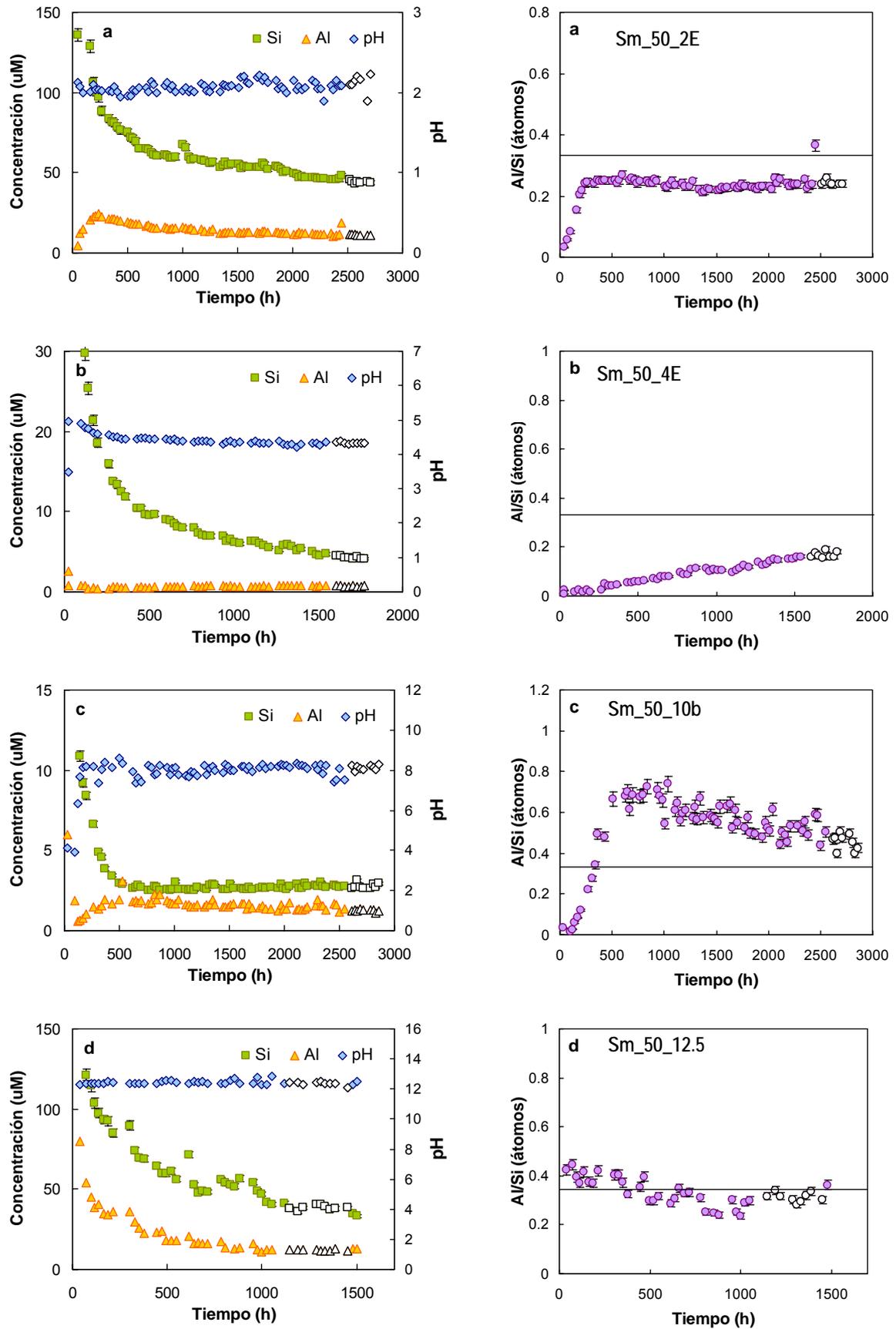


Fig 6.22. Evolución del pH, concentraciones de Si y Al y de la razón Al/Si para un grupo seleccionado de experimentos en celdas de flujo a 50 °C.

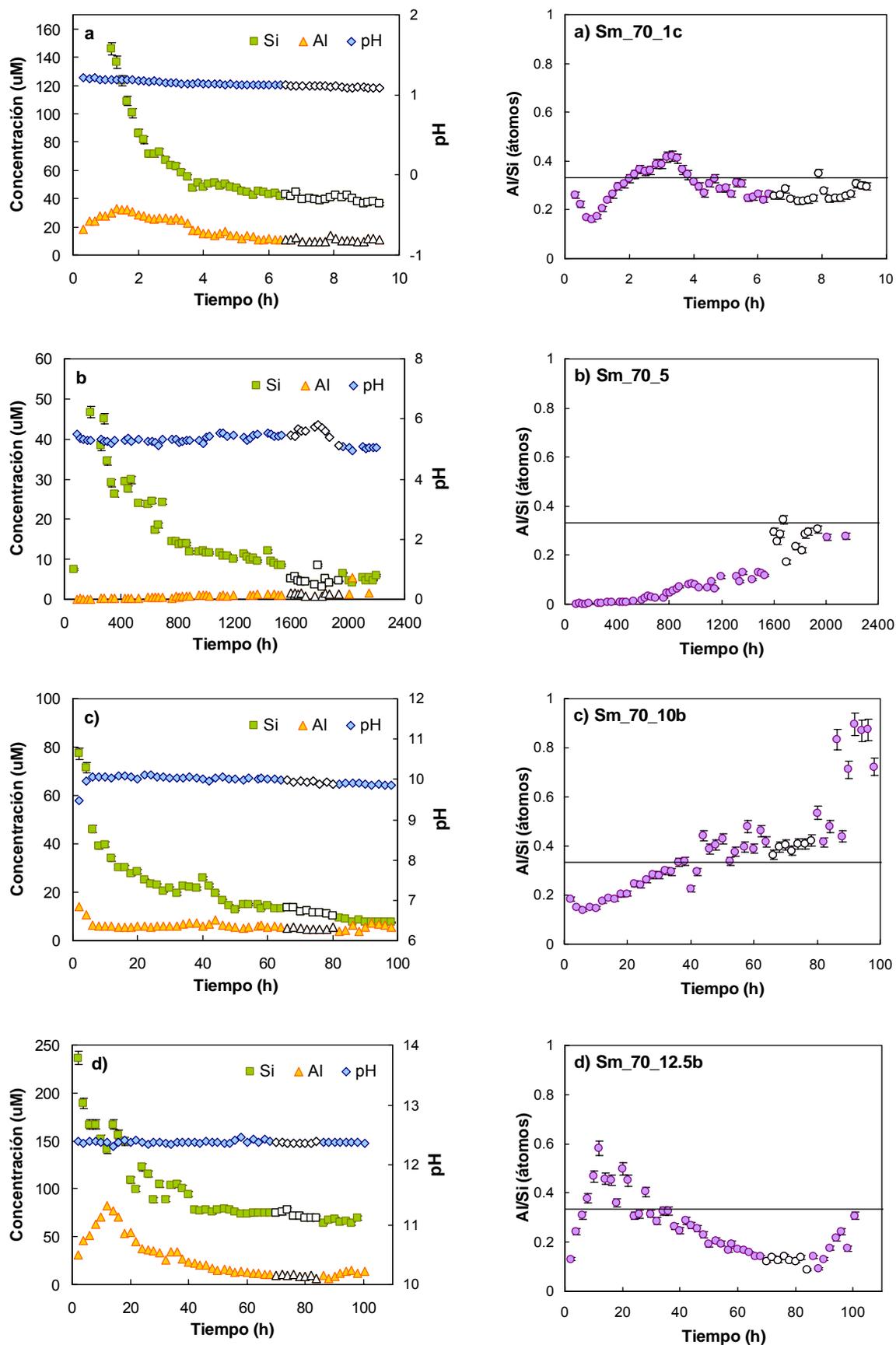


Fig 6.22. (continuación) Evolución del pH, concentraciones de Si y Al y de la razón Al/Si para un grupo seleccionado de experimentos en celdas de flujo a 70 °C.

La evolución de la composición de las soluciones de salida respecto al tiempo y la evolución de la relación Al/Si para algunos de los experimentos realizados a 50 y 70°C se recogen en la Figura 6.22. En ella se observa que la tendencia para la liberación de silicio es la misma que a 25°C, una liberación brusca inicial las primeras 500-600 horas, en el caso de pH en torno a la neutralidad, seguido de una estabilización hacia un valor constante. En el caso de pH muy ácido (pH 1-2) y muy básico (12.5-13.5) el tiempo de liberación inicial brusco es mucho menor y también el tiempo en alcanzar el estado estacionario. En general la medida de concentración de silicio es muy estable, tan solo en algunos casos, en la zona inicial se observan algunos puntos demasiado altos (e.g. figura 6.22.a ó 6.22 f). Esto puede ser debido a un error en la medida o una contaminación de la solución.

Para aluminio se observa incluso la misma anomalía que a 25°C. Un ejemplo de esto se observa en la Figura 6.22.d. donde existen concentraciones iniciales muy pequeñas que crecen de forma brusca en las primeras horas y luego disminuyen de forma progresiva hasta alcanzar estado estacionario. Existen algunas excepciones en el comportamiento, en torno a pH neutro, pH 5-9, como la celda Sm_70_5 en la que la concentración de aluminio va aumentando inicialmente hasta alcanzar un valor estable, o las celdas Sm_50_9 ó Sm_70_4 en las que los valores presentan una gran dispersión.

Los valores de concentración de magnesio y hierro se midieron algunos puntos en la zona inicial y en la zona de estado estacionario. En el Anexo I se puede observar que los valores son constantes en la zona de estado estacionario para casi todas las celdas, aunque la dispersión de los datos es mayor cuanto menor es el valor de la medida, alrededor de la zona neutra.

6.3.2. Estequiometría

En la figura 6.23 se muestra la variación con el tiempo de la relación Al/Si. Se puede observar que en condiciones ácidas, entre pH 1 y 5, la relación es muy cercana a la estequiométrica. En el caso de pH 1 y 2 a 50°C podemos decir que es estequiométrica, y en el resto de los casos está ligeramente por debajo; justo lo contrario a lo observado a 25°C. Esta tendencia se acentúa con forme aumenta el pH, hasta pH 9 aproximadamente, de forma que la relación Al/Si está por debajo de la estequiométrica, implicando la liberación preferente de silicio a la solución.

A pH entre 9 y 10 la relación Al/Si está por encima del valor estequiométrico, viéndose favorecida la liberación de aluminio en la estructura, tanto a 50 como a 70°C. Sin

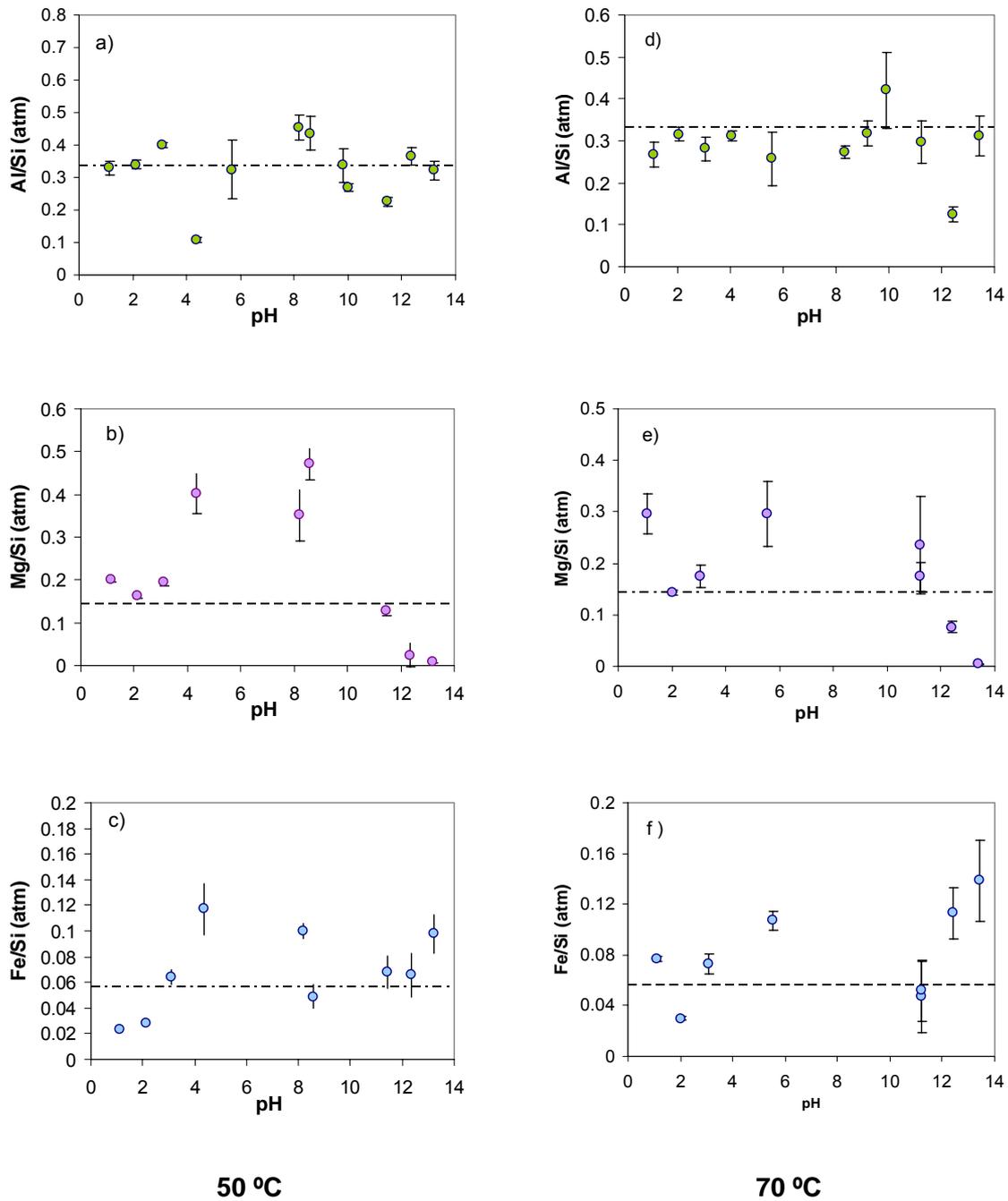
embargo hay que señalar que en el caso de los experimentos a 50°C, la serie sm_50_10b, a pH 8.31, presenta una disolución incongruente con una relación Al/Si=0.45 y la serie Sm_50_10c, a pH 9.81, presenta una disolución congruente (Al/Si=0.329). Siendo la única diferencia entre las dos series la velocidad de flujo y por tanto la duración del experimento, puede que este factor influya en los resultados obtenidos, lo que se discutirá en el siguiente capítulo.

Para pH>10 la tendencia no es clara, puesto que existen diferencias de comportamiento. Por ejemplo, a 50°C las series Sm_50_11b y Sm_50_13.5 presentan una relación Al/Si por debajo de la estequiométrica, sin embargo la serie Sm_50_12.5 se disuelve casi estequiométricamente, liberándose un poco más de aluminio. A 70°C, las series Sm_70_11.5b y Sm_70_13b tienen una relación Al/Si muy cercana a la estequiométrica y la serie Sm_70_12.5b presenta una relación muy baja, de 0.131, debido quizás a un error de medida en el aluminio.

Al igual que a temperatura ambiente, el magnesio y el hierro se midieron sólo para la zona de estado estacionario para controlar la evolución de la estequiometría y en algunos experimentos, de forma que los resultados que proporcionan son sólo una estimación.

Tabla 6.8. Valor medio de la relación Mg/Si y Fe/Si medido en la zona de estado estacionario para las celdas a 50°C. y 70°C.

Serie	Mg/Si	Fe/Si	Serie	Mg/Si	Fe/Si
Sm_50_1b	0.202 ± 0.006	0.023 ± 0.002	Sm_70_1c	0.30 ± 0.04	0.077 ± 0.002
Sm_50_2E	0.164 ± 0.001	0.028 ± 0.001	Sm_70_2b	0.143 ± 0.004	0.029 ± 0.001
Sm_50_3E	0.194 ± 0.008	0.064 ± 0.006	Sm_70_3E	0.18 ± 0.02	0.073 ± 0.008
Sm_50_4	0.40 ± 0.05	0.12 ± 0.02	Sm_70_5	0.30 ± 0.06	0.11 ± 0.07
Sm_50_9b	0.47 ± 0.34	0.05 ± 0.09	Sm_70_10b	0.17 ± 0.03	0.05 ± 0.03
Sm_50_10d	0.35 ± 0.09	0.10 ± 0.06	Sm_70_11.5	0.23 ± 0.09	0.05 ± 0.02
Sm_50_11b	0.144 ± 0.012	0.068 ± 0.013	Sm_70_12.5	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.02
Sm_50_12b	0.02 ± 0.03	0.07 ± 0.02	Sm_70_13.5	0.004 ± 0.001	0.14 ± 0.03
Sm_50_13b	0.008 ± 0.003	0.098 ± 0.015			



6.23. Evolución de la relación Al/Si (a, d), Mg/Si (b, e) y Fe/Si (c, f) frente al pH en las celdas de flujo a 50 y 70°C. Las líneas punteadas indican la relación estequiométrica.

La relación Mg/Si muestra valores cercanos a la estequiometría entre pH 1-3, tanto a 50 como 70 °C, lo cual es similar a lo que ocurre a temperatura ambiente. Únicamente en el caso de la celda Sm_70_1c existe una tendencia anómala, en la que la liberación de Mg es preferente frente a la de silicio. A partir de pH 3 la relación Mg/Si comienza a

aumentar hasta alcanzar un valor de 0.47 a pH 9 y 50°C y de 0.30 a pH 5 y 70°C. En esta zona de pH en torno a la neutralidad la liberación de magnesio frente al silicio llega a ser hasta 3 veces mayor. A partir de pH 11 la relación Mg/Si disminuye de forma drástica, hasta que a pH 13 es de 0.008 y 0.004 a 50 y 70°C respectivamente, lo que indica una clara precipitación del magnesio.

La relación Fe/Si está por debajo de la relación estequiométrica a pH 1 y 2 a 50°C; sin embargo a 70°C, a pH 1 queda por debajo y a pH 2 por encima, lo que puede ser debido a un error de medida. En el rango de pH 3-8, y al igual que ocurre para el magnesio, la relación va aumentando hasta que la liberación de hierro es el doble que la de silicio. A pH 8, a y 12 a 50°C la disolución es muy cercana a la estequiométrica, al igual que ocurre a pH 11 a 70°C. A pH > 11.5 la relación Fe/Si aumenta de nuevo, lo cual no es lógico porque el Fe podría precipitar en forma de hidróxidos al igual que el magnesio.

6.3.3. Saturación

Los cálculos de especiación acuosa realizados con el programa EQ3/6 han permitido calcular la función de saturación, ΔG_r , respecto a las fases seleccionadas, de igual manera que se realizó a 25°C. En las Tablas 6.9 a 50°C y 6.10 a 70°C se dan los valores del estado de saturación de las soluciones respecto a las fases seleccionadas. Además se han representado la función de saturación respecto a brucita, saponita-K, Fe(OH)₃ amorfo, montmorillonita-K, caolinita y hematites en la Figura 6.25

Tanto en las tablas como en la figura se puede observar que la tendencia general es que a medida que aumenta la temperatura aumenta también la saturación de la solución respecto a los distintos minerales. A pesar de ello y al igual que ha temperatura ambiente, tanto a 50 como 70°C las soluciones están por debajo de la saturación respecto a la montmorillonita-K, apareciendo el valor máximo a pH 9, al igual que a 25°C, de -6.295 kcal mol⁻¹ y 50°C. A 70°C el máximo se desplaza a pH 10 y -2.279 kcal mol⁻¹.

Respecto a las fases aluminicas, boehmita y gibsita, la solución se encuentra saturada a pH 9 a 50°C y cuando la temperatura aumenta hasta 70°C la saturación aumenta en el caso de la boehmita desde pH 9 a 10 y en el caso de la gibsita se desplaza el máximo hasta pH 10. Según los datos de estequiometría y saturación lo que se observa es que el aumento de la temperatura favorece la readsorción del Al casi

inmediatamente después de separarse de la estructura, ocurriendo incluso a pH más ácidos que a 25°C.

Para caolinita, las soluciones están saturadas sólo a 70 °C y pH 9. Respecto a la moscovita, saturada entre pH 5-9 a 25°C, parece que la saturación se desplaza hacia pH más básicos, pH 9 a 50°C y 9-10 a 70°C, aumentando en valor absoluto cuando aumenta la temperatura. Respecto a la saponita, las soluciones se encuentran saturadas a pH básico, entre 11.5 y 13.5, aumentando conforme aumenta la temperatura.

Respecto al magnesio, la tendencia y los valores de saturación son muy similares a las tres temperaturas de trabajo. Las soluciones están saturadas respecto a brucita a pH mayor que 11.5 y van aumentando hasta pH 13.5.

Para las fases férricas existen dos tendencias, la saturación en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo va disminuyendo con la temperatura. Esto parece lógico porque a 25°C nosotros fijamos el equilibrio en los casos en que el Fe está por debajo del límite de detección, a medida que aumenta la temperatura de trabajo aumenta la disolución y por tanto la concentración de hierro, que ahora si es medible en todos los casos. En cambio para goethita y hematites la solución está saturada desde pH 3 hasta 13.5 y los valores van aumentando según aumenta la temperatura de trabajo.

Por último la solución esta saturada respecto a la nontronita en el intervalo de pH 4-11.5 a las 3 temperaturas, disminuyendo en valor absoluto a medida que aumenta la temperatura.

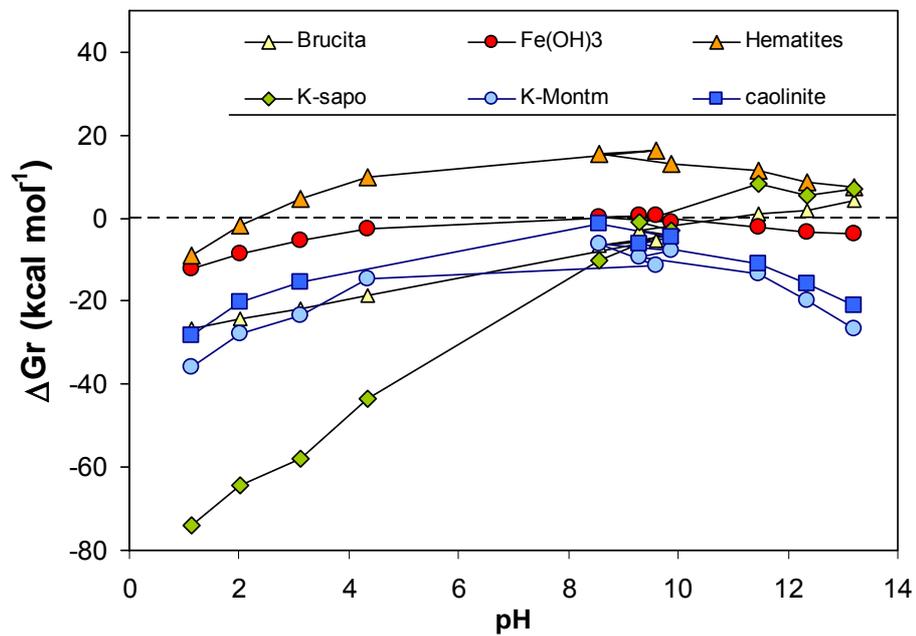
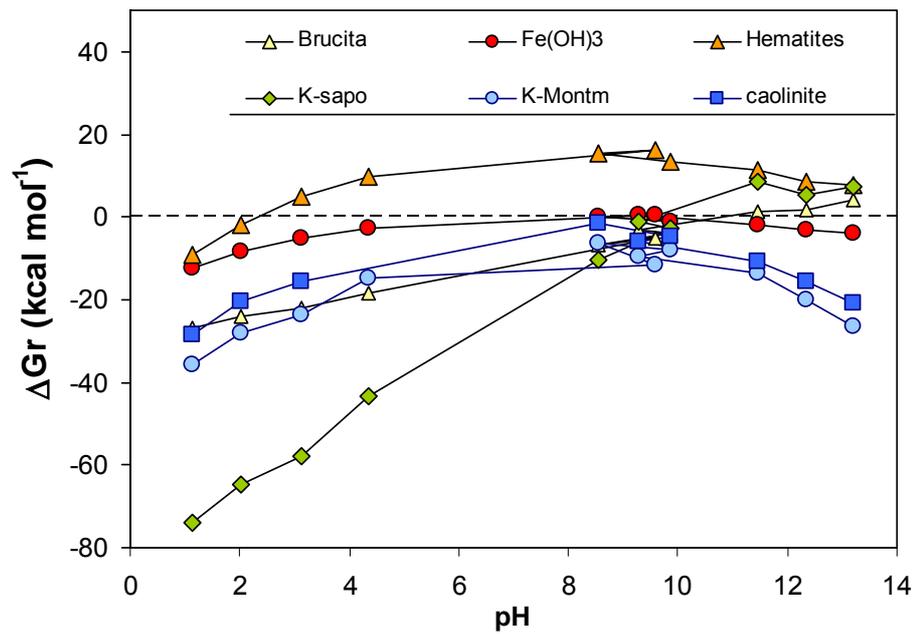


Figura 6.25. Saturación de la solución respecto a algunas de las fases para las que se calculó a 50°C (a) y 70°C (b).

Tabla 6.9. Estado de saturación en las soluciones de salida para las fases seleccionadas, calculadas para la media composicional de las soluciones en condiciones de estado estacionario, en kcal mol⁻¹. Los valores positivos corresponden a las soluciones saturadas (sombreadas en azul)

Serie	pH	K-Montm	Bohem	Gibbsite	Caolinita	Moscov	Brucita	Goetita	Hematites	Fe(OH) ₃	K-nonitro	K-sapo
Sm_50_1E	1.14	-35.917	-13.4124	-13.6761	-28.434	-48.598	-26.6967	-5.2014	-9.0905	-12.1902	-17.9075	-74.1023
Sm_50_2b	2.01	-27.891	-9.3931	-9.6552	-20.369	-35.229	-24.1371	-1.5157	-1.7208	-8.5028	-8.8345	-64.51
Sm_50_3E	3.11	-23.608	-6.5544	-6.8164	-15.545	-26.481	-21.8633	1.7429	4.7963	-5.2241	-2.4476	-57.9443
Sm_50_4E	4.34	-14.764	-0.1552	-0.417	-4.5078	-8.233	-18.4658	4.2964	9.9033	-2.6904	2.0979	-43.3136
Sm_50_5b	9.59	-11.396	-0.6449	-0.4068	-6.7569	-4.4437	-5.2506	7.4357	16.182	0.4488	8.2488	-8.7957
Sm_50_9b	8.56	-6.2954	1.3386	1.0765	-1.5219	2.5343	-6.643	7.0518	15.4142	0.0648	10.1741	-10.2794
Sm_50_10d	9.86	-7.9154	-0.1656	-0.4276	-4.7524	-0.9104	-3.994	5.9782	13.2669	-1.0088	7.585	-2.7756
Sm_50_11.5	9.28	-9.4522	-0.5102	-0.9876	-6.0757	-3.4959	-3.0863	7.8009	17.1757	0.6803	9.9136	-1.0558
Sm_50_11b	11.45	-13.491	-2.104	-2.3658	-10.92	-8.5401	1.1807	5.0183	11.3469	-1.9684	1.3565	8.4406
Sm_50_12b	12.36	-19.913	-3.0997	-3.3622	-15.798	-13.331	1.7285	3.697	8.7051	-3.2904	-6.0771	5.2942
Sm_50_13b	13.21	-26.59	-4.0263	-4.2951	-21.031	-18.807	4.2628	3.1407	7.5989	-3.8531	-12.9048	7.1948

Tabla 6.10. Estado de saturación en las soluciones de salida para las fases seleccionadas, calculadas para la media composicional de las soluciones en condiciones de estado estacionario, en kcal mol⁻¹. Los valores positivos corresponden a las soluciones saturadas (sombreadas en azul)

	pH	K-Montm	Boehm	Gibbsite	Caol	Mosco	Brucita	Goetita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro	K-sapo
Sm_70_1c	1.1	-36.2231	-13.689	-13.9526	-28.936	-49.408	-26.4742	-5.0283	-8.7441	-12.0171	-17.669	-73.4522
Sm_70_2b	2.07	-26.8971	-9.0844	-9.3465	-19.557	-33.927	-23.9529	-1.1596	-1.0086	-8.1467	-7.6352	-63.5954
Sm_70_3	3.07	-20.1214	-5.2069	-5.4688	-12.331	-21.703	-21.2198	1.925	5.1604	-5.0619	-0.7008	-54.6315
Sm_70_4	4.04	-16.8087	-1.973	-2.2349	-7.4151	-13.003	-19.463	3.1821	7.6746	-3.8048	0.4708	-50.7194
Sm_70_5	5.55	-8.4146	-0.2223	-0.4842	-4.8975	-1.6593	-4.4963	7.0398	15.3902	0.053	9.4559	-4.5337
Sm_70_9	8.36	-6.8393	2.2516	-0.0596	-3.8513	0.4332	-3.5889	6.255	13.8206	-0.7319	8.5607	-1.1371
Sm_70_10c	9.17	-2.2789	1.2749	1.013	0.0324	5.2922	-4.767	6.6057	14.5218	-0.3812	12.487	-1.4464
Sm_70_10b_I	9.92	-6.2159	0.0584	-0.2035	-3.7302	0.6694	-3.5048	6.3587	14.0279	-0.6282	9.4891	-0.1638
Sm_70_10b_II	9.88	-6.8393	0.2023	-0.0596	-3.8513	0.4332	-3.5889	6.255	13.8206	-0.7319	8.5607	-1.1371
Sm_70_11.5_I	11.23	-11.2585	-1.5956	-1.8574	-9.2011	-6.2581	1.4157	6.0449	13.4002	-0.9418	4.7686	10.5043
Sm_70_11.5_II	11.21	-12.2296	-1.5581	-1.8198	-9.5767	-6.8485	1.0415	5.545	12.4003	-1.4418	2.945	8.558
Sm_70_12b_I	12.37	-15.4595	-2.8271	-3.0896	-13.808	-10.279	5.016	4.9711	11.2532	-2.0164	-0.7645	17.9215
Sm_70_12b_II	12.35	-15.6706	-2.9548	-3.2173	-13.953	-10.549	4.4056	4.5864	10.4839	-2.401	-1.3907	16.2332
Sm_70_13b	13.41	-24.7848	-3.6422	-3.9119	-19.754	-16.714	4.5225	3.3572	8.0326	-3.6376	-11.352	9.0959

6.3.4. Velocidades de disolución

Las condiciones experimentales para todos las series, duración, velocidad de flujo, pH y los resultados obtenidos para las concentraciones de Si y Al en estado estacionario así como la relación Al/Si y la velocidad de disolución calculada para Si y Al se recogen en la Tabla 6.11 para 50°C y 6.12 para 70°C.

En la figura 6.26 se muestra la evolución de la velocidad medida a partir de silicio y aluminio con el pH para 50 y 70°C. En el caso de 50°C se observa un valor mínimo velocidad de disolución en torno a pH 5.7, con un valor de $10^{-14.04}$ mol m⁻²s⁻¹. En la zona ácida, entre pH 1 y 4.5, a medida que disminuye el pH aumenta la velocidad de disolución hasta aproximadamente en dos unidades logarítmicas, $10^{-11.56}$ mol m⁻²s⁻¹ a pH 1. Por otra parte, en la zona cercana al mínimo, entre $4 \leq \text{pH} \leq 8.3$, la velocidad se mantiene cercana a un valor constante en torno al mínimo. A pH >8.3 la velocidad vuelve a aumentar a medida que aumenta el pH desde $10^{-13.71}$ hasta $10^{-11.94}$ mol m⁻²s⁻¹ a pH 8.3 y 13.5 respectivamente. De esta forma se observa que el máximo de velocidad de disolución se encuentra a pH 1, aunque es muy cercano a pH 13.5.

Por otro lado a 70°C se observa que el mínimo de velocidad se desplaza hasta $10^{-13.60}$ mol m⁻²s⁻¹ a pH 5.55. En la zona ácida, al igual que a 25 y 50°C la velocidad aumenta a medida que disminuye el pH, hasta dos unidades y media logarítmicas mayor, $10^{-10.84}$ mol m⁻²s⁻¹ a pH 1. La zona en torno a pH neutro, $4 \leq \text{pH} \leq 8.3$, la velocidad se mantiene en torno a un valor constante conforme aumenta el pH desde $10^{-14.04}$ hasta $10^{-13.95}$ mol m⁻²s⁻¹ a pH 5.70 y 8.19 respectivamente. A pH >8.3 la velocidad aumenta a medida que aumenta el pH hasta alcanzar un valor de $10^{-11.30}$ a pH 13.5.

De esta forma se observa que las velocidades siguen la misma tendencia a 25, 50 y 70°C, de forma que a medida que aumenta la temperatura aumenta también la velocidad de disolución, aunque no lo hace en la misma medida, puesto que el valor absoluto de esta variación depende del pH. En la zona ácida esta diferencia es mayor cuanto menor es el pH, alcanzando una diferencia de hasta 2 unidades logarítmicas a pH 1. Además las diferencias no son las mismas cuando aumentamos la temperatura de 25 a 50°C, existe una diferencia de 1.14 unidades, que de 50 a 70°C, donde la diferencia es justo la mitad, 0.72 unidades logarítmicas. En la zona cercana a la neutralidad la variación de velocidad a las tres temperaturas es mucho menor y a partir de pH 8-9 comienza a aumentar a medida que aumenta el pH, aunque la diferencia no es tan alta como en medio ácido, de forma que a pH 13 aumenta una unidad de 25 a 50 °C y 0.6 unidades de 50 a 70°C.

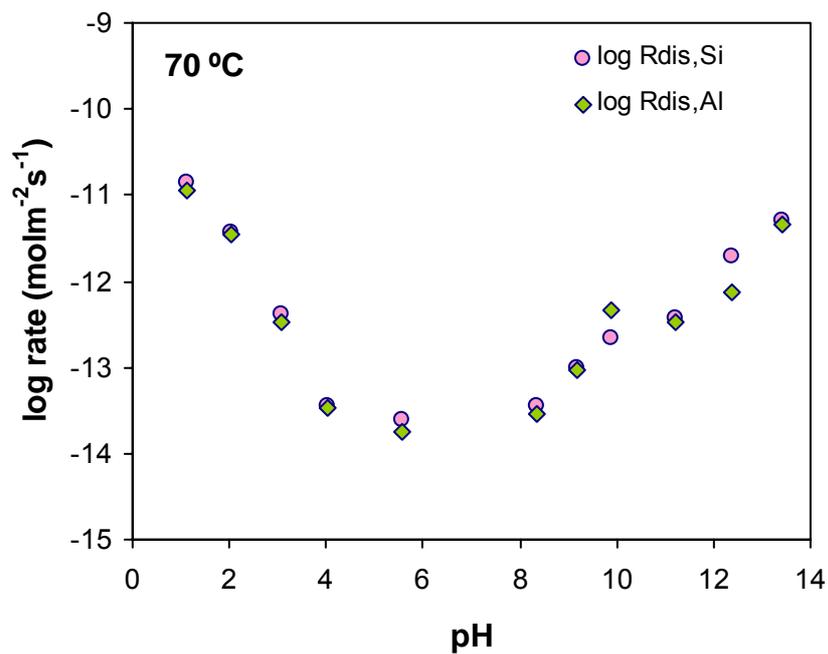
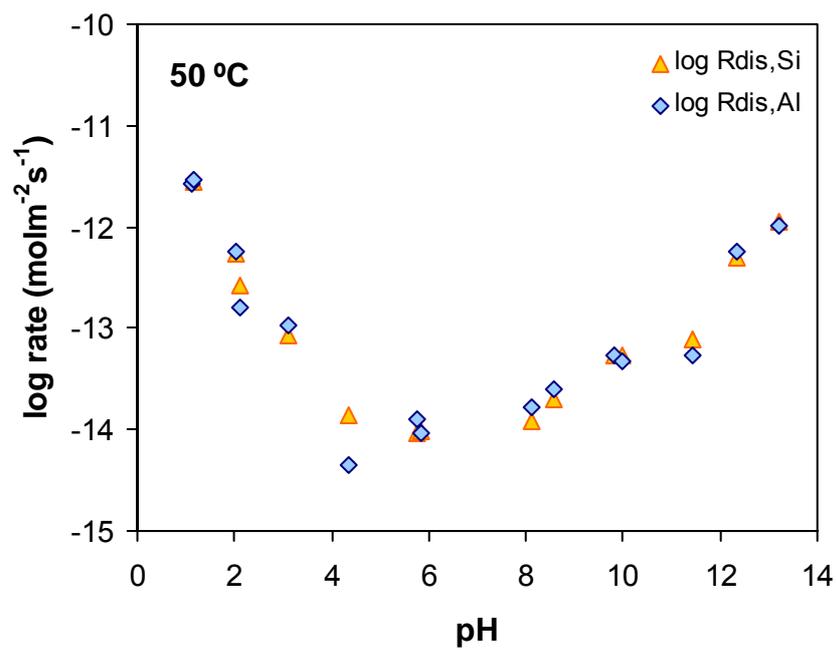


Figura 6.25. Variación del logaritmo de la velocidad de disolución de esmectita calculado a partir de la concentración de silicio y aluminio en función del pH para las celdas de flujo a 50 y 70°C.

Tabla 6.11. Condiciones experimentales y velocidades de disolución de esmectita calculadas a partir de las concentraciones de silicio y aluminio obtenidas en los experimentos en celdas de flujo a 50°C.

Series	Duración (h)	Velocidad de flujo (mL/min)	Masa inicial (g)	% pérdida masa	pH entrada	pH salida	C Si,salida ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C Al,salida ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	A/Si	log R Si ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	log R Al ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Δ R Si %	Δ R Al %
Sm-50-1b	32	0.34	0.0910	5.29	1.19	1.14	38.210	12.59	0.330	-11.56	-11.55	11.00	10.66
Sm-50-2b	365	0.06	0.0910	7.07	2.23	2.01	39.000	13.25	0.340	-12.263	-12.254	10.16	10.62
Sm-50-3e	2542	0.02	0.0913	9.87	3.13	3.11	18.980	7.61	0.205	-13.063	-12.968	10.56	10.24
Sm-50-4	1775	0.03	0.2020	1.46	4.50	4.34	6.451	0.692	0.168	-14.873	-14.365	12.04	12.06
Sm-50-5b-II	1947	0.02	0.0902	1.85	5.16	5.77	2,116	0,758	0,425	-14,038	-13,894	10,62	8,22
Sm-50-5b-III	2568	0.02	0.0902	1.85	5.16	5.84	2,194	0,712	0,325	-14,019	-14,030	10,57	10,58
Sm-50-9b	2787	0.02	0.0891	4,47	8,96	8,57	4,487	1,908	0,436	-13,710	-13,603	10,61	10,61
Sm-50-10b	2859	0.02	0.0885	3.13	8,92	8,13	2,776	1,257	0,454	-13,916	-13,782	10,84	10,85
Sm-50-10c	360	0.02	0.0904	1.80	9.84	9.81	15.400	5.175	0.329	-13.270	-13.275	14.46	14.61
Sm-50-11b	624	0.02	0.0905	3.05	11.55	11.45	18.387	4.150	0.226	-13.110	-13.267	11.01	11.00
Sm-50-12b	95	0.13	0.0914	2.31	12.67	12.36	18.900	6.954	0.366	-12.296	-12.252	10.70	10.75
Sm-50-13b	92	0.13	0.0913	5.04	13.61	13.21	40.219	11.972	0.276	-11.942	-11.989	10.75	10.72

Tabla 6.12. Condiciones experimentales y velocidades de disolución de esmectita calculadas a partir de las concentraciones de silicio y aluminio obtenidas en los experimentos en celdas de flujo a 70°C.

Serie	Duración (h)	Velocidad de flujo (mL/min)	Masa inicial (g)	% pérdida masa	pH entrada	pH salida	C Si,salida ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C Al,salida ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Al/Si	$\log R_{\text{Si}}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	$\log R_{\text{Al}}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	ΔR_{Si} %	ΔR_{Al} %
Sm-70-1c	9	1.65	0.0908	6.16	1.19	1.10	39.869	10.617	0.266	-10.843	-10.942	10.70	10.77
Sm-70-2b	34	0.35	0.0901	7.78	2.17	2.03	45.977	14.537	0.316	-11.443	-11.465	10.22	10.69
Sm-70-3E	239	0.06	0.0908	5.68	3.23	3.07	29.412	8.221	0.281	-12.392	-12.467	10.48	10.47
Sm-70-4E	1721	0.02	0.0903	4.04	3.98	4.03	7.957	2.482	0.310	-13.450	-13.477	10.56	10.54
Sm-70-5	1936	0.06	0.2251	3.44	5.49	5.55	4.632	1.128	0.261	-13.600	-13.744	10.24	10.45
Sm-70-9	1556	0.012	0.2252	2.47	8.53	8.36	20.750	5.645	0.272	-13.460	-13.537	10.34	10.34
Sm-70-10	1632	0.02	0.0909	7.35	10.45	9.17	21.430	6.814	0.318	-13.016	-13.026	10.57	10.60
Sm-70-10b	98	0.13	0.0910	1.77	10.36	9.88	7.957	5.725	0.421	-12.664	-12.328	10.57	10.40
Sm_70_11.5b	82	0.12	0.0907	3.02	11.62	11.23	13.851	4.115	0.298	-12.454	-12.476	10.91	10.25
Sm-70-12.5b	84	0.12	0.0906	6.89	12.67	12.37	72.444	9.0908	0.131	-11.707	-12.131	10.76	10.78
Sm-70-13b	31	0.36	0.0915	8.37	13.53	13.41	61.23	18.81	0.311	-11.303	-11.323	10.55	10.21

Por último y en el caso de la celda Sm_50_5b se ha medido la velocidad de disolución en tres zonas (se escogió una celda de alta duración para poder evaluar el efecto del tiempo de medida en la estequiometría de la disolución. En la figura 6.26 se pueden observar que en la primera zona de medida la disolución esta lejana a la estequiometría existiendo una liberación de aluminio preferente, pero conforme va pasando el tiempo en la segunda y la tercera zona de medida la relación Al/Si cada vez es más cercana a la teórica.

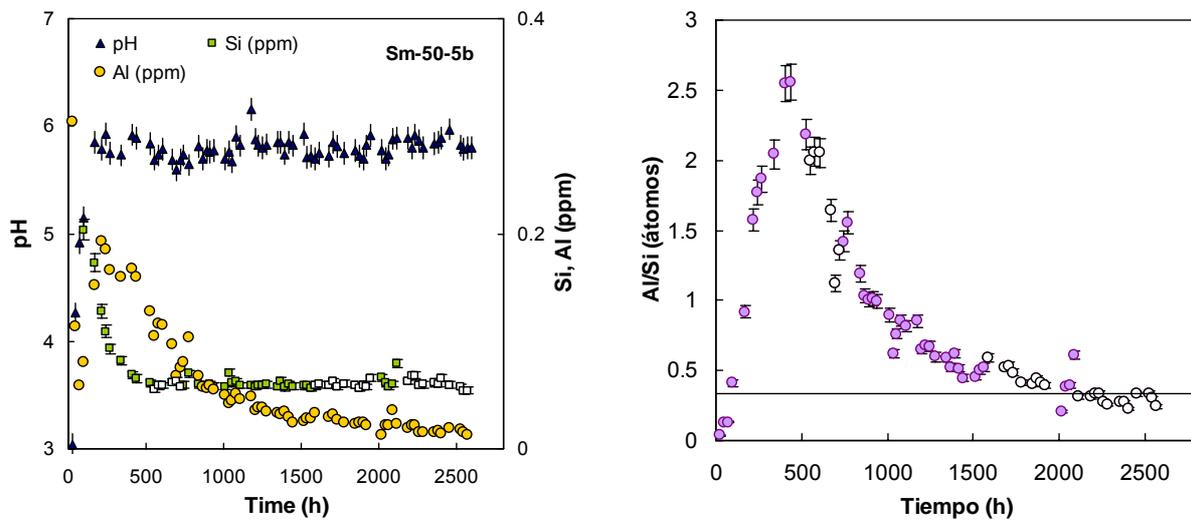


Figura 6.26. Evolución del pH, concentraciones de Si y Al y de la razón Al/Si para la serie Sm_50_5b.

6.4. Caracterización de las muestras sólidas

Una vez terminados los experimentos en celdas de flujo, se recuperaron los sólidos y se secaron en una estufa a 40°C para su posterior estudio por DRX, espectroscopia FTIR, microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) y medida del área superficial por el método BET. El objetivo de este estudio es evaluar, de manera general, si existen cambios en la composición de la esmectita o se ha producido la precipitación de nuevas fases después de realizar los experimentos. El que se presenta a continuación no es un estudio en profundidad de la alteración que hayan podido sufrir los sólidos, puesto que a priori este tipo de experimentos están diseñados para evitar la precipitación de nuevas fases. Los resultados que se obtengan pretenden tan sólo apoyar a los obtenidos en el estudio de las soluciones.

6.4.1. Estudio mediante Difracción de Rayos X.

6.4.1.1 Difractograma de polvo.

En la Figura 6.27 se observa el difractograma de polvo realizado para la esmectita potásica inicial y para uno de los sólidos recuperados de las celdas de flujo. Se puede observar que los únicos picos que aparecen corresponden a las reflexiones de la esmectita, de forma que no hay evidencia de la presencia de nuevas fases mediante esta técnica. Tampoco se perciben cambios de intensidad ni ensanchamiento en los picos, lo que implica que no existen cambios en la cristalinidad de las muestras, antes y después del proceso de disolución.

En las celdas a alta temperatura no se observa tampoco la presencia de nuevas fases cristalinas además de la montmorillonita, ni tampoco ensanchamiento o disminución de la intensidad de las reflexiones. Tan sólo en algunos casos se observa un aumento del fondo a bajo ángulo para la reflexión a 17 Å (e.g. Sm_70_2b, Sm_70_2E, Sm_70_3e, Sm_70_7, Sm_70_10).

Por tanto podemos concluir que mediante DRX no existe evidencia de la cristalización o precipitación de nuevas fases ni tampoco variaciones aparentes en la cristalinidad a medida que aumenta la temperatura desde 25 a 70 °C.

6.4. Caracterización de las muestras sólidas.

Una vez terminados los experimentos en celdas de flujo, se recuperaron los sólidos y se secaron en una estufa a 40°C para su posterior estudio por DRX, espectroscopia FTIR, microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) y medida del área superficial por el método BET. El objetivo de este estudio es evaluar, de manera general, si existen cambios en la composición de la esmectita o se ha producido la precipitación de nuevas fases después de realizar los experimentos. El que se presenta a continuación no es un estudio en profundidad de la alteración que hayan podido sufrir los sólidos, puesto que a priori este tipo de experimentos están diseñados para evitar la precipitación de nuevas fases. Los resultados que se obtengan pretenden tan sólo apoyar a los obtenidos en el estudio de las soluciones.

6.4.1. Estudio mediante Difracción de Rayos X.

6.4.1.1 Difractograma de polvo.

En la Figura 6.27 se observa el difractograma de polvo realizado para la esmectita potásica inicial y para uno de los sólidos recuperados de las celdas de flujo. Se puede observar que los únicos picos que aparecen corresponden a las reflexiones de la esmectita, de forma que no hay evidencia de la presencia de nuevas fases mediante esta técnica. Tampoco se perciben cambios de intensidad ni ensanchamiento en los picos, lo que implica que no existen cambios en la cristalinidad de las muestras, antes y después del proceso de disolución.

En las celdas a alta temperatura no se observa tampoco la presencia de nuevas fases cristalinas además de la montmorillonita, ni tampoco ensanchamiento o disminución de la intensidad de las reflexiones. Tan sólo en algunos casos se observa un aumento del fondo a bajo ángulo para la reflexión a 17 Å (e.g. Sm_70_2b, Sm_70_2E, Sm_70_3e, Sm_70_7, Sm_70_10).

Por tanto podemos concluir que mediante DRX no existe evidencia de la cristalización o precipitación de nuevas fases ni tampoco variaciones aparentes en la cristalinidad a medida que aumenta la temperatura desde 25 a 70 °C.

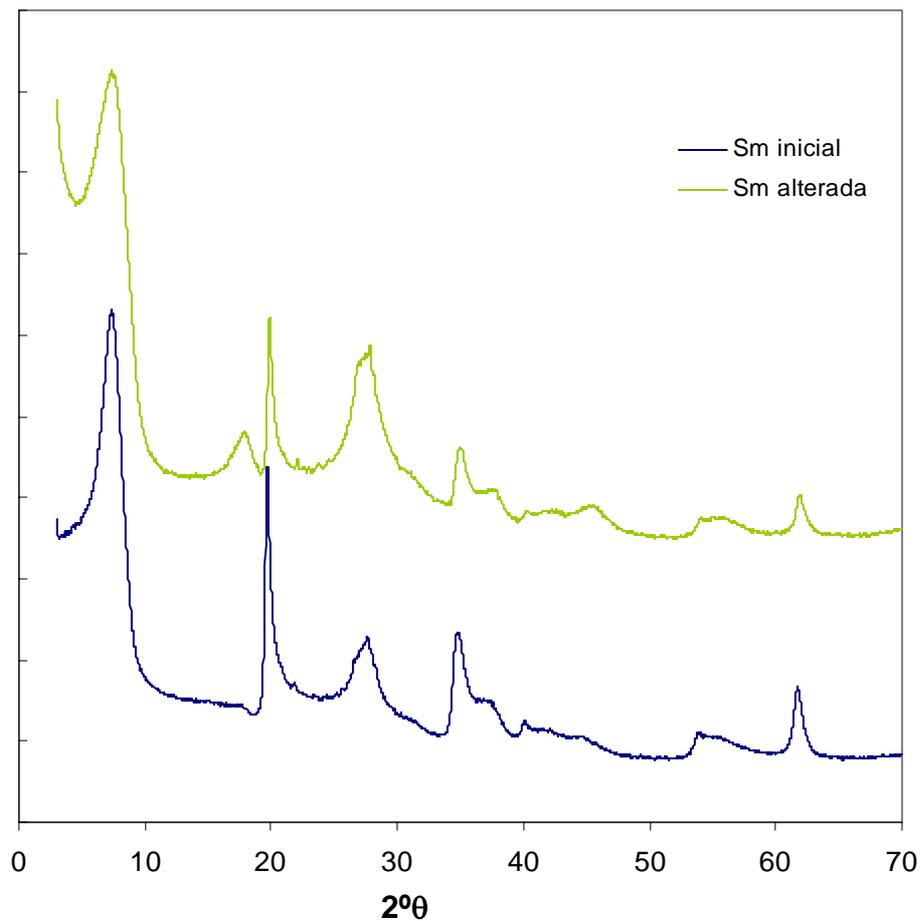


Figura 6.27. Difractograma de polvo para la muestra de esmectita potásica sin alterar y una de las muestras alterada procedente de la celda de flujo Sm_50_3E.

En algunos casos se han detectado pequeños picos, correspondientes a trazas de cuarzo, presentes también en la muestra inicial (buscar la reflexión del Qz). Además la reflexión que sale a 1.52 \AA no se mueve de forma que la esmectita continua siendo dioctaédrica.

6.4.1.2 Agregados orientados.

El estudio realizado por DRX de los agregados orientados secados al aire y saturados en etilen glicol de las muestras alteradas a 5, 50 y 70°C se muestran en la Figura 6.28. Los espaciados 00l de la muestras secadas al aire y saturadas en etilen glicol se muestran en la tabla 6.13.

En el intervalo de pH 2-5 no se observan variaciones notables en los difractogramas, de forma que parece que la cristalinidad es similar antes y después de la alteración. En todos ellos, al solvatar con etilen glicol las muestras el difractograma se desplaza

hacia espaciados mayores, moviéndose así la posición de la reflexión (001) desde unos 15 Å, típico de una esmectita con dos capas de agua interlaminar, a unos 17 Å (Tabla 6.13). La reflexión (002) no aparece en los difractogramas de las muestras secadas al aire y sí en las saturadas con etilen glicol. Se observa también un desplazamiento de las reflexiones (002) y (003) de los agregados solvatados con etilen-glicol respecto a los secados al aire. Este desplazamiento es diferente dependiendo del pH de la celda, de forma que analizando la distancia entre las reflexiones (002) y (003) se puede evaluar el contenido en laminas no hinchables y compararlo con el de la muestra inicial.

Los datos obtenidos mediante NEWMOD y el método de Moore y Reynolds son coincidentes y se recogen en la Tabla 6.13, de forma que el material pasa de tener un 10% de láminas no hinchables en la muestra natural hasta un 25-30% en las muestras alteradas. De esta forma podemos afirmar que el tratamiento en las celdas de flujo, en el intervalo de pH 2-5, produce un aumento el porcentaje de láminas no hinchables, hasta un 25%, correspondiente a un interestratificado illita/esmectita ordenado al azar ($R=0$).

Basándonos en los datos experimentales, si el paso del 10 al 25% de láminas no expandibles fuese debido al proceso de disolución preferente de las láminas expandibles debería disolverse un 60% del material esmectítico, y los datos calculados de pérdida de masa no alcanzan en ningún caso el 10%. Estos resultados apoyan la idea de que el proceso de disolución favorece el colapso de las láminas potásicas.

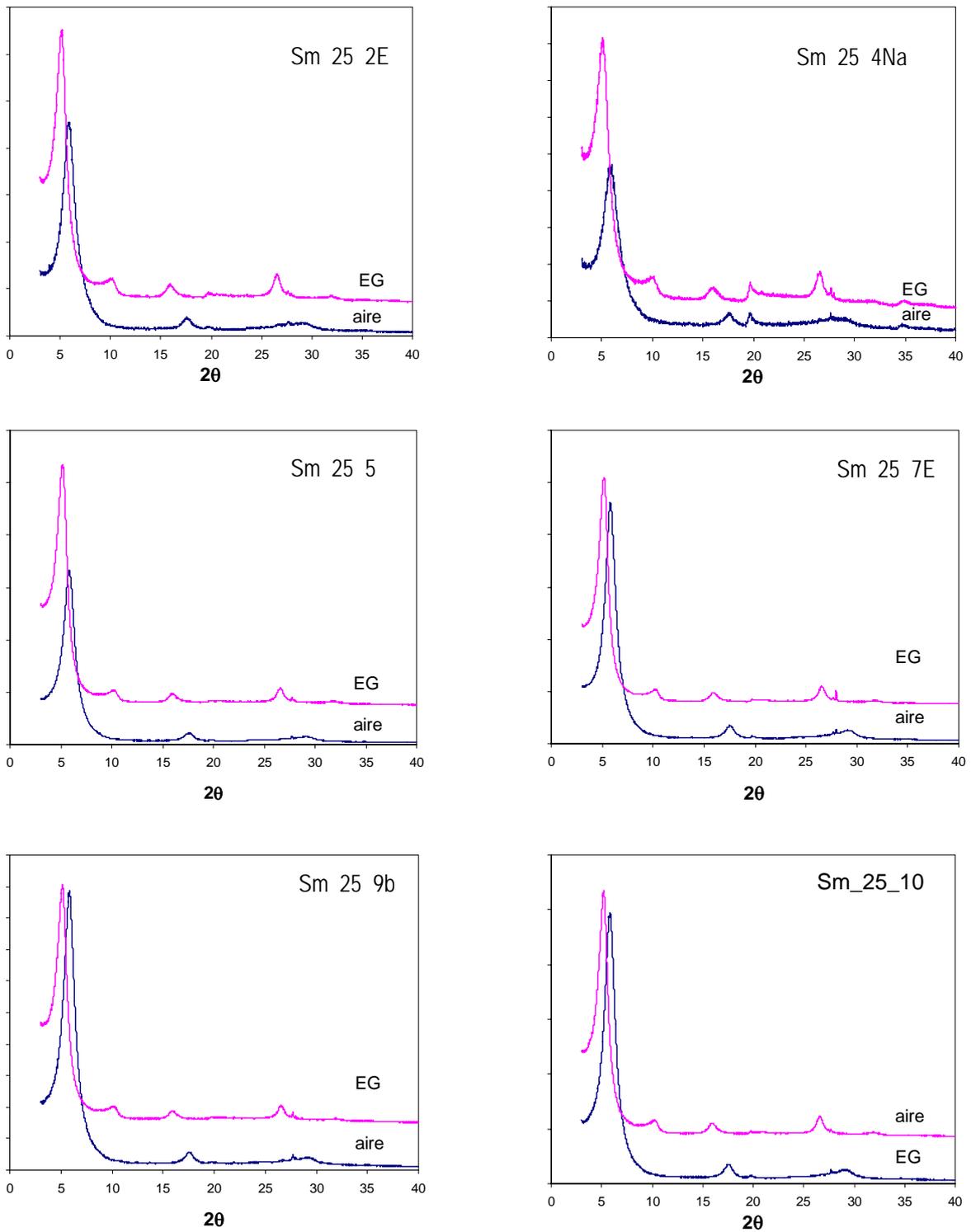


Figura 6.27. Difractogramas de las muestras alteradas en agregado orientado secado al aire y solvatado con etilen glicol.

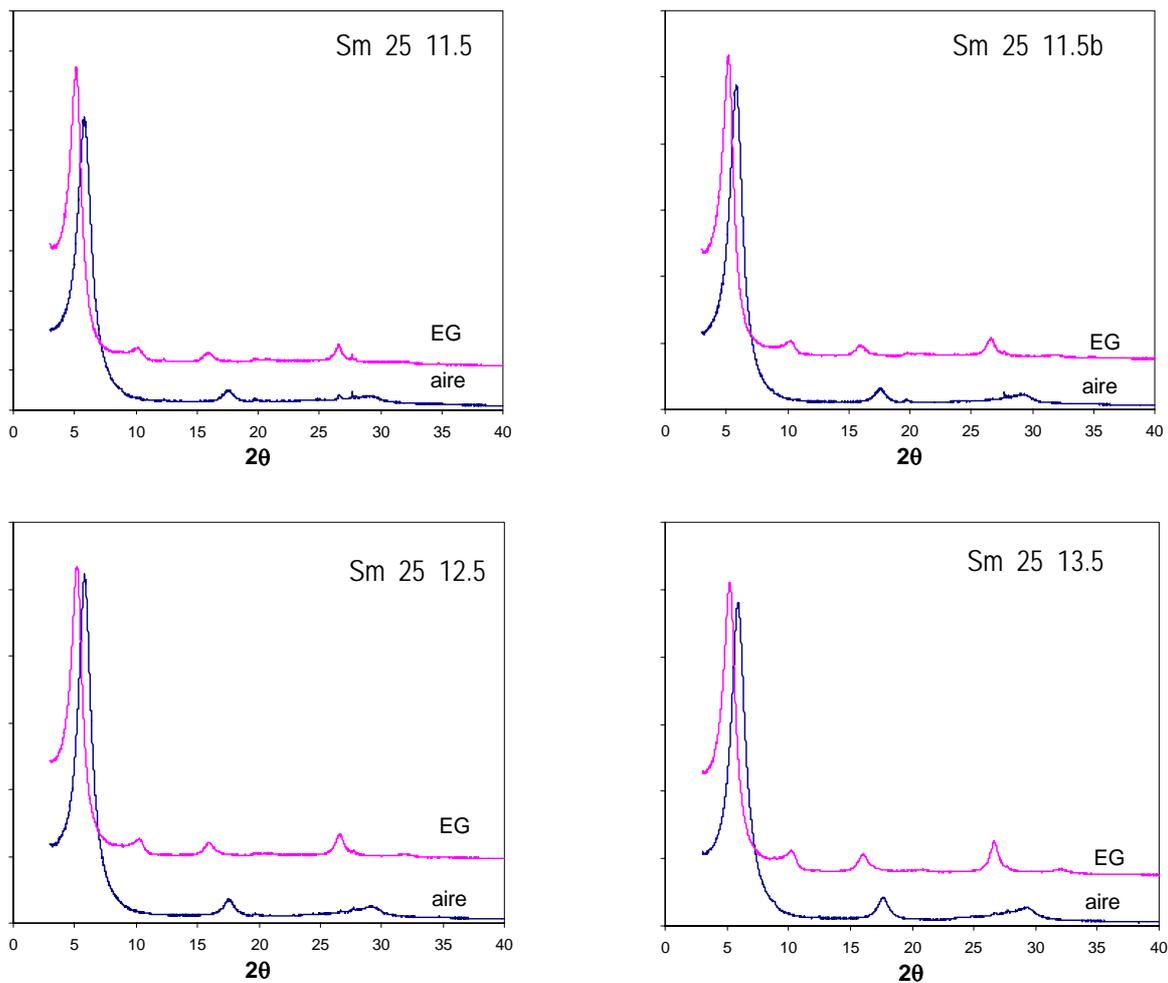


Figura 6.27. (Continuación) Difractogramas de las muestras alteradas en agregado orientado secado al aire y solvatado con etilen-glicol.

Tanto a pH neutro como alcalino, pH_{7-13.5}, no se aprecian cambios notables en los difractogramas. Al igual que en medio ácido, aumenta el número de láminas no expandibles, ahora hasta un 30% en todos los casos, de lo que se deduce que el aumento hacia pH más alcalinos no favorece el aumento de láminas no hinchables.

Tabla 6.13. Valores obtenidos para el espaciado de las reflexiones (00l) en los agregados secados al aire y solvatados con etilenglicol (EG) correspondientes a los sólidos de las celdas a 25°C.

Serie	(001) (Å)		(002) (Å)		(003) (Å)		%láminas no expandibles
	Aire	EG	Aire	EG	Aire	EG	
Sm_25_1E							
Sm_25_2E	15.020	17.323	–	8.813	5.037	5.557	25
Sm_25_3E	14.908		–		5.026		
Sm_25_4Na	14.929	17.387	–	8.811	5.053	5.576	25
Sm_25_5	15.203	17.265	–	8.722	5.042	5.545	30
Sm_25_7E	15.198	17.248	–	8.723	5.056	5.560	25
Sm_25_7	15.049	17.075	–	8.734	5.044	5.541	30
Sm_25_9E	15.257	17.202	–	8.724	5.051	5.557	30
Sm_25_9b	15.216	17.276	–	8.732	5.049	5.558	30
Sm_25_10b	15.235	17.204	–	8.705	5.055	5.548	30
Sm_25_11.5	15.252	17.351	–	8.760	5.049	5.558	30
Sm_25_11.5b	15.271	17.242	–	8.696	5.044	5.543	30
Sm_25_12.5	15.225	17.167	–	8.699	5.051	5.547	30
Sm_25_13.5			–				

Los difractogramas para los agregados orientados secados al aire y saturados en etilen glicol de las muestras alteradas en celdas a 50°C y 70°C se pueden observar en las Figuras 6.28 y 6.29 respectivamente. Además los espaciados 00l de la muestras secadas al aire y saturadas en etilen glicol, y el porcentaje de láminas no expandibles calculado se muestran en las Tabla 6.14 y 6.15.

En la zona de pH muy ácido, pH 1-2, se obtiene el mayor porcentaje de láminas no hinchables, hasta un 50% en las celdas Sm_50_2b y Sm_70_2b. Parece que en la zona ácida el aumento de temperatura de 25 a 50 si provoca un aumento del colapso de las láminas pero no el aumento de 50 a 70°C.

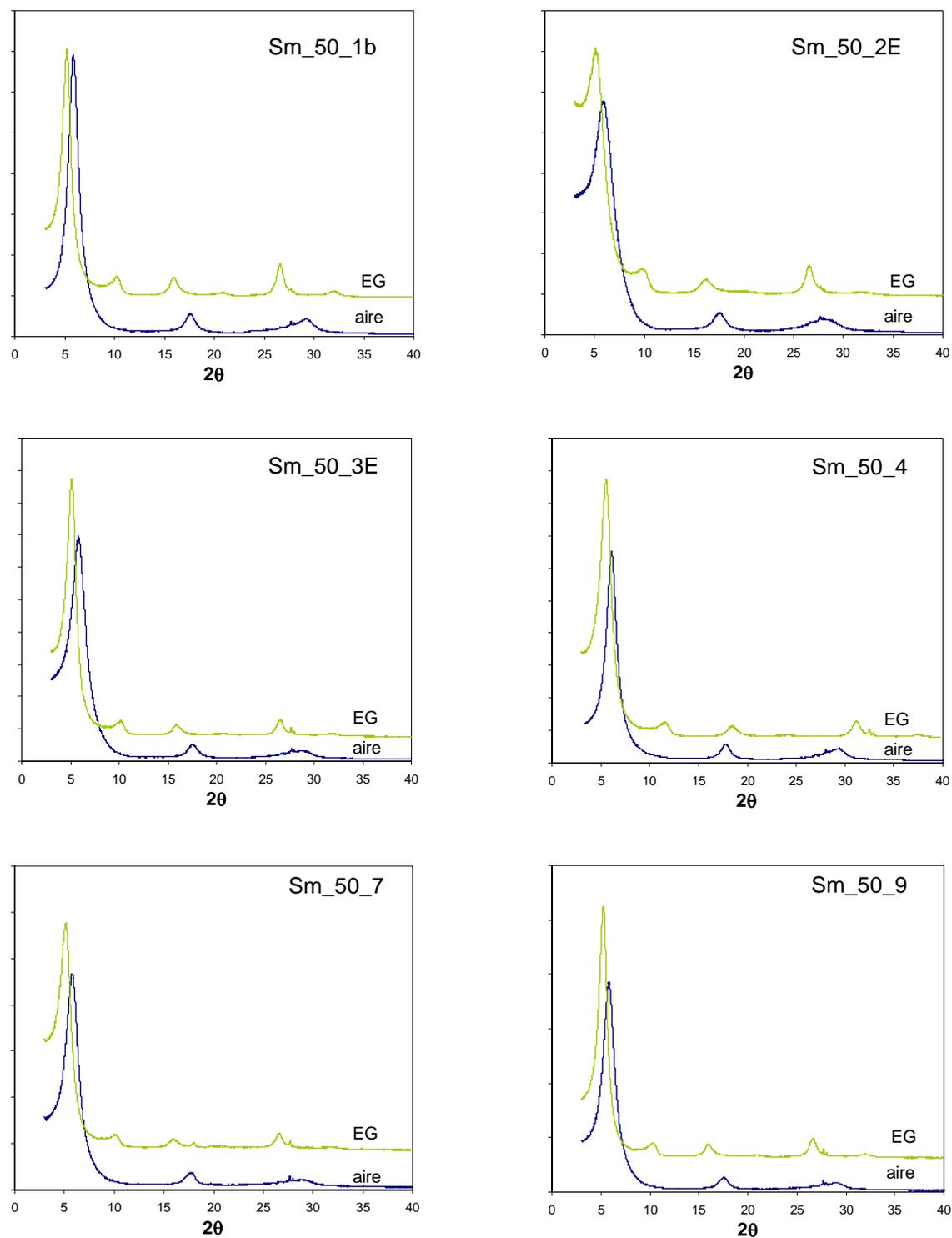


Figura 6.28. Difractogramas de las muestras alteradas en agregado orientado secado al aire y solvatado con etilen glicol.

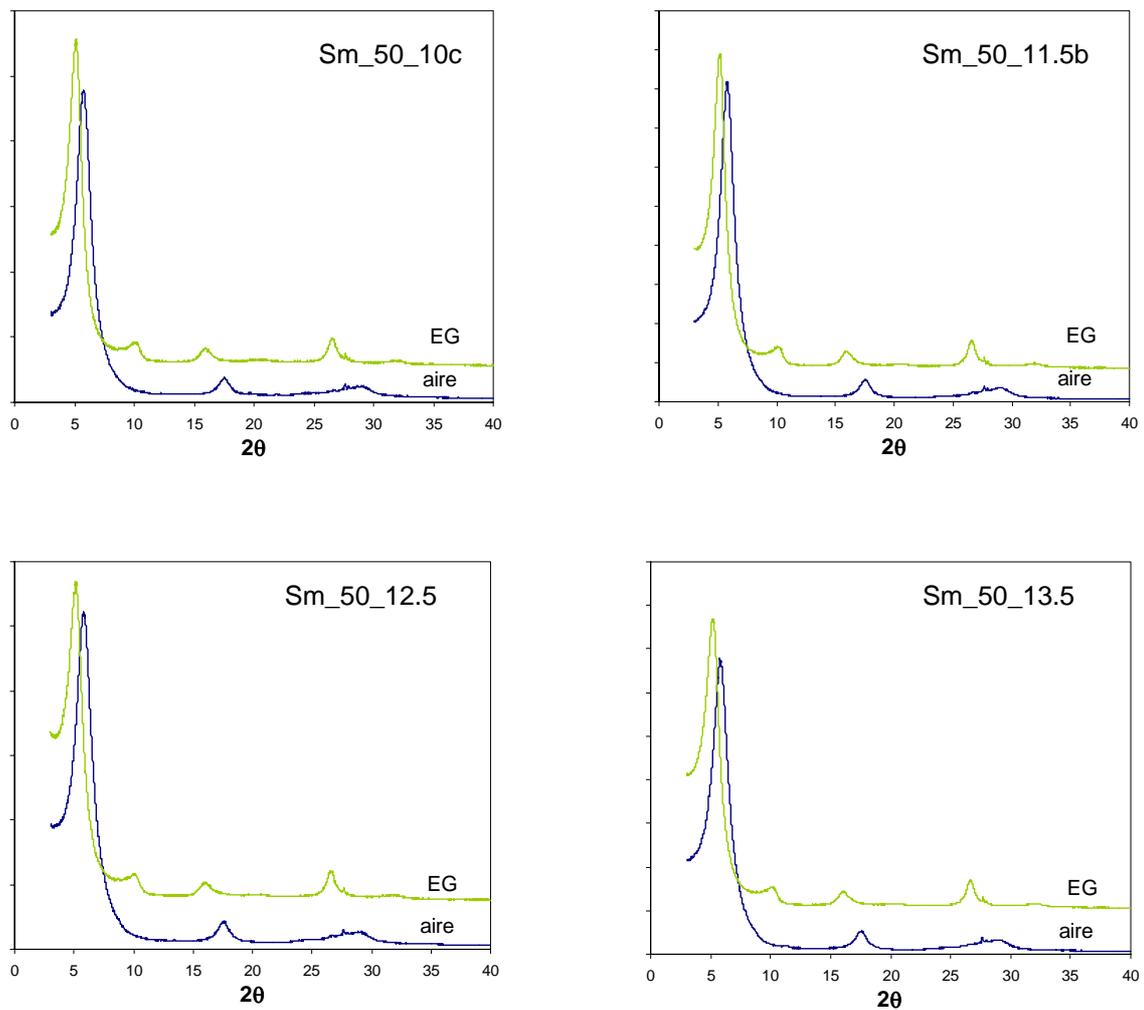


Figura 6.28. (Continuación) Difractogramas de las muestras alteradas en agregado orientado secado al aire y solvatado con etilen glicol.

Al igual que a 25 °C, a pH ácido, neutro y ligeramente básico (pH 3-11) existe un aumento del % de láminas expandibles desde el 10 al 30% respecto al material de partida. Parece que el aumento de temperatura no produce modificaciones en este rango de pH. En medio altamente alcalino, entre pH 12.5 y 13.5, el porcentaje aumenta desde el 30 al 40% a 50°C y alcanzando hasta el 50% a 70°C y pH 13.5.

Tabla 6.14. Valores obtenidos para el espaciado de las reflexiones (00l) en los agregados secados al aire y solvatados con etilenglicol (EG) correspondientes a los sólidos de las celdas a 50°C.

Serie	(001)		(002)		(003)		%láminas no expandibles
	Aire	EG	Aire	EG	Aire	EG	
Sm_50_1E	15.078	16.726	–	8.597	5.023	5.567	40
Sm_50_2b	14.879	17.104	–	9.115	5.049	5.468	50
Sm_50_3E	15.122	17.352	–	8.754	5.051	5.563	30
Sm_50_4E	15.222	16.855	–	8.656	5.072	5.540	30
Sm_50_7	15.384	17.361	–	8.785	5.028	5.550	30
Sm_50_9b	15.225	16.820	–	8.553	5.063	5.542	30
Sm_50_10	15.403	17.305	–	8.742	5.070	5.556	30
Sm_50_10c	15.326	17.366		8.785	5.046	5.544	30
Sm_50_11.5	15.240	17.247	–	8.758	5.06	5.543	30
Sm_50_12.5	15.166	17.265	–	8.820	5.055	5.529	40
Sm_50_13.5	15.193	17.152	–	8.771	5.059	5.504	40

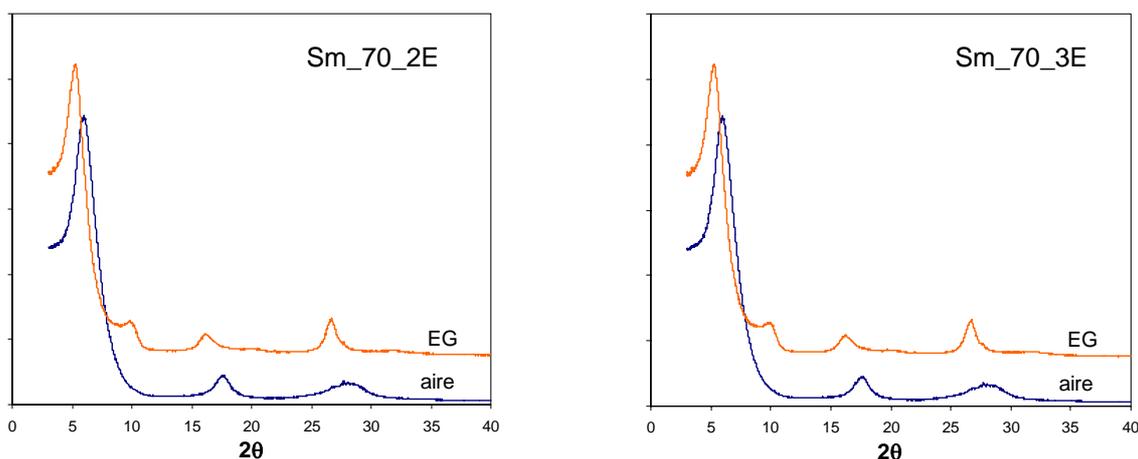


Figura 6.29. Difractogramas de las muestras alteradas en agregado orientado secado al aire y solvatado con etilen glicol.

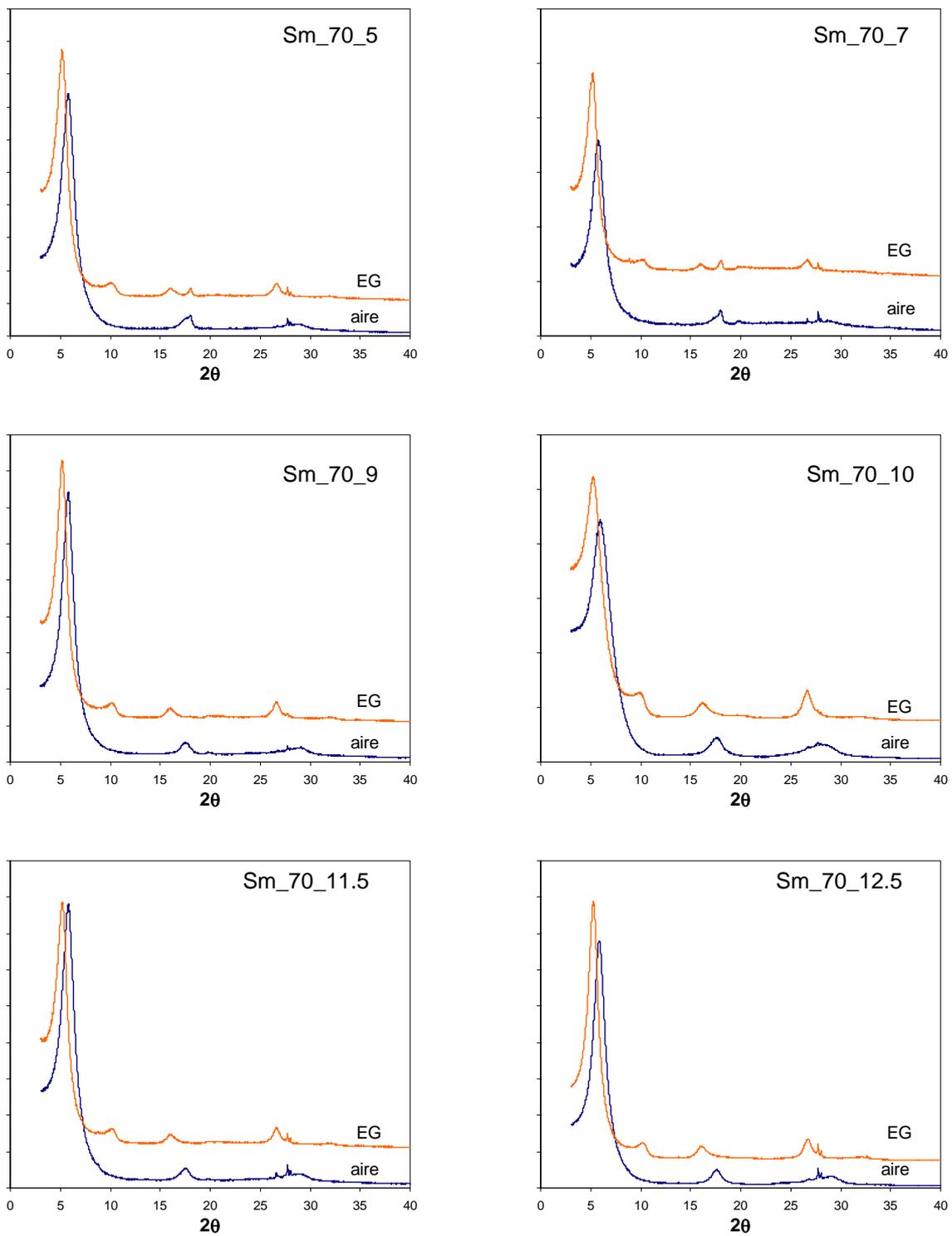


Figura 6.29. (Continuación) Difractogramas de las muestras alteradas en agregado orientado secado al aire y solvatado con etilen glicol.

Tabla 6.15. Valores obtenidos para el espaciado de las reflexiones (00l) en los agregados secados al aire y solvatados con etilenglicol (EG) correspondientes a los sólidos de las celdas a 70°C.

Serie	(001)		(002)		(003)		%láminas no expandibles
	Aire	EG	Aire	EG	Aire	EG	
Sm_70_1c	14.989	17.039	–	8.862	5.052	5.598	40
Sm_70_2b	14.605	16.733	–	8.975	5.042	5.448	50
Sm_70_3E	15.006	16.860	–	8.717	5.047	5.516	30
Sm_70_4	15.071	17.057		8.757	4.931	5.450	40
Sm_70_5	15.285	17.122	–	8.751	5.065	5.518	30
Sm_70_9	15.224	17.135		8.730	5.063	5.534	30
Sm_70_10	15.318	17.093	–	8.740	5.076	5.527	30
Sm_70_10b	15.328	17.158	–	8.720	5.054	5.544	30
Sm_70_11.5	15.275	17.098	–	8.736	5.071	5.517	30
Sm_70_12.5	15.048	17.815	–	8.690	5.042	5.485	30
Sm_70_13.5	14.261	16.364	–	8.880	5.033	5.397	50

6.4.2. Estudio mediante Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Los estudios realizados mediante espectroscopia infrarroja denotan pequeños cambios en las vibraciones de los cationes de la capa tetraédrica, dando una información más global que en el caso del TEM.

En la figura 6.30 se pueden observar los espectros obtenidos para un grupo de muestras alteradas en celdas de flujo a 25°C. Dichos espectros son similares al espectro de la esmectita sin alterar (ver capítulo materiales y métodos, Figura 4.4) no observándose desplazamientos, ni la aparición de nuevas bandas, ni cambios en la intensidad de las existentes.

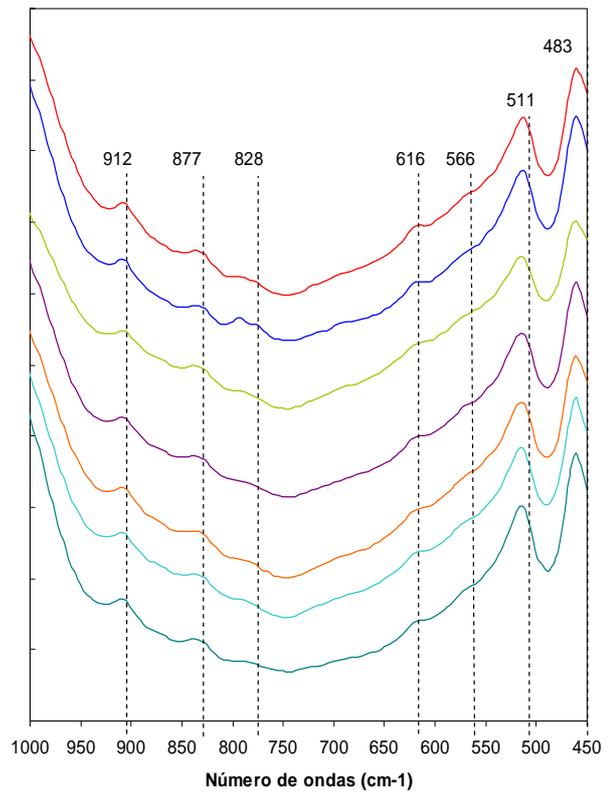
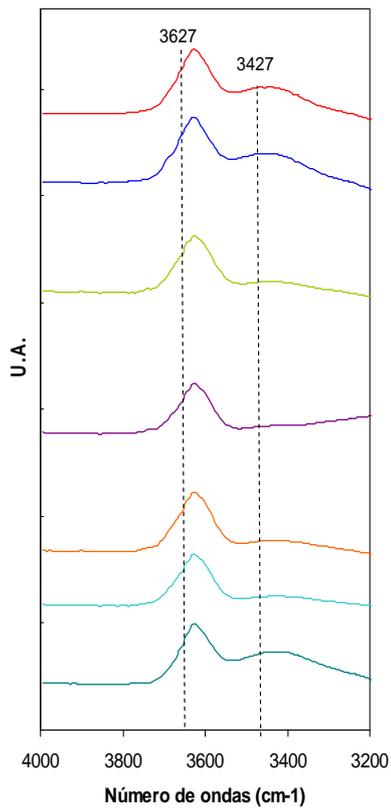
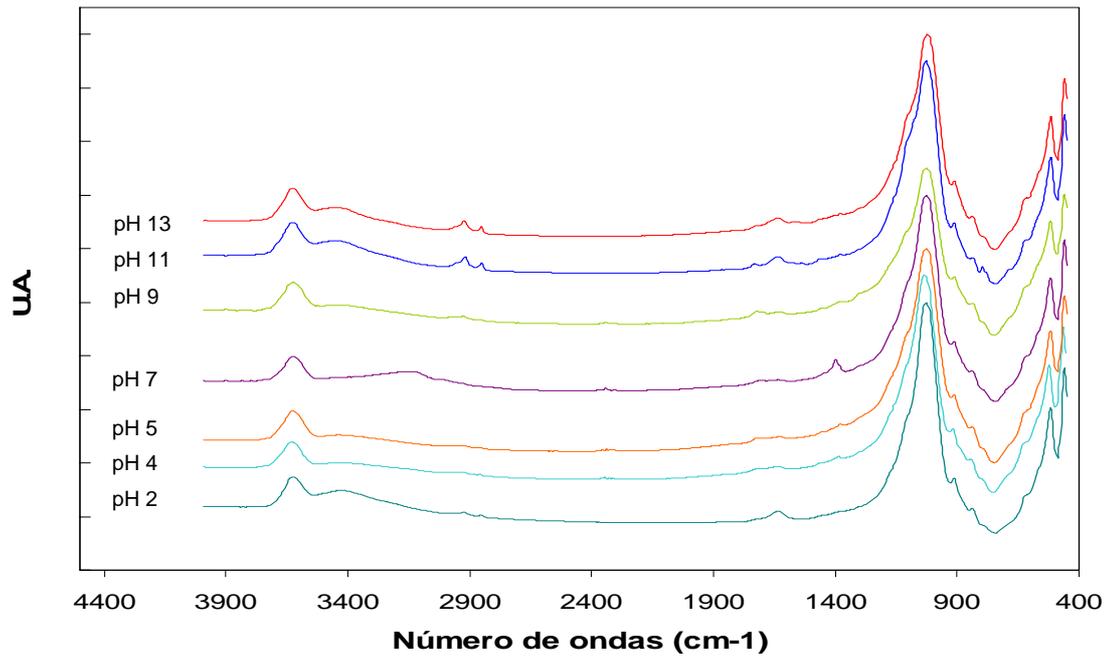


Figura 6.30. Espectros de IR de las muestras alteradas en las celdas de flujo a 25°C y a diferentes pH.

Como se observó en los diagramas de rayos X de los agregados orientados existe un aumento del porcentaje de láminas no expandibles, de un 10 hasta un 30% a 25°C, en el caso de pH extremos. En este caso el estudio infrarrojo puede ayudarnos a comprobar si ese aumento conlleva también un aumento de carga en la capa tetraédrica, es decir, lo que buscamos es conocer si existe una verdadera ilitización o realmente sólo tiene lugar un colapso de las láminas potásicas. Si existiera, se debería observar un aumento en la intensidad de las bandas que contienen Al procedente de la capa tetraédrica. Para ello vamos a observar los cambios de intensidad en el hombro que aparece junto a la banda más alta del espectro, alrededor de 1100 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del enlace Al-O en la cada tetraédrica.

En ninguno de los casos se han encontrado una tendencia clara, en general las variaciones de intensidad son muy pequeñas, por lo que se puede considerar que no existe un aumento de carga tetraédrica. Únicamente se observa un aumento de la intensidad de esta banda a pH 12 y 13.

Por otro lado, en las Figuras 6.31 y 6.32 se pueden observar los espectros de las muestras alteradas en celdas de flujo a 50 y 70 °C respectivamente. Las bandas que presentan son las mismas que para la esmectita sin alterar y alteradas en celdas de flujo a 25 °C (ver capítulo materiales y métodos, figura 4.4) no observándose desplazamientos ni la aparición de nuevas bandas.

En ninguno de los casos se han encontrado una tendencia clara, las variaciones de intensidad son muy pequeñas, por lo que se puede considerar que no existe un aumento de carga tetraédrica asociado al aumento del tanto por ciento de láminas no expandibles, a medida que aumenta la temperatura.

Según Ramírez (2000) la alteración de esta esmectita en medios altamente alcalinos, procedentes de soluciones de cementos, produce la transformación estructural de la montmorillonita incrementando su carga tetraédrica, aumentando el magnesio en posiciones octaédricas. En nuestro caso no se observa nada de esto, esto es debido a la diferencia en el diseño experimental. Mientras que Ramírez utiliza reactores en sistema cerrado con una relación sólido/líquido muy elevada en los que predomina la difusión y se favorece la precipitación de nuevas fases, en las celdas de flujo la relación sólido/líquido y la difusión tienden a ser infinitamente pequeñas, de forma que se evita la acumulación de iones en la solución y la precipitación de nuevas fases.

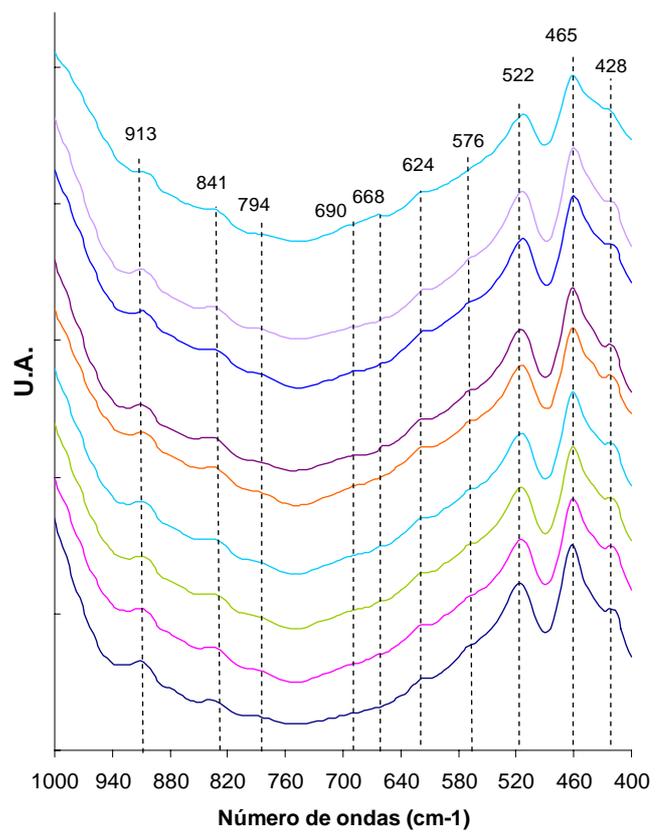
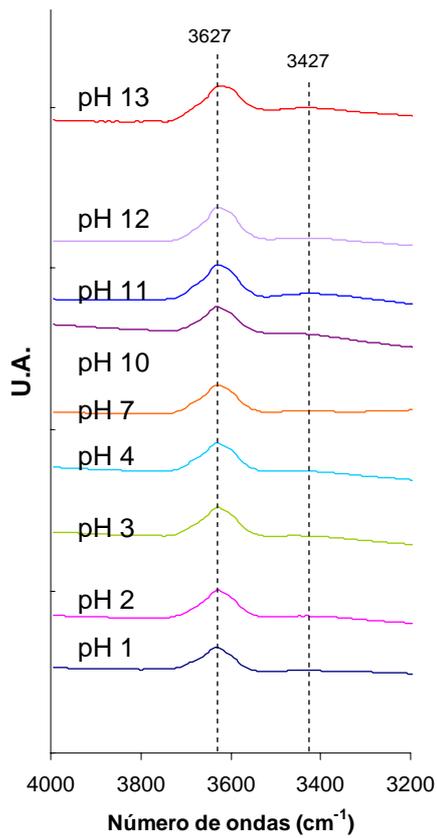
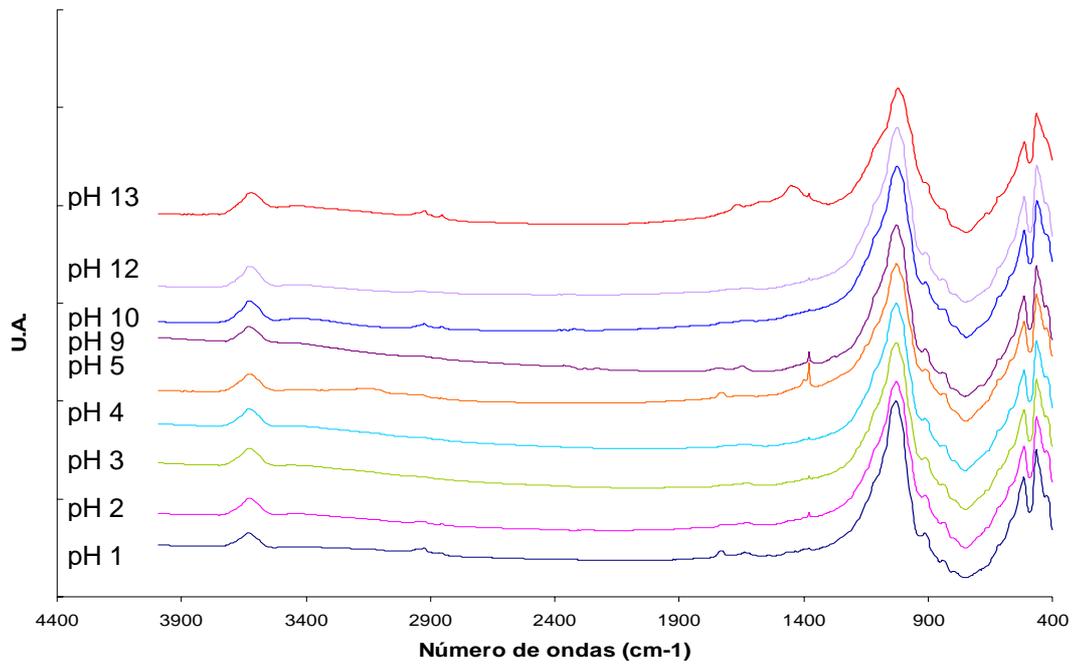


Figura 6.31. Espectros de IR de las muestras alteradas en las celdas de flujo a 50°C y a diferentes pH.

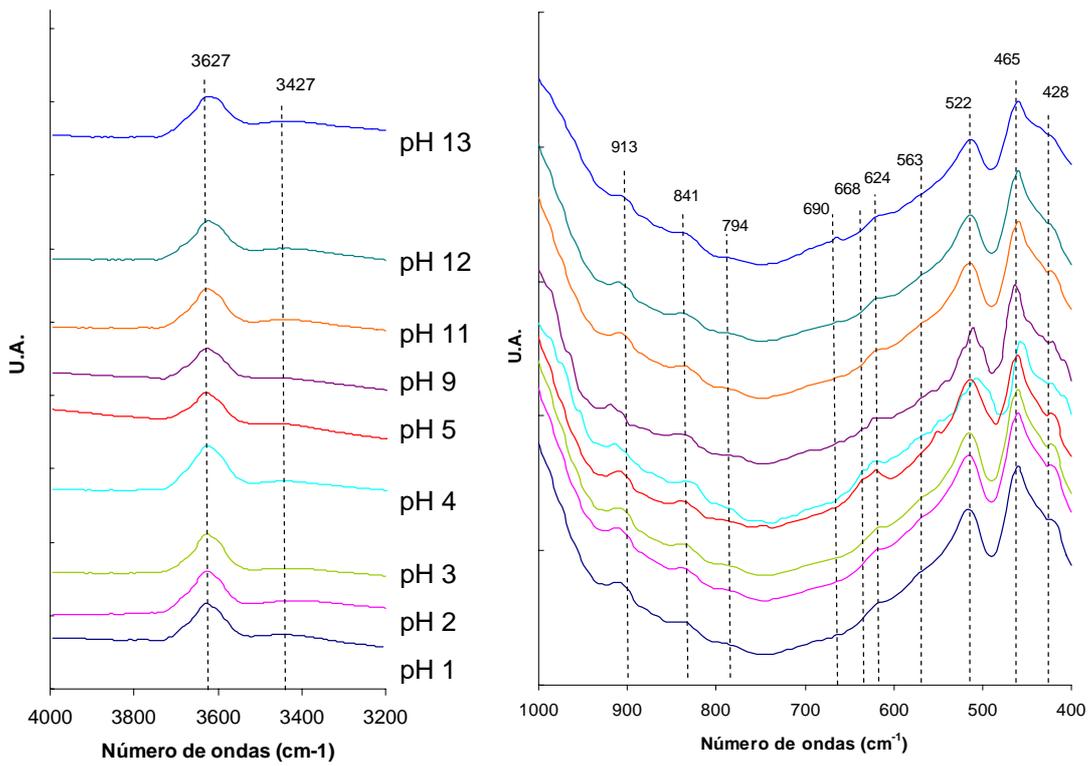
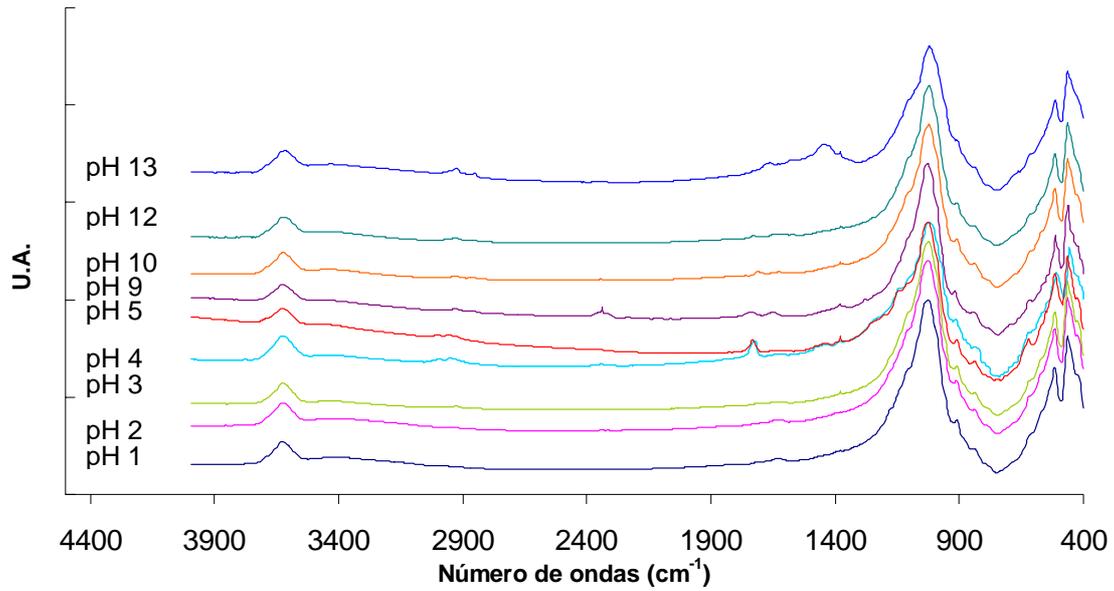


Figura 6.32. Espectros de IR de las muestras alteradas en las celdas de flujo a 70°C y a diferentes pH.

6.4.3. Estudio mediante microscopía electrónica

6.4.3.1. Microscopía de Barrido SEM

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja no muestran evidencias de precipitación de nuevas fases ni cambios estructurales importantes, por ello si existen cambios a nivel microscópico, estos corresponderán a los sólidos procedentes de las celdas alteradas en las condiciones más drásticas. En consecuencia sólo se realizó el estudio morfológico por SEM de la muestra inicial sin alterar y los sólidos correspondientes a las series Sm_70_1 y Sm_70_13.5.

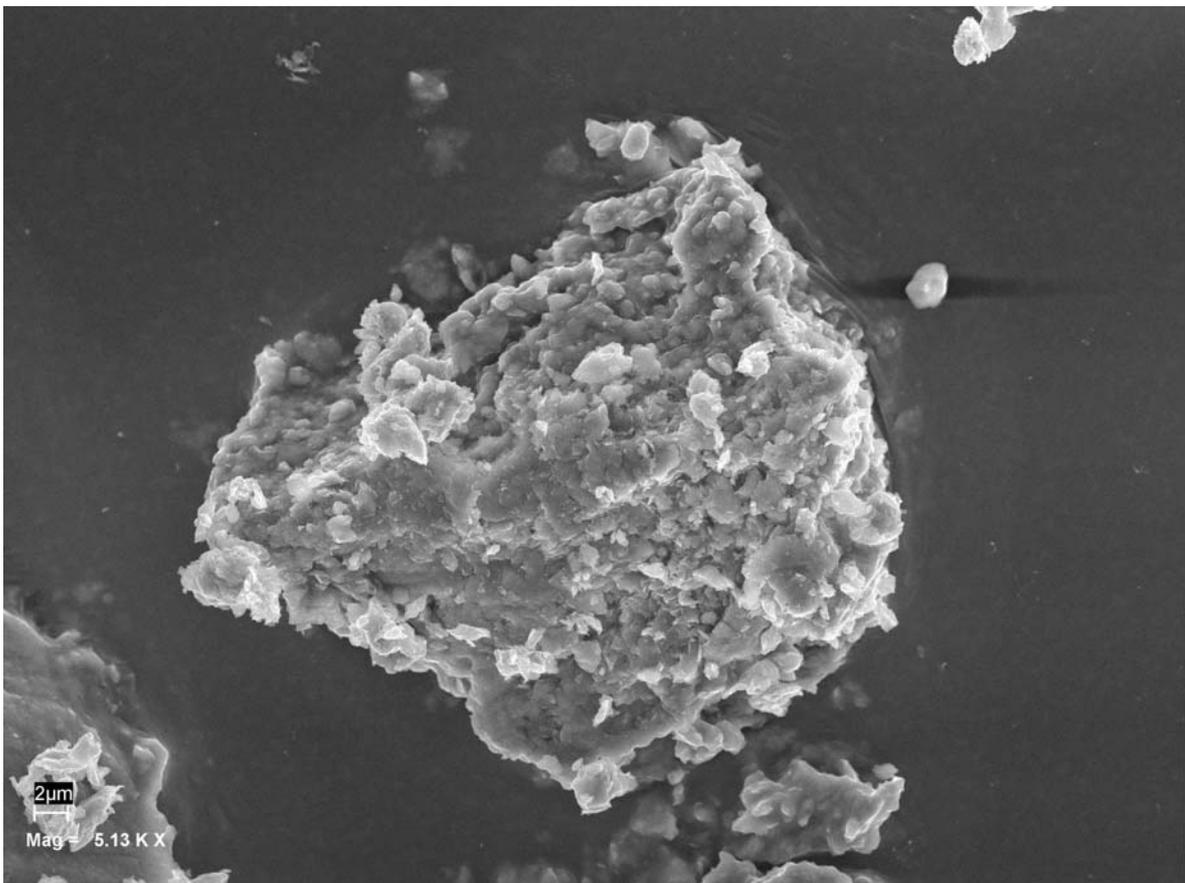


Figura 6.33. Fotografía tomada por SEM de un grano de esmectita-K sin tratar.

En la Figura 6.33. se muestra una fotografía en la que se observa un agregado de granos formado a su vez por la unión de múltiples láminas. En general parece que la estructura de la esmectita inicial es bastante porosa y presenta la morfología típica de esmectitas en forma de panal de abeja.

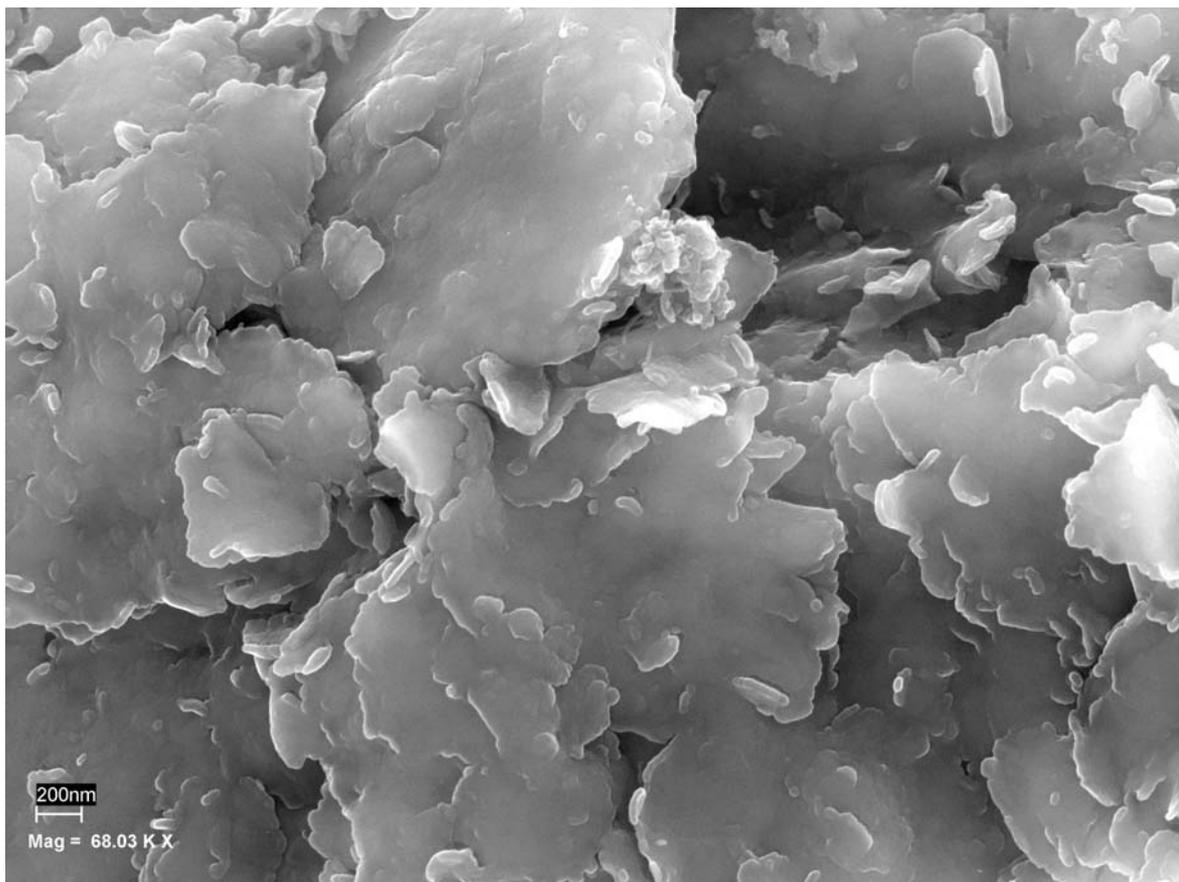


Figura 6.34. Fotografía de detalle de una estructura laminada de la esmectita potásica inicial

En la figura 6.34 se observa una fotografía más detallada de uno de los granos de esmectita. En ella se ven con detalle los agregados de láminas plegadas unidas por coalescencia formando una estructura hojosa. Las superficies onduladas son de tamaño grande, en torno a $1\ \mu\text{m}$. En estas superficies parecen compuestas de otras laminillas más pequeñas de tamaño entre 100 y 200 nm y que vienen a tener un espesor de entre 10 y 15 nm. Las láminas grandes parecen tener una superficie redondeada, de forma que no parecen completamente planas, doblandose con diferente orientación. Los bordes de las láminas son irregulares, presentando una forma dentada. Sólo ocasionalmente se observa material ultrafino.

Las fotografías tomadas para el sólido correspondiente a la serie Sm_70_1 se muestran en la Figura 6.35.

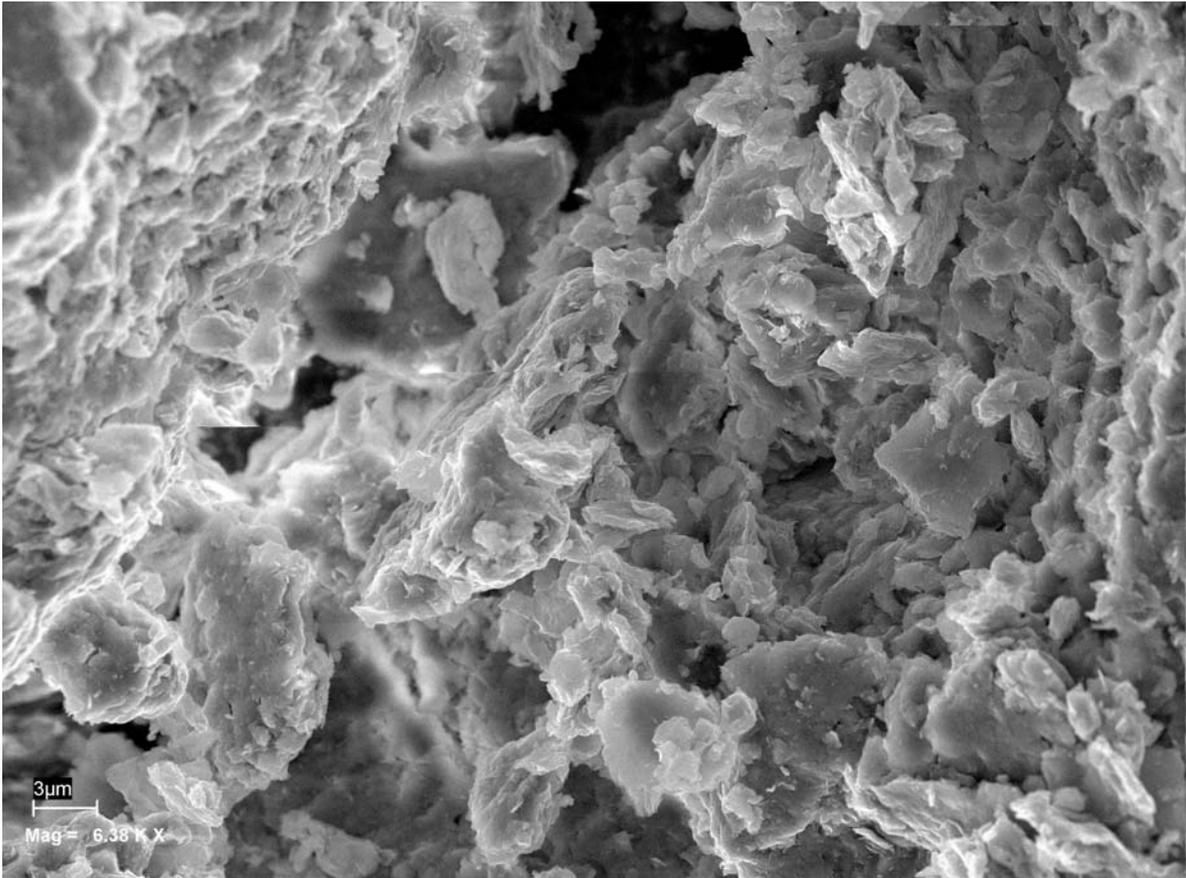


Figura 6.35. Fotografía de una estructura laminada de la esmectita tratada a 70°C y pH 1.

En la figura 6.35 se observa una microfotografía a escala 3 μm del sólido recuperado en la serie Sm_70_1. La morfología observada es porosa y bastante parecida a la de la muestra inicial. En las figura 6.36 y 6.37 se muestran dos microfotografías a escala 1 μm . En la primera se observa un grano central en el que los bordes son muchos más irregulares que en la esmectita inicial de forma que presentan una serie de entrantes debidos al avance de la disolución.

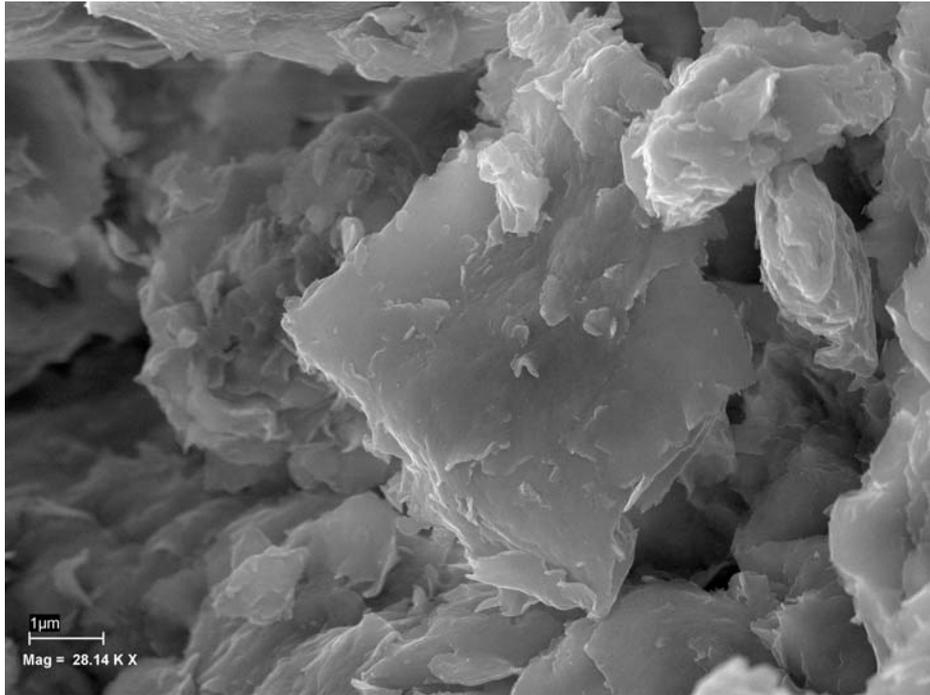


Figura 6.36. Fotografía de una estructura laminada de la esmectita tratada a 70°C y pH 1.

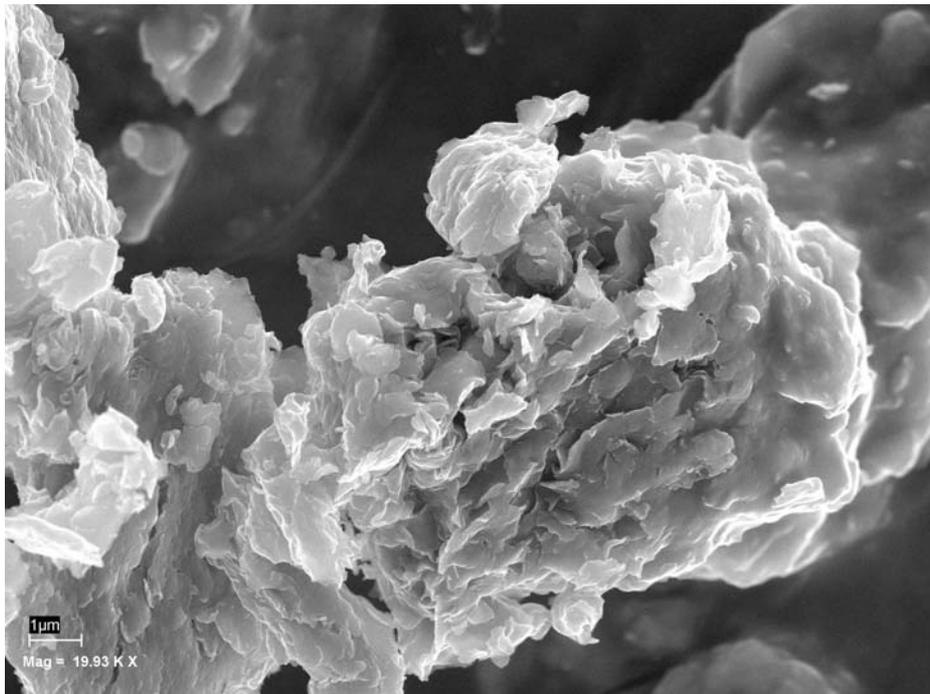


Figura 6.36. Fotografía de una estructura laminada de la esmectita tratada a 70°C y pH 1.

En la figura 6.37 se observan las superficies planares de forma ondulada resultado de la unión de laminas más pequeñas al igual que en la estructura natural.

Por ultimo la figura 6.37 muestra una microfotografía de detalle a escala 100 nm. En esta fotografía se observa que los granos tienen bordes irregulares. También se observan pequeños apéndices que se desarrollan en los bordes como resultado de la disolución. Las láminas parecen estar muy plegadas.

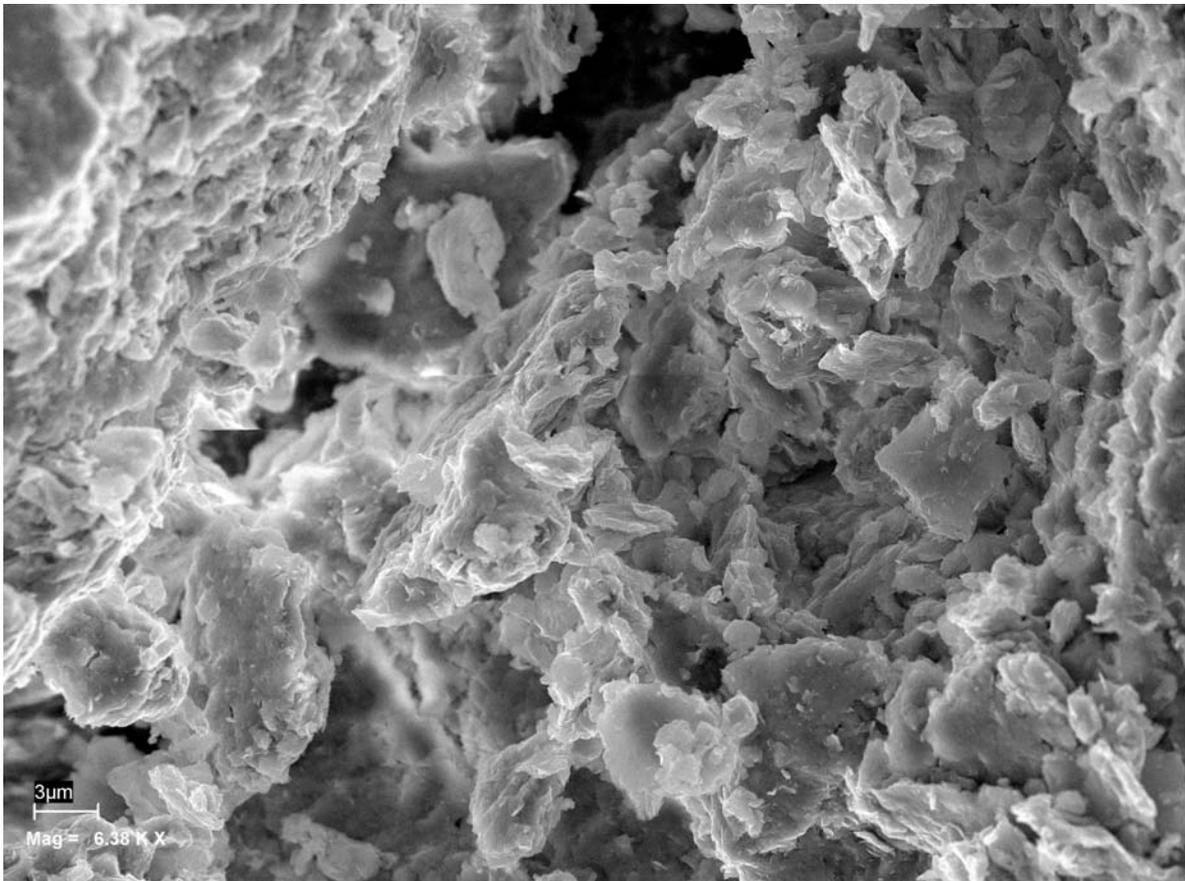


Figura 6.37. Fotografía de una estructura laminada de la esmectita tratada a 70°C y pH 1.

En el caso del análisis del sólido a pH básico, correspondiente a la celda Sm_70_13.5. La fotografía a escala 1 μ m (Figura 6.38) muestra un aspecto morfológico distinto a las otras dos. La estructura parece más compacta y los granos parecen formados por láminas onduladas situadas unas sobre otras. También se observa material fino y bordes con ángulos cercanos a 120°, típicos de filosilicatos.

La fotografía de detalle a 200 nm (Figura 6.39) muestra láminas onduladas, de tamaño más pequeño que se apilan unas encima de otras. También se observan partículas muy finas que salen de la superficie o de los bordes a modo de flecos. De esta forma parece que el avance de la reacción de disolución es más homogéneo en medio ácido y tiene lugar de forma más irregular en medio básico.

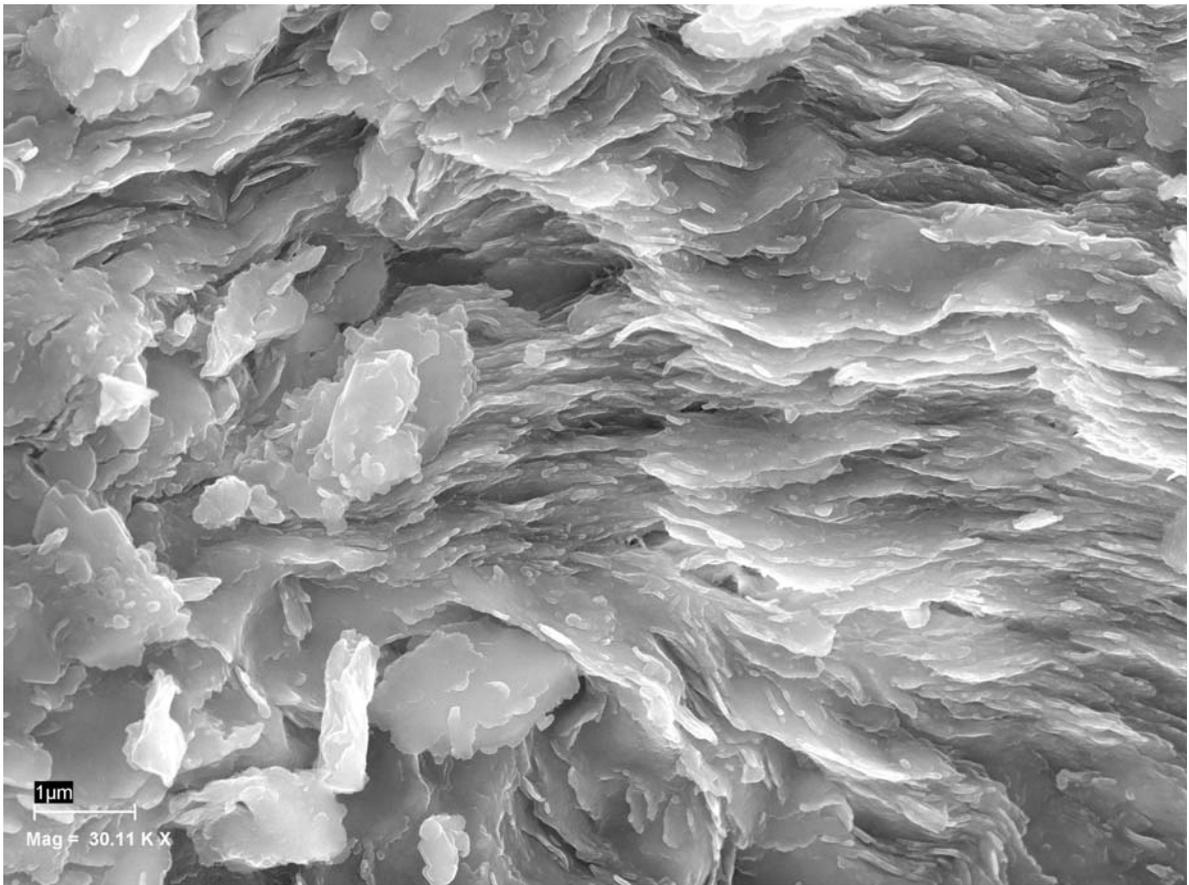


Figura 6.38. Fotografía de detalle de una estructura laminada de la esmectita tratada a 70°C y pH 13.5. Se observan láminas onduladas y bordes irregulares de los que salen partículas finas en forma de flecos.

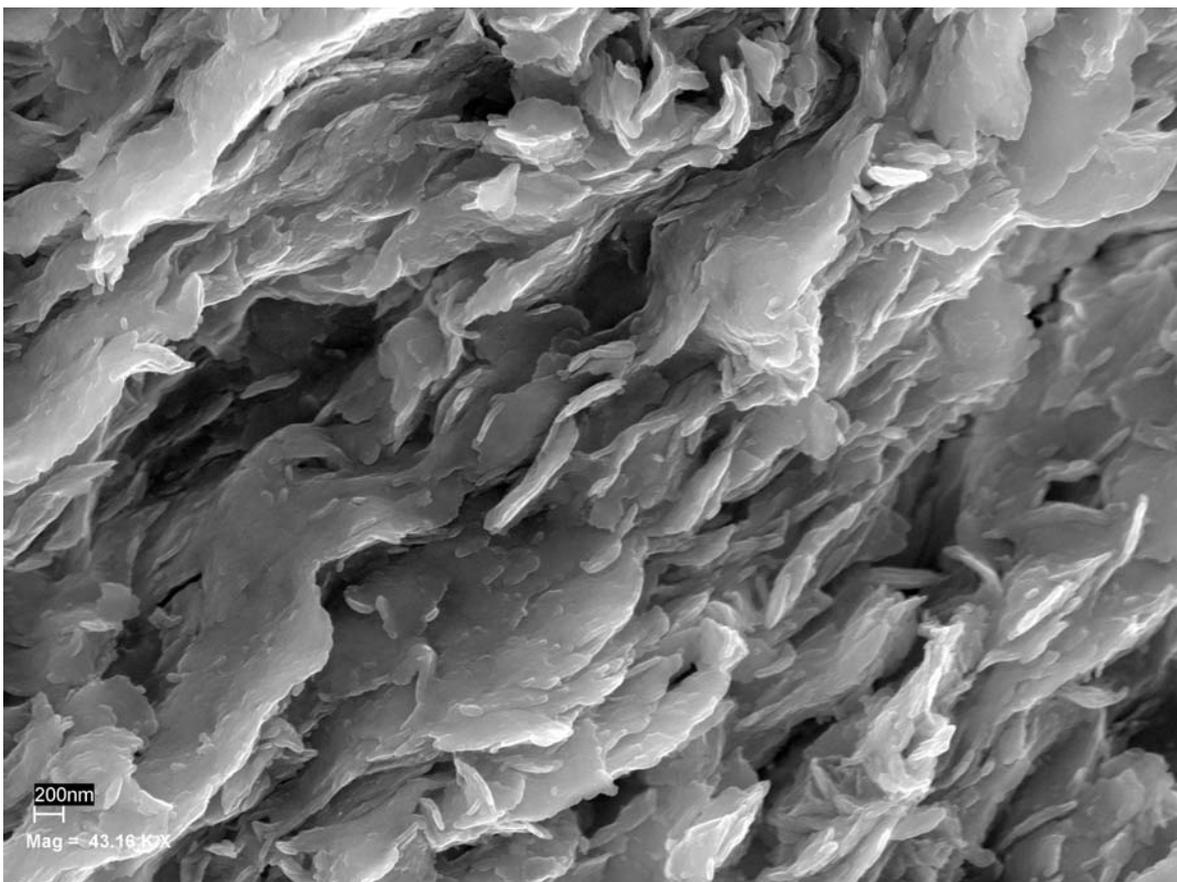


Figura 6.39. Fotografía de una estructura laminada de la esmectita tratada a 70°C y pH 13.5.

6.4.3.2. Microscopía de Transmisión (TEM)

Se han realizado estudios de TEM-AEM sobre algunas de las muestras obtenidas en este trabajo, con el objeto de determinar los posibles cambios morfológicos y cristalquímicos inducidos por la alteración. En concreto se han estudiado las muestras correspondientes a las celdas de flujo Sm_25_2E, Sm_25_13.5, Sm_50_9, Sm_70_1 y Sm_50_13.5, sometidas a condiciones de alteración más agresivas.

En la figura 6.40 se muestran dos imágenes que corresponden a la esmectita potásica inicial, sin tratar (el análisis detallado y los resultados de AEM se encuentran en el capítulo de material y métodos, tanto para la esmectita inicial como para las muestras pretratadas). Se puede observar un conjunto de partículas irregulares, plegadas y conectadas entre ellas. Las más pequeñas rondan tamaños en torno a 1 μm y se podrían corresponder con las grandes láminas observadas en SEM.

En el resto de fotografías, Figuras 6.41, 6.42, 6.43, 6.44 y 6.44, corresponden a los sólidos alterados de las celdas Sm_25_2E, Sm_25_13.5, Sm_50_9b, Sm_70_1b y

Sm_70_13.5. En ninguno de los casos se observan cambios en la morfología de las muestras

En las fotografías 6.41 y 6.42 correspondientes a las series Sm_25_2E y Sm_25_13.5 no se observan cambios apreciables en la morfología de las láminas lo que indica que a temperatura ambiente la disolución a pH ácido y básico altera la muestra de la misma forma. El efecto de la temperatura se puede observar en las figuras 6.43, 6.44 y 6.45, de forma que tampoco parece que la temperatura afecte a la morfología. La única diferencia apreciable es que en la figura 6.45, para la Sm_70_13.5 parecen observarse que la muestra es más amorfa y presenta láminas más pequeñas respecto al resto de las figuras. Esto está de acuerdo con lo observado en SEM para las muestras a pH básico.

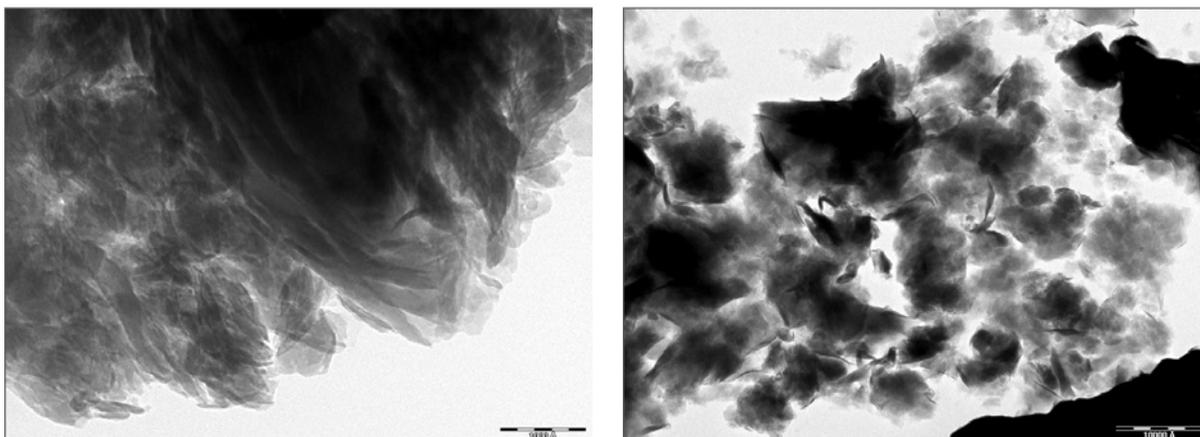


Figura 6.40. Fotografía de un grupo de partículas de esmectita potásica inicial.

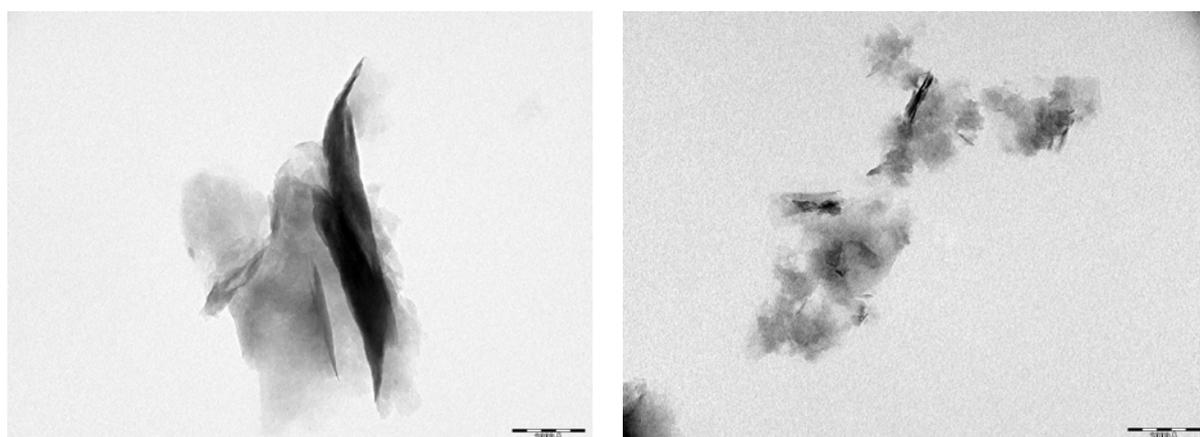


Figura 6.41. a) Fotografía una partícula correspondiente a la muestra Sm_5_2E formada por láminas curvadas, típicas de las esmectitas. b) Fotografía de un grupo de partículas de la misma muestra.

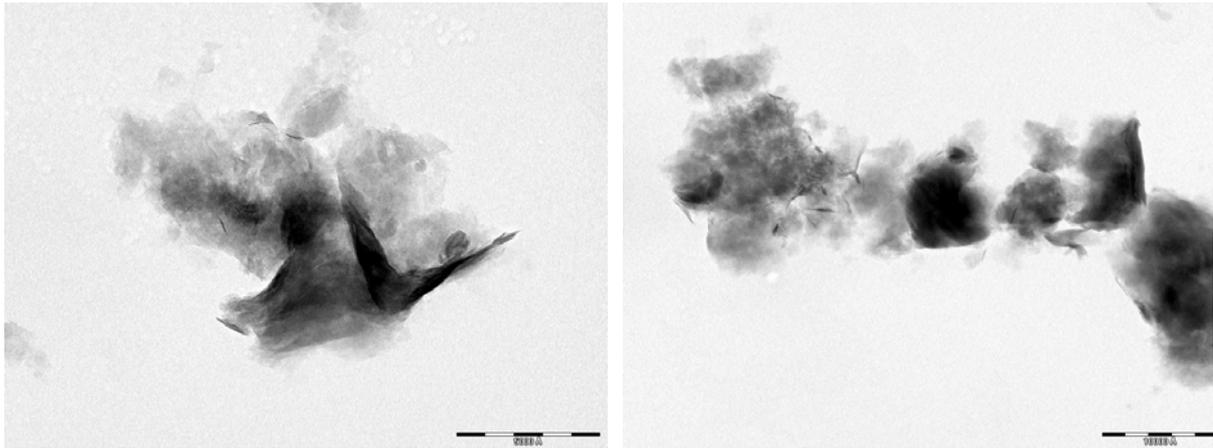


Figura 6.42. a) Fotografía de una partícula en la muestra Sm_25_13.5. b) Grupo de partículas.

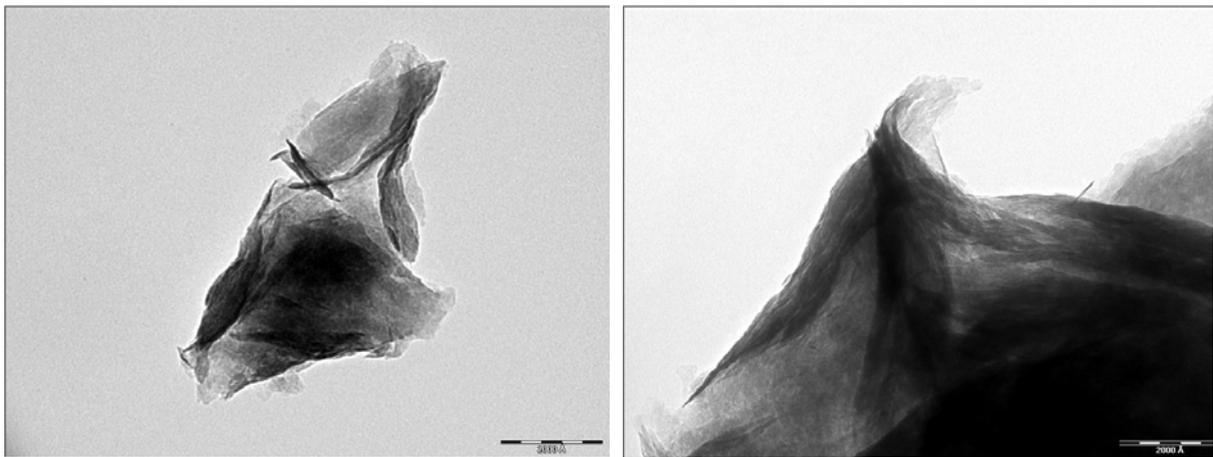


Figura 6.43. a) Fotografía de una partícula en la muestra Sm_50_9b. b) Detalle de una esquina de la partícula en forma de pico de loro.

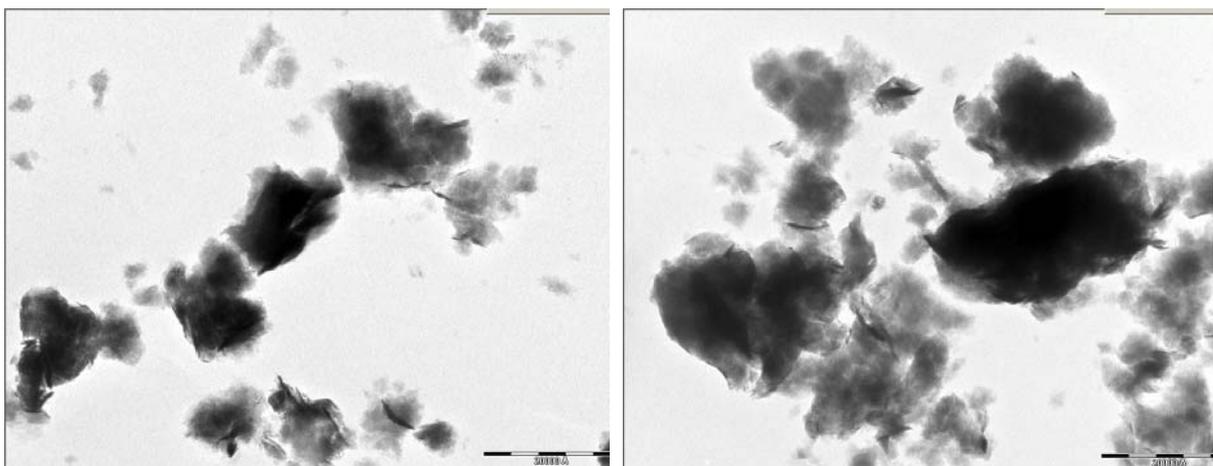


Figura 6.44.a) Fotografía de un conjunto de partículas en la muestra Sm_70_1. b) Imagen ampliada de una parte del conjunto de partículas anterior.

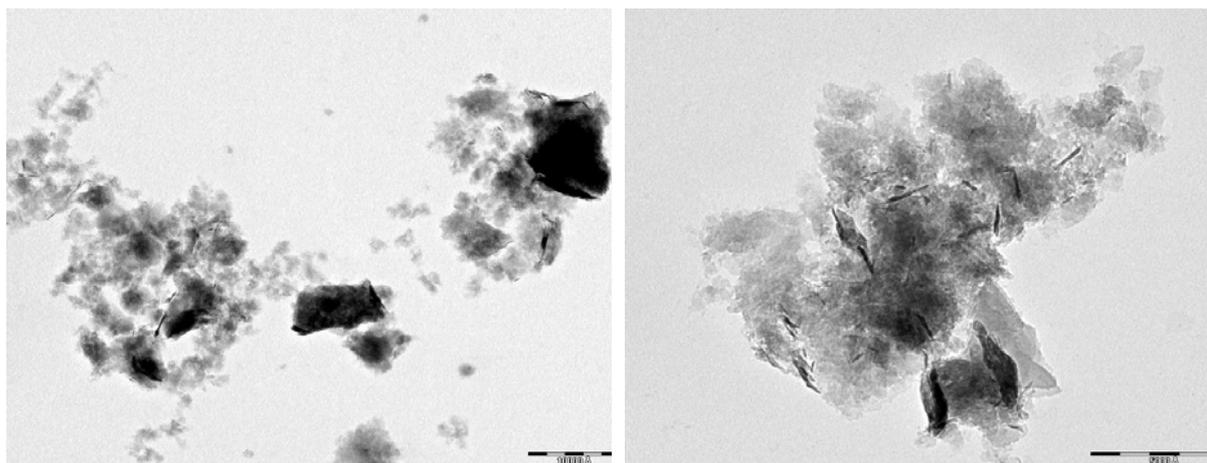


Figura 6.45. a) Imagen de un conjunto de partículas en la muestra Sm_70_13.5. b) Imagen ampliada de una partícula.

Los análisis puntuales realizados mediante AEM para cada una de las muestras se tomaron en distintos puntos de diferentes partículas, en los bordes y también en el interior comprobando que en todos los casos la composición es homogénea y corresponde a una montmorillonita rica en potasio. Hay que notar que en todos los análisis se encontró una deficiencia acusada del contenido en potasio, lo que probablemente es debido a su volatilización durante el análisis. Para corregir este problema, la fórmula estructural se calculó en vez de para 22 oxígenos para un total de cationes estructurales (octaédricos y tetraédricos) de 12.11. Este valor corresponde al número de cationes estructurales presentes en la esmectita no alterada, tomado como valor de referencia.

En algunos casos y de forma excepcional se detectan pequeñas cantidades de Na^+ , aunque la medida no es fiable porque la banda obtenida para sodio se solapa con la banda del Cu^{2+} , material del que está fabricada la rejilla sobre la que se coloca la muestra. Los resultados obtenidos para la fórmula estructural media calculada a partir de la media de al menos 5 puntos se dan en la Tabla 6.16. X representa la suma de cargas en la capa octaédrica, que debe corresponderse con el número de cationes interlaminares monovalentes, en nuestro caso tan solo potasio.

En la tabla se observa que la composición está próxima a la composición del material de partida, aunque a para las muestras a pH muy básico parece que la pérdida de potasio es mucho menor y por ello los resultados muestran un aumento apreciable de la carga tetraédrica y de magnesio. Puede que el potasio se encuentre más retenido en las muestras tratadas a pH muy alcalino y que parte del Mg^{2+} de la solución se

haya reabsorbido, o bien se haya intercambiado por parte del potasio interlamina. El cálculo se hizo de la misma manera que para los anteriores casos, respecto al número total de cationes estructurales para poder compararlos.

Tabla 6.16. Fórmula estructural media por celdilla unidad, obtenida a partir de los análisis químicos realizados por AEM para cada una de las muestras.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{IV}	Fe	Mg	X
Sm-K	7.98	0.07	2.77	0.50	0.79	0.92
Sm-K pH 2	7.93	0.09	2.75	0.36	0.99	0.82
Sm_25_2E	7.93	0.09	2.75	0.36	0.99	0.80
Sm_25_13.5	7.93	0.08	2.68	0.39	1.02	0.82
Sm_50_9b	7.80	0.22	2.40	0.76	0.94	0.44
Sm_70_1b	8.00	0.05	2.73	0.40	0.94	0.40
Sm_70_13.5	7.17	0.83	1.73	0.60	1.78	1.14

Según los resultados obtenidos se puede concluir que la alteración produce un aumento la sustitución de aluminio en la capa tetraédrica favoreciendo la fijación del potasio, sobre todo a pH muy alcalinos. De esta forma se plantea la hipótesis de que es posible que lo que ocurra no es que colapsen láminas enteras sino tan sólo parte de ellas, de forma que parte de la interlámina se encuentre hidratada y parte colapsada.

Medida del área superficial BET

Una vez terminados los experimentos en reactores tipo batch correspondientes a la serie B de duración 55 días, se recuperaron los sólidos. Se lavaron con agua destilada varias veces y se secaron en estufa a 40 °C y se molieron. A continuación se midió el área superficial, secando la muestra en estufa a 80 °C una noche y desgasificando durante 4 horas a 137°C. Las medidas se realizaron 3 veces y se tomó el valor medio (Tabla 6.17).

En el caso de las muestras procedentes de los experimentos en celdas de flujo no se pudo medir el área superficial después de los experimentos porque la cantidad de sólido recuperado es demasiado pequeña y no permitió obtener medidas, dado que el equipo necesita medir un área entre 3 y 30 m² para que la medida sea fiable.

Tabla 6.17. Valores de área superficial obtenidos para la serie B de los experimentos batch de duración 55 días.

Batch	pH	Peso muestra (g)	Área sup (m ² g ⁻¹)
B-R01	1	0.0389	104.19
B-R02	2	0.0323	105.93
B-R03	3	0.0421	101.24
B-R03'	4	0.0514	83.95
B-R04	5	0.0614	80.631
B-R05	6	0.0535	83.604
*B-R07	7	0.0432	96.887
*B-R08	8	0.0546	103.05
B-R09	9	0.0624	101.79
B-R11	11.5	0.0484	101.07
B-R12	12.5	0.0353	116.74
B-R13	13.5	0.0762	97.26

*Corresponden a dos reactores en los que el pH no es estable y por ello no se muestran los resultados de las soluciones.

El resultado es que el área superficial varía entre 80.6 y 116.7 m² g⁻¹, lo que supone una disminución de hasta un 27% a pH 5 y en el caso de pH 12.5 una subida de un 5% (lo que está dentro del error cometido en la medida, un 10%). Se puede considerar que a pH muy ácido (1-3) la modificación de los valores es menor del 10% y por tanto está dentro del error cometido en la medida, al igual que a pH básicos (8-13.5). En el caso de pH ligeramente ácido y cercano a la neutralidad, entre 4-7 si existe un cambio apreciable en el área.

Las variaciones en el área superficial después de los experimentos de disolución han sido observados por otros autores como Ganor et al., (1995) para caolinita, en el que después de hacer experimentos de flujo a pH 3-4 observan una disminución del área aumenta hasta el 44%.

A pH ácido, entre 1 y 3, y básico, entre 8 y 13.5, podemos considerar que no existen cambios en el área superficial después de realizar los experimentos de disolución. La disminución del área parece asociarse a los pH en los que la disolución es incongruente de forma que la precipitación del aluminio a estos pH puede haber ocasionado cementaciones que limitan el acceso del nitrógeno a la superficie y obtenemos medidas que no son "reales".

6.5. Valoraciones potenciométricas

6.5.1 Dependencia de la carga superficial con la fuerza iónica

Las valoraciones potenciométricas obtenidas a 25 °C, para una fuerza iónica de 0.1 M, 0.01 M y 0.001 M de KNO_3 , se han representado en la figura 6.46. En esta figura se puede observar que la carga superficial es positiva por debajo de pH 7 debido al proceso de captación de protones en la superficie, y por encima de pH 7 la carga superficial es negativa debido al proceso de liberación de protones. En el intervalo de pH 7-8.5 el efecto de la fuerza iónica es mínimo, aunque realmente las curvas están muy cerca unas de otras, lo que muestra que sólo existe una pequeña influencia de la fuerza iónica en las reacciones de adsorción de protones.

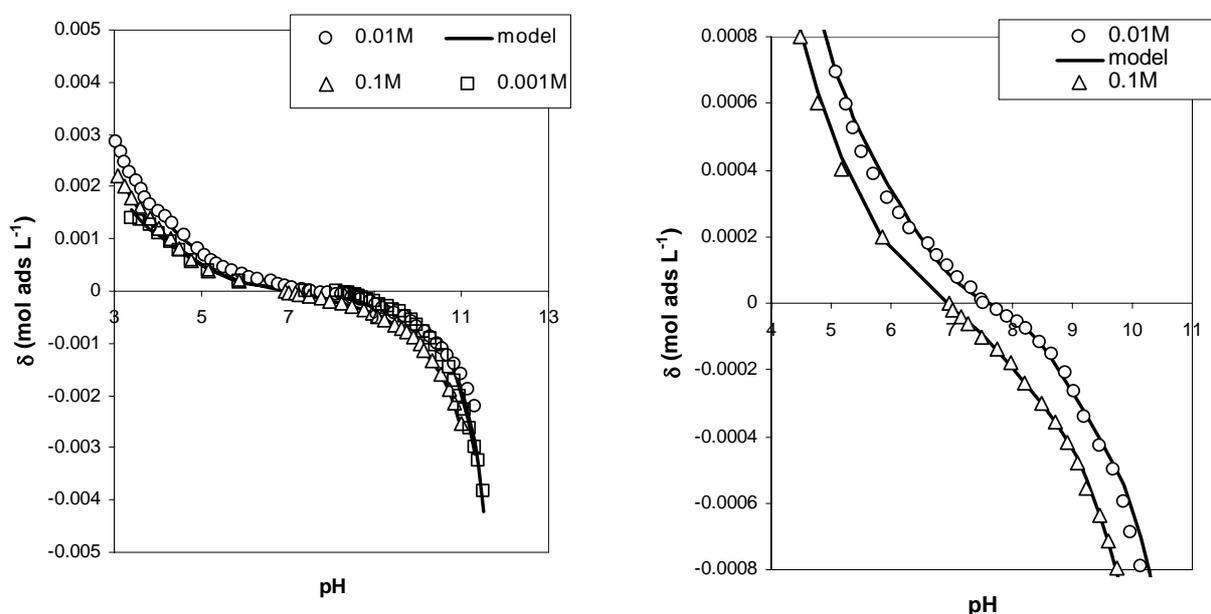


Figura 6.46. Datos experimentales para las valoraciones potenciométricas realizadas a 25 °C a diferentes fuerzas iónicas. Las líneas sólidas corresponden al modelo calculado.

Parece que las curvas se entrecruzan en algunas zonas lo que induce una dispersión en las constantes calculadas, lo cual ha sido observado por otros autores como Huertas et al. (1998) para caolinita. Sin embargo, si se excluyen los datos obtenidos a la fuerza iónica más baja, 0.001 M, y acercando la mirada (figura 6.46 b) se puede ver que las curvas discurren de forma paralela, como Avena y De Pauli (1988) encontraron para una montmorillonita sódica, desplazándose hacia valores de pH más alcalinos conforme disminuye la concentración de electrolito inerte.

El punto de carga neta de protones cero, PZNPC, se puede medir en las valoraciones potenciométricas como el punto de pH en el cual la densidad de carga superficial de protones, σ_H , es igual a cero. Los valores obtenidos (Tabla 6.18) disminuyen con forma aumenta la fuerza iónica, desde 7.70 a 0.01 M hasta 7.03 a 0.1 M. Estos valores coinciden con el calculado por Standler y Schindler (1993) para montmorillonita-Ca ($\text{pH}_{\text{pzc}} 7.7$)

Las curvas son asimétricas respecto al punto de carga cero y la cinética de adsorción-desorción es más rápida en medio alcalino y más lenta a $\text{pH} < 7-8$, lo que indica que el número total de sitios cargados negativa y positivamente es diferente según el rango de pH considerado. La forma de las curvas de valoración también sugiere la presencia de múltiples sitios con diferentes características ácido-base.

6.5.2. Dependencia de la carga superficial con la temperatura.

Los resultados de las valoraciones potenciométricas realizadas a 25, 50 y 70°C, a una fuerza iónica 0.01 M están representadas en la figura 6.47. La carga superficial estimada con FITEQL está indicada con una línea sólida.

En la figura 6.47 se observa un ligero desplazamiento de isoterms entre 25 y 50°C. Las curvas para 50 y 70°C en el rango de pH 5-9 tienen la misma forma, sin embargo se desplazan ligeramente a $\text{pH} < 5$ y $\text{pH} > 9$. Además se puede observar una tendencia descendente del PZNPC con la temperatura, desde 7.53 a 25°C, 7.3 y 7.20 a 50 y 70°C. (Esta tendencia ha sido observada para otros filosilicatos y para óxidos simples...buscar autores). Como se muestra en la figura 6.47 las isoterms se vuelven más dependientes del pH a baja temperatura, al contrario de lo observado para la caolinita (meter referencia). Además se pueden observar dos tendencias distintas: a $\text{pH} > \text{PZNPC}$ el aumento de la temperatura aumenta la carga superficial de protones y a $\text{pH} < \text{PZNPC}$ el aumento de la temperatura disminuye la carga superficial de protones.

En la tabla 6.18 se muestra que el $\text{pK}_{\text{Al},1}$ claramente disminuye cuando aumenta la temperatura, y $\text{pK}_{\text{Al},2}$ aumenta ligeramente con el aumento de temperatura. Para los sitios silanol el pK_{Si} disminuye en menor grado que para los sitios aluminol con el aumento de temperatura.

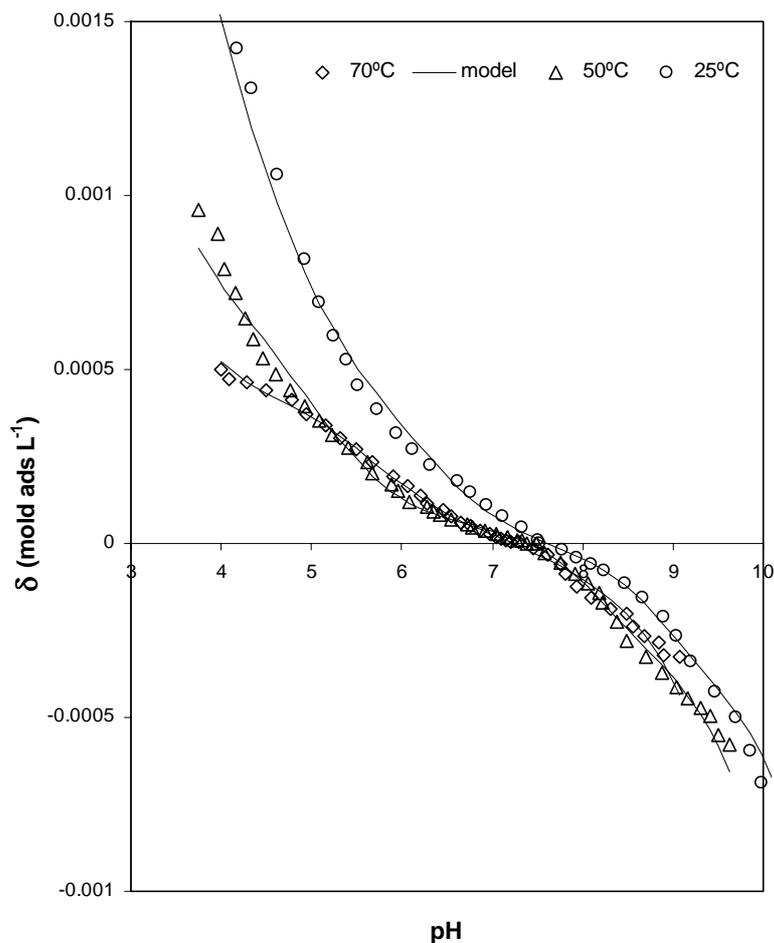


Figura 6.47. Resultados obtenidos para las valoraciones potenciométricas realizadas a 25, 50 y 70°C en soluciones 0.01 M en KNO_3 .

El efecto de la temperatura en una reacción de intercambio es generalmente pequeño, aunque se han realizado experimentos que demuestran que la capacidad de intercambio se reduce con la temperatura (Grim, 1968)

6.5.3. Resultados del modelo.

Respecto al modelo podemos observar que los datos experimentales (representados con puntos) y las líneas sólidas (datos calculados con el modelo) se ajustan muy bien entre pH 3-11. A $\text{pH} < 3$ y $\text{pH} > 11$ los datos no se pudieron modelizar con FITEQL. En la tabla X se muestran los valores obtenidos con FITEQL para las constantes de disociación aparentes y la densidad de sitios superficiales, considerando un modelo de 3 sitios. (*hacer referencia al apartado de cálculos cinéticos*). La densidad total de sitios superficiales, T_{total} , se calculó como la suma de la densidad superficial de los

tres tipos de sitios del modelo, T_{XOH} , T_{YOH} y T_{ZEH} . Este valor es consistente para las 3 fuerzas iónicas puesto que la desviación máxima no excede de un 15%, considerándose la media a 25°C, un valor constante de 1383 sitios nm^{-2} , lo cual supone un 25% de los sitios de CEC (5414.27 sitios nm^{-2})

Todos los valores obtenidos a 25 °C están dentro del rango de los encontrados por Duc et al. (2005) para el análisis estadístico de los valores de pK de diferentes montmorillonitas publicadas en la literatura. Para los sitios tetraédricos el pK está entre 4-5 y para los octaédricos entre 6-8 y 10-11.

Vamos a comparar el comportamiento de los sitios aluminol y silanol en la esmectita con el comportamiento de sus correspondientes óxidos sencillos; SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El grupo silanol actúa exclusivamente como donador de protones (Abendroth, 1970; Iller, 1979) y los valores que hemos obtenido para la constante de acidez ($\text{pK}_{\text{SiOH}}=6.22$ a 25 °C) son del mismo orden que los resultados obtenidos por otros autores, que se encuentran en el rango 5.71 a 6.8 (Schindler y Stumm, 1987) para SiO_2 ($\text{pK}=5.77$ para Ca-montmorillonita, Standler y Schindler, 1993).

Por otro lado, el comportamiento anfotérico de los sitios aluminol $\equiv\text{AlOH}$ es común en el óxido y en nuestra esmectita. El valor de pKAlOH_2^+ calculado para Al_2O_3 es 4.45 (Brady, 1994) y 8.45 para pK_{AlOH} a 25 °C. Para el primer pK el valor es muy cercano al de nuestra esmectita (ver tabla x, $\text{pKAlOH}_2^+=4.42$) pero en el caso de pK AlOH el valor crece hasta 11. Esto significa que los sitios aluminol tienen un carácter más ácido en la esmectita que en el óxido.

Los resultados de la tabla 6.18 indican un aumento del número total de sitios superficiales con la temperatura, lo cual podría ser debido a la producción de bordes superficiales con la temperatura (Brady et al., 1996). A un pH dado un aumento de temperatura disminuye la cantidad total de protones adsorbidos en la superficie y la pendiente de las curvas de valoración disminuye. Este comportamiento es contrario al observado por caolinita (Brady et al., 1996). Sin embargo estos autores afirman que el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción/desorción de protones depende del mineral estudiado.

Tabla 6.18. Valores obtenidos con FITEQL par alas constantes de acidez y la densidad de sitios superficiales de las valoraciones potenciométricas obtenidas.

Fuerza Iónica(M)	T (°C)	pK AlOH ₂ ⁺	pK AlO ⁻	pK SiO ⁻	pK ZEXH	T _{AlOH} [sitios nm-2]	T _{SiOH} [sitios nm-2]	T _{ZEH} [sitios nm-2]	pH _{PZNPC}
0.1	25	4.42	11.00	6.22	7.78	0.38	0.08	0.015	7.03
0.01	25	5.08	10.14	7.74	7.34	0.45	0.05	0.018	7.53
0.001	25	4.38	9.86	6.06	9.55	0.35	0.10	0.018	7.70
0.01	50	3.31	11.28	5.40	8.34	0.54	0.11	0.022	7.39
0.01	70	2.00	11.50	5.85	7.79	0.51	0.11	0.020	7.20

Como se ha observado para óxidos e hidróxidos, el pH_{pznpc} disminuye cuando aumenta la temperatura (tabla 1). Sin embargo el descenso en el pH_{pznpc} es aparente ya que al aumentar la temperatura aumenta también la constante de disociación del agua.

6.5.4. Cálculo de la constante de intercambio catiónico H⁺/K⁺

Puesto que hemos preparado una esmectita homoiónica la reacción de intercambio catiónico que tiene lugar en a interlámina es:



donde a_{H^+} y a_{K^+} son la actividad de protones y potasio en solución y [>H] y [>K] son las concentraciones superficiales de protones y potasio respectivamente.

La adsorción de potasio en la interlámina se cuantifico comparando la concentración de potasio disuelto con la concentración de potasio total añadido, y el balance de portones se calculó a partir de los volúmenes de los reactivos añadidos. Todos los valores están basados en la composición inicial del sistema y en las aiciones de reactivos. De esta forma los protones adosorbidos en los sitios de CEC vienen dados por:

$$[>H] = CEC - [>K] \quad [6.3]$$

Aplicando logaritmos en la ecuación 6.2 obtendríamos:

$$\log K_v = \log \frac{a_{H^+}}{a_{K^+}} + \log \frac{[>K]}{[>H]} \quad [6.4]$$

y representando $\log \frac{a_{H^+}}{a_{K^+}}$ frente a $\log \frac{[>K]}{[>H]}$ (Figura 6.48) obtenemos la siguiente

ecuación de una recta:

$$\log \frac{a_{H^+}}{a_{K^+}} = 1.23 - 0.296 \log \frac{[>K]}{[>H]}$$

El valor de la ordenada en el origen nos da una constante reintercambio catiónico, $K_{H/K}$ de $10^{1.23}$.

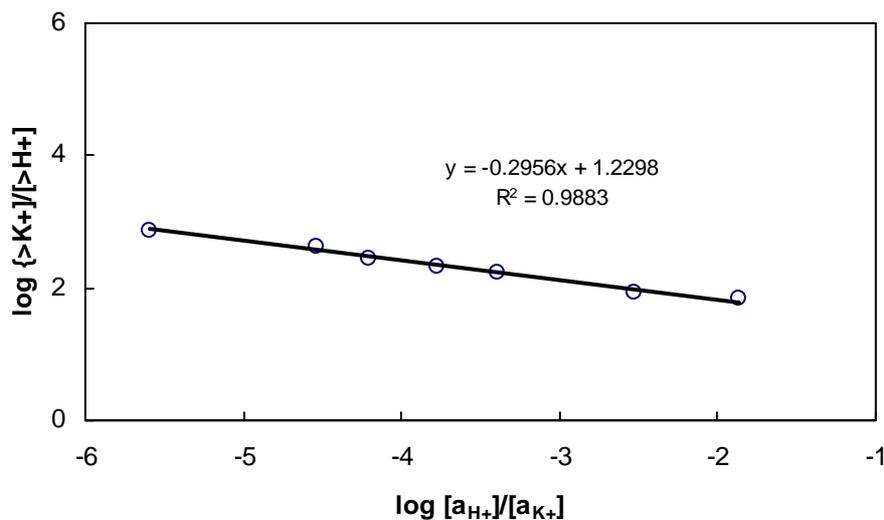


Figura 6.48. Regresión lineal de los datos obtenidos de la valoración superficial K/H.

El valor obtenido es cercano al obtenido por Fletcher y Sposito (1989) para un montmorillonita de Chambers a través de un cálculo teórico ($K_{H/K} = 10^{1.43}$).

CAPÍTULO 7:

Discusión

7. DISCUSIÓN

7.1. Efecto del pH en la velocidad de disolución

El perfil velocidad de disolución de esmectita en función del pH, para todas las velocidades obtenidas en este estudio, tanto en experimentos tipo batch como en celdas de flujo, a 25°C, se representa en la figura 7.1. La tendencia observada respecto al pH es general para aluminosilicatos y multi-oxidos complejos (Furrer y Stumm, 1986; Wieland 1988; Blum y Lasaga; 1988, Oelkers et al., 1994; Nagy et al., 1995; Huertas et al., 1999). Esta tendencia consiste en que las velocidades descienden cuando aumenta el pH en condiciones ácidas, alcanzan un mínimo cerca de pH neutro y vuelven a aumentar a medida que aumenta el pH en condiciones de pH básico.

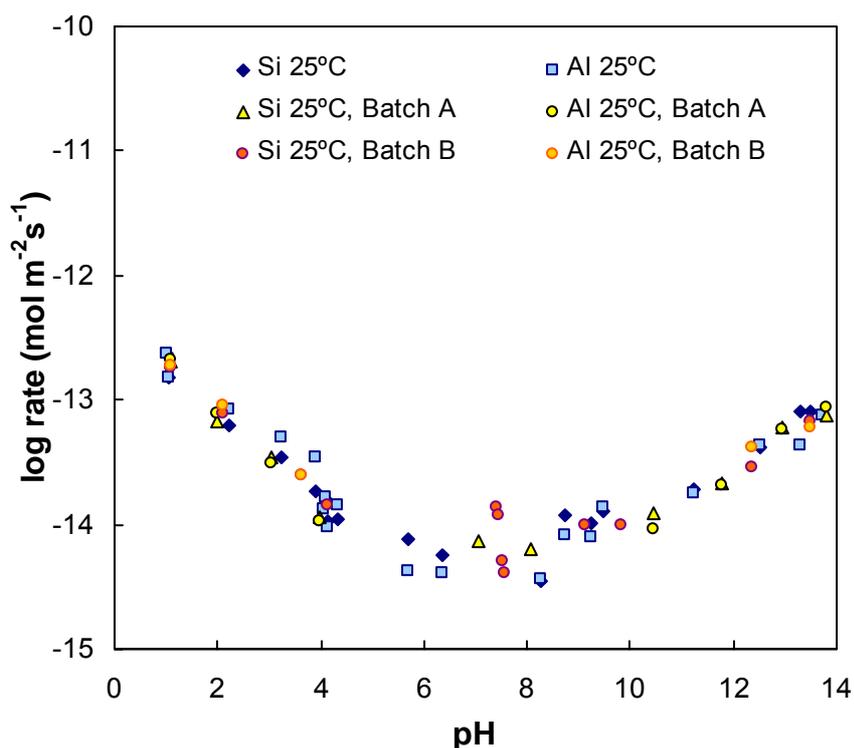


Figura 7.1. Perfil de velocidad de disolución frente a pH obtenido a partir de los resultados para los reactores tipo batch y las celdas de flujo a 25°C.

En la figura 7.1 se observan tres zonas que se podría ajustar mediante líneas rectas y que marcan dos tendencias contrarias. Por un lado a pH ácido, entre 1 y 6, a medida

que aumenta la concentración de protones en el medio aumenta la velocidad de disolución. A pH 6 se alcanza un mínimo, con un valor de $10^{-15.5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Por otro lado, en la zona de pH básico, al aumentar la concentración de protones aumenta la velocidad de disolución, distinguiéndose dos zonas, una entre pH 6-11 y otra de mayor pendiente a pH mayor que 11.

El punto de velocidad mínima está muy cercano al valor de pH del punto de carga neta de protones cero y también coincide con el punto de solubilidad mínima de aluminio. La velocidad aumenta aproximadamente dos ordenes de magnitud desde el mínimo, desde pH 6 hasta pH 1 ($10^{-12.7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Por otra parte, también se observa un aumento de velocidad al aumentar la alcalinidad de la solución, entre pH 6 y 13.5, alcanzando un valor máximo de $10^{-13.159} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a pH 13.5.

En ausencia de ligandos orgánicos, las especies de la solución que atacan la superficie del silicato son fundamentalmente protones, moléculas de agua e hidroxilos, lo cuales forman complejos superficiales con los cationes centrales de los sitios superficiales. La velocidad de disolución es proporcional al orden "n" de la actividad de protones o hidroxilos según la zona estudiada. Usualmente se considera como actividad del agua la unidad, y la velocidad de disolución promovida por moléculas de agua será aproximadamente constante.

La dependencia del pH con la velocidad promovida por protones ha sido empíricamente descrita para óxidos minerales (Furrer y Stum, 1986; Wieland, 1988; Blumm y Lasaga, 1988), caolinita (Carroll-Webb y Walther, 1988; Ganor et al., 1995; Huertas et al., 1999) y esmectitas (Zysset y Schindler, 1996) en la zona ácida y descrita por la ley de velocidad dada en la ecuación 9. De igual forma para la zona básica existe una zona de disolución promovida por OH^- estudiada por autores como Sato et al. (2002) y la respectiva ecuación que lo describe es:

$$\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^n$$

donde k es una constante de proporcionalidad, $a_{\text{OH}^-}^n$ es la actividad de hidroxilos elevada a el orden de reacción n . Si tomamos logaritmos obtenemos en ambos casos la ecuación de una recta:

$$\log \text{Rate} = \log k + n \cdot \text{pH} \quad \text{disolución promovida por } \text{H}^+.$$

$$\log \text{Rate} = \log k' - n' + \text{pH} \quad \text{disolución promovida por } \text{OH}^-.$$

Las velocidades de disolución obtenidas experimentalmente en este estudio muestran tres zonas claras de dependencia lineal obtenidas de la regresión lineal del la velocidad frente al pH. Las rectas obtenidas son:

$$\log Rate = -12.439 - 0.33 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH < 6.2$$

$$\log Rate = -14.995 + 0.12 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH 6.2-11$$

$$\log Rate = -16.624 + 0.26 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH > 11$$

Además mediante el ajuste con el programa OriginPro se ha obtenido una ley empírica de velocidad de disolución de esmectita, en función de la actividad de protones e hidroxilos, en el rango de pH 1-13.5:

$$Rates(molm^{-2}s^{-1}) = 3.33 \times 10^{-13} a_{H^+}^{0.33} + 2.58 \times 10^{-14} a_{OH^-}^{0.12} + 7.25 \times 10^{-14} a_{OH^-}^{0.26}$$

La dependencia del pH en condiciones básicas fue expresada en función de la actividad de hidroxilos. Nuestros datos experimentales de velocidad de disolución no nos permiten derivar una contribución independiente de la velocidad de disolución promovida por el agua. Evidentemente las moléculas de agua contribuyen a en la reacción de disolución pero no se ha podido determinar en qué extensión. El camino de reacción que implica protones o hidroxilos es más eficiente.

7.1.1. Estequiometría de la reacción

La estequiometría de la reacción de disolución en filosilicatos es uno de los temas más discutidos en bibliografía, aunque los resultados obtenidos por los distintos autores varían dependiendo de las condiciones experimentales y del pretratamiento de la muestra. Existen trabajos para micas, cloritas, talco, caolinita y esmectitas (e.g. Novak y Cicel, 1978, Luca y MacLachlan, 1992; Furrer et al., 1993; Nagy, 1995; Gates et al., 1996; Komadel et al., 1996; Malmström y Banwart, 1997; Bauer y Berger, 1998; Schalabach et al, 1999; Sutheimer et al., 1999; Brandt et al., 2003; Kohler et al., 2003; Sato et al., 2003; Hoffmann et al., 2004; Metz et al, 2005).

En la figura 7.2. se puede observar la evolución de la relación Al/Si, tanto en reactores tipo batch como en celdas de flujo, frente al pH a 25°C. Se observa que bajo condiciones ácidas, entre pH 1 y 4, los valores de la relación Al/Si para celdas y batch son muy próximos indicando que la disolución de la esmectita es no estequiométrica en esta zona, lo que implica una liberación preferencial de aluminio respecto a silicio. Brady y Walter (1989) proponen que en medio ácido la disolución esta favorecida en

los bordes de la capa octaédrica (sitios aluminol $>Al-O$) y es por ello que existe una liberación en exceso del aluminio, como se ha observado en nuestros experimentos. Esta hipótesis implica que la etapa limitante, en medio ácido, en este proceso es la disolución de silicio desde la superficie a la solución. En cambio en medio neutro, pH entre 6 y 9, podemos observar dos cosas:

1. Los resultados de la relación Al/Si son mucho más bajos en los reactores tipo batch que en las celdas de flujo. Esto es debido a que el diseño del experimento en el caso de los reactores tipo batch favorece la precipitación de nuevas fases o la reabsorción puesto que la relación sólido/líquido es mayor que en las celdas y la solución está en contacto permanente con la esmectita. Además el aluminio presenta un mínimo de solubilidad en medio neutro.
2. La relación Al/Si está por debajo de la estequiometría lo que implica una liberación preferencial de silicio debido a que la disolución ocurre primero en los sitios silanol ($>Si-O$) de la capa tetraédrica. En este caso la etapa limitante del proceso es la disolución de aluminio.

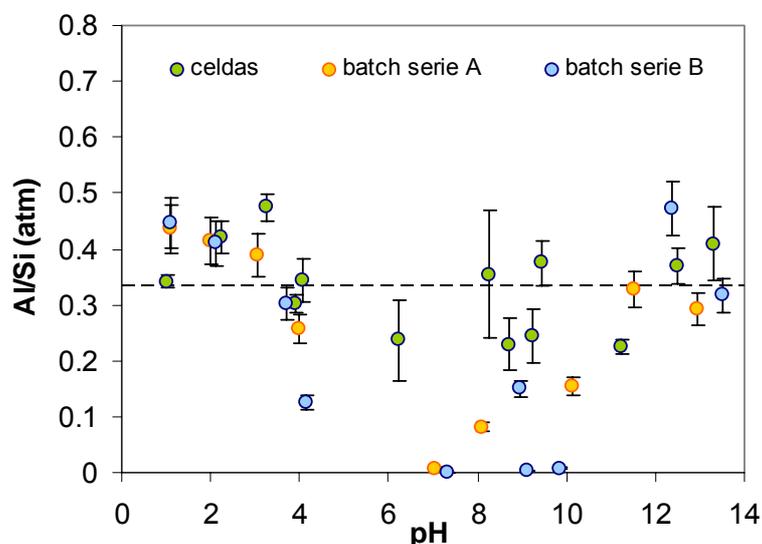


Figura 7.2. Evolución de la relación Al/Si frente al pH en todos los experimentos realizados a 25°C

En la zona básica (pH 10-13.5), los valores de la relación Al/Si en celdas de flujo y reactores batch siguen la misma tendencia aunque existen algunas diferencias. A pH entre 9 y 10 los batch de la serie B presentan una relación bajísima, lo que indica que

el aluminio esta precipitando o se esta reabsorbiendo en mayor cantidad que para los batch de la serie A y para las celdas, esto es debido a que la saturación es mayor en este orden serie B > serie A > celdas de flujo. Desde pH 9 hasta 13 relación Al/Si va aumentando a medida que aumenta el pH y vuelve a aumentar la solubilidad del aluminio, que se encuentra en la forma $Al(OH)_4^-$ hasta que a pH 13 parece que existe de nuevo una liberación preferente de aluminio en las celdas de flujo.

Los resultados obtenidos para la estequiometría de la reacción a 25°C son congruentes con los encontrados con otros autores como Zysset y Schinder (1996), que obtienen que la disolución de esmectita a pH ácido (1-5) es cercana a la estequiometría. Kölher et al. (2003) obtienen para la illita una velocidad de disolución incongruente en el rango de pH 4-11, que puede ser debida a la precipitación de fases secundarias. En cambio a pH < 4 y pH > 11 la disolución es estequiométrica.

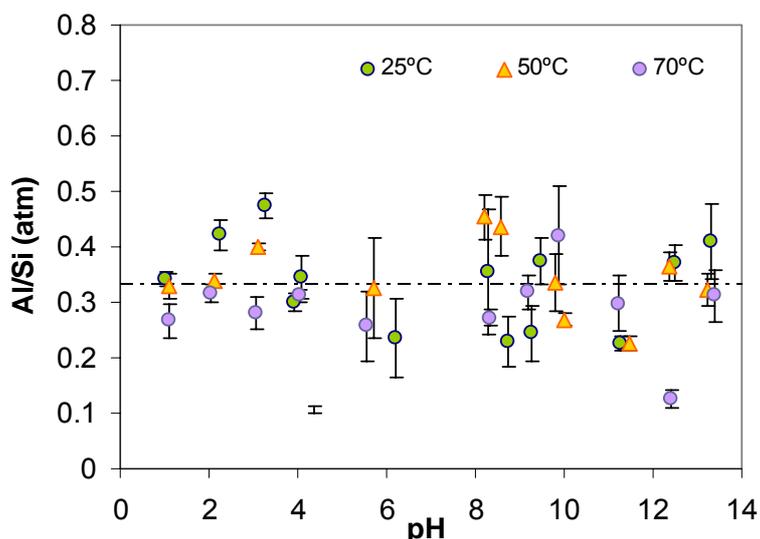


Figura 7.3. Evolución de la relación Al/Si frente al pH en todos los experimentos realizados a 25, 50 y 70°.

En la figura 7.3 se observa que la estequiometría sigue la misma tendencia a medida que aumenta la temperatura pero parece que las relación Al/Si se acerca más a la relación estequiométrica. Existen pocos estudios relativos al efecto de la temperatura en la estequiometría de la relación. Cama et al., (2000) obtienen una disolución congruente para esmectita a pH 8.8 y 80°C.

De esta forma podemos concluir que la disolución tiene lugar de forma estequiométrica, aunque la liberación de iones como Al, Mg o Fe es o no congruente

dependiendo del pH. Esto se podría confirmar utilizando soluciones de entrada que contengan sustancias capaces de complejar estos cationes y mantenerlos en solución de forma que se pueda medir de forma efectiva la cantidad liberada al medio, evitando reabsorciones o precipitación de fases secundarias.

7.1.2. Efecto de la saturación

Furrer et al. (1993) sugieren que las diferencias obtenidas experimentalmente entre los valores de velocidad de disolución en batch y celdas de flujo probablemente se deben a la diferencia entre los dos métodos a la hora de mezclar, lo que da lugar a distinto grado de agregación de las partículas. En nuestro caso las velocidades obtenidas para los reactores tipo batch y las celdas de flujo son coincidentes, exceptuando puntos aislados en que los valores de velocidad de disolución en los batch son ligeramente más altos que en las celdas en la zona ácida, lo que también fue observado por Furrer et al. (1993). Esto puede ser debido a que los procesos de agregación se ven favorecidos en celdas de flujo, lo que se reafirma al observar que si medimos la velocidad de flujo en celdas a unas 700 horas la velocidad de flujo es muy próxima a la velocidad obtenida en los batch en condiciones ácidas.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que los valores de velocidad obtenidos para batch son comparables con los de las celdas en condiciones de $\text{pH} < 4$ y $\text{pH} > 10$. En estas zonas los valores de la función de saturación, ΔG_r , para los batch se encuentran en la zona lejos de equilibrio. Sin embargo los valores correspondientes a la zona neutra ($\text{pH} 5-9$) no son comparables debido a que los valores de ΔG_r están muy cerca de la saturación.

En la tabla 7.1 se recogen las velocidades de disolución y el valor de la función de saturación para los experimentos realizados tanto en celdas de flujo como en batch a 25°C . En ella se observa que todas las experiencias de disolución en celdas de flujo están subsaturadas respecto la montmorillonita. Para poder obtener verdaderas velocidades de disolución, las reacciones deben tener lugar lejos del equilibrio. Para óxidos simples la ecuación que expresa el efecto de la composición de la solución en las velocidades de disolución toma una forma simple, la que predice la teoría del estado de transición (Agarrad y Helgeson, 1984; Lasaga 1981;1988) y se consideran condiciones lejos del equilibrio cuando $\Delta G_r < -2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Nagy et al., 1992). No obstante, tanto para multioxidos como aluminosilicatos, la expresión matemática de esta relación adopta formas complejas (Nagy et al., 1992; Devidal et al., 1997; Cama et al., 2000; Oelkers, 1994) y esto hace difícil concluir si los experimentos transcurren

en las condiciones del plateau de disolución. Cama et al. (2000) estudiaron la disolución de esmectita de Cabo de Gata a 80 °C y pH 8.8 y observaron que para valores de ΔG_r de al menos $-31 \text{ kcal mol}^{-1}$ sus experimentos no se acercaban al plateau de disolución (zona cercana al equilibrio). Metz (2001) examinó los efectos de la desviación del equilibrio de la velocidad de disolución de una esmectita SAz-1 a 50 °C y pH 2 y 3. Este autor estableció condiciones cercanas al equilibrio para $0 \geq \Delta G_r \geq -20 \text{ kcal mol}^{-1}$ y se observó que la disolución es mucho más rápida en esta zona y es independiente del grado de saturación para valores de $\Delta G_r \leq -20 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo cual se considera condiciones lejos del equilibrio. Después de un exhaustivo análisis de los resultados de Metz (2001), Amram y Ganor (2004) sugieren que la región del plateau de disolución para esmectita se encuentra en el rango de $\Delta G_r \leq -21 \text{ kcal mol}^{-1}$. De acuerdo con esta conclusión, nuestros experimentos en condiciones de $\text{pH} < 4.2$ y $\text{pH} > 12$ (sombreados en verde en la Tabla 7.1) se pueden considerar en condiciones lejos del equilibrio. En consecuencia, la precipitación de fases secundarias en esas condiciones es despreciable.

La solución en el intervalo de pH entre 4.2-12 esta subsaturada respecto a esmectita-K, variando ΔG_r entre -15.2 y $-9.33 \text{ kcal mol}^{-1}$. Aunque no esta claro si la disolución ocurre en el plateau de disolución bajo estas condiciones, los resultados están suficientemente lejos de la saturación, ya que es difícil diseñar los experimentos de diferente forma. Por ejemplo, si incrementáramos la velocidad de flujo aproximadamente 10 veces, las concentraciones de los cationes liberados a la solución serían ahora la décima parte y ΔG_r estaría por debajo de $-21 \text{ kcal mol}^{-1}$. Sin embargo, esas concentraciones estarían ahora cercanas a los límites de detección para Si y Al (en el caso de Mg y Fe estarían muy por debajo del mismo) lo cual aumentaría la incertidumbre asociada a la medida de velocidad. En conclusión, es muy difícil conseguir una disolución estequiométrica para aluminosilicatos en condiciones cercanas a la neutralidad, así como evitar la precipitación de fases secundarias de aluminio. Nagy et al. (1999) demostraron que la velocidad de disolución para la caolinita y moscovita es incongruente bajo esas condiciones, observando mediante AFM la precipitación de algunos pequeños depósitos de hidróxido de aluminio (gibbsite) en los planos basales. Además se observó a pH 6 saturación respecto a caolinita. Sin embargo, las fases puras de silicio están por debajo de la saturación en todo el rango de pH estudiado.

Tabla 7.1. Velocidades de disolución y valores de saturación para experimentos en celdas de flujo y batch.

<i>Experimentos en celdas de flujo</i>				<i>Experimentos en batch</i>			
Serie	pH	$\log R_{\text{diss Si}}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	ΔG_r (kcal mol^{-1})	Reactor	pH	$\log R_{\text{diss Si}}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	ΔG_r (kcal mol^{-1})
Sm-25-1	1.06	-12.827	-41.596	B-R01	1.06	-12.784	-28.292
				A-R01	1.11	-12.670	-34.861
Sm-25-2E	2.23	-13.222	-33.966	B-R02	2.10	-13.161	-22.199
				A-R02	1.92	-13.181	-29.536
Sm-25-3E	3.26	-13.472	-27.034	A-R03	3.00	-13.456	-23.523
				B-R03	3.19	-13.278	-11.569
Sm-25-4b-I	3.97	-13.730	-24.265	B-R03'	3.80	-13.488	-12.448
Sm-25-4b-II	4.10	-13.934	-24.078	B-R04	4.20	-13.495	-10.685
Sm_25_4E	-	-	-23.723	A-R04	3.85	-13.995	-17.821
Sm-25-5b	6.35	-14.250	-16.603	A-R05	4.98	-14.796	-7.2312
Sm_25_5c	5.76	-14.266	-16.933	B-R05	6.65	-13.946	-2.078
				B-R07	7.05	-13.960	-2.063
				B-R08	7.53	-14.339	-2.386
Sm-25-9b	8.73	-13.929	-9.331	A-R07	8.09	-14.655	-5.211
				B-R09	9.23	-14.000	-1.7315
Sm-25-10	9.46	-13.892	-9.577	B-R10	10.12	-13.809	-2.102
				A-R06	10.46	-14.092	-3.406
Sm-25-11.5b	11.25	-13.714	-11.035	B-R11	10.69	-13.764	-2.542
				A-R08	11.77	-13.840	-10.722
Sm_25_12.5	12.51	-13.384	-20.552	B-R12	12.46	-13.580	-9.125
				A-R09	12.94	-13.219	-19.999
Sm-25-13.5	13.30	-13.159	-27.137	A-R10	13.79	-13.219	-30.770
Sm-25-13.5b	13.56	-13.108	-30.024	B-R13	13.57	-13.221	-20.557

* Las zonas sombreadas corresponden a valores de ΔG_r lejos del equilibrio.

El efecto del aumento de la temperatura se muestra en la figura 7.4 en la que se ha representado la función de saturación respecto a la montmorillonita frente al pH, a las tres temperaturas de trabajo. El aumento de temperatura provoca un aumento en la disolución y por tanto un aumento en la función de saturación aunque los valores obtenidos siguen manteniéndose por debajo del equilibrio en el intervalo de $\text{pH} < 4$ y $\text{pH} > 11$.

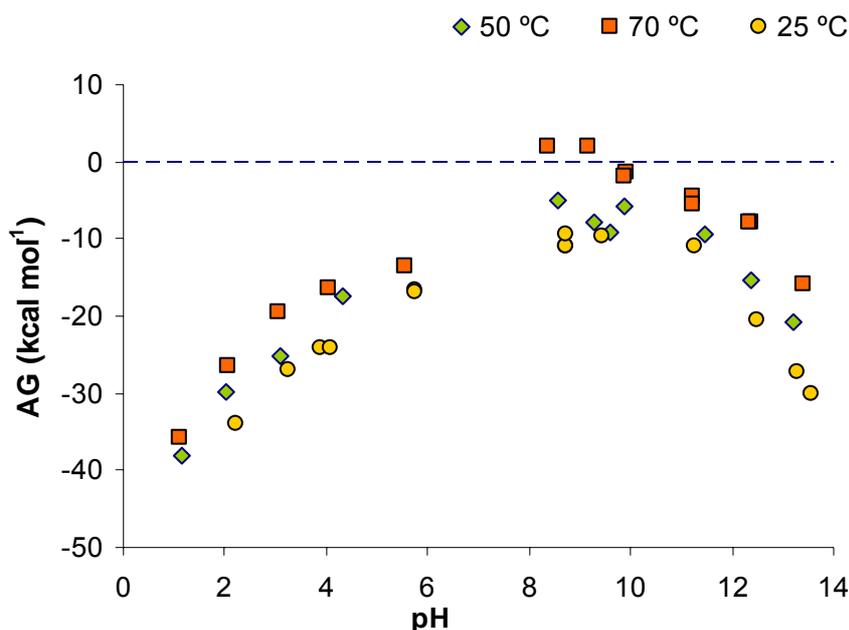


Figura 7.4. Valor de la función de saturación respecto a motnmorillonita frente al pH a las tres temperaturas de trabajo.

7.1.3. Área superficial

Las reacciones de disolución son procesos superficiales por lo que las velocidades de disolución se suelen normalizar respecto al área. El área superficial geométrica, determinada mediante observaciones al microscopio, corresponde a valores bajos normalmente, sin tener en cuenta la rugosidad de la superficie. El área superficial medida por BET ofrece valores más fiables. Sin embargo, algunas investigaciones han revelado que las reacciones de disolución ocurren en sitios específicos (ej: “etch pits”, bordes) indicando que la zona reactiva y el área superficial completa no son el mismo parámetro. El área superficial BET ha sido usada por numerosos autores para normalizar la velocidad de disolución de esmectitas (Zysset y Schindler, 1996; Bauer y Berger, 1998; Cama et al., 2000), illita (Kölher et al., 2003), cloritas (Brandt et al., 2003) y micas (Lin y Clemecey, 1981; Knauss y Wolery, 1989; Kalinowski y Schweda, 1996; Malmström y Banwart, 1997).

La cuestión es si la medida de área superficial BET es representativa del área superficial reactiva de los filosilicatos. La respuesta no es simple y puede depender del mineral de la arcilla en particular. El área superficial BET puede ser una aproximación razonable al área superficial de los filosilicatos no-hinchables (caolinitas, micas, illitas y

cloritas) en suspensiones acuosas. Sin embargo las medidas de adsorción en esmectitas sólo tienen en cuenta la superficie externa, debido a que los gases no pueden acceder al espacio interlaminar. Además, se ha establecido que los apilamientos de láminas en muestras sólidas se dispersan en soluciones acuosas (Verbung y Baveye, 1994; Tournassat et al., 2003), exponiendo total o parcialmente el espacio interlaminar. Existe un orden de magnitud de diferencia entre la superficie externa ($30\text{-}100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) y el área superficial total (aproximadamente $750\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). En conclusión en esmectitas, el área superficial BET no es un valor representativo de la superficie de la interfase mineral/agua. Por otro lado, la normalización de las velocidades de disolución del área total no es válida, debido a la formación de quasi-cristales de esmectita, cuyas dimensiones dependen del catión interlaminar. Los valores representativos del área superficial reactiva están en los bordes, estimados en $8.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para la bentonita de Wyoming (Tournassat et al., 2003), lo que supone un 1-2 % del área total. El uso de los valores BET permiten la comparación de valores de disolución para diferentes muestras. Otro criterio alternativo es la normalización a masa (Metz et al., 2004; Amram y Ganor, 2004).

7.1.4. Comparación con los estudios de velocidad de otros autores

Para comparar los datos de velocidad de disolución de esmectita con los obtenidos por otros autores (Zysset y Schindler, 2001; Amram y Ganor, 2005) y otros filosilicatos como caolinita (Carroll-Webb y Walter, 1990; Huertas et al., 1999; Cama et al. 2000), clorita (Brandt et al., 2003) e illita (Kölher et al., 2003). Los valores de velocidad se han normalizado a masa en lugar de a superficie específica, tal como proponen Amram y Ganor (2005). Estos valores se representan en la figura 7.5. En ella se puede ver que las velocidades de disolución son similares para minerales como esmectitas, illitas o cloritas. Este resultado viene a confirmar que la disolución se produce desde los bordes hacia el interior tal como señalaron Bickmore et al. (2001) y Murakami et al. (2003). Por otra parte, apunta hacia la necesidad de establecer metodología adecuada para determinar el área superficial de los bordes cómo área reactiva en filosilicatos 2:1 (Amram y Ganor, 2005)

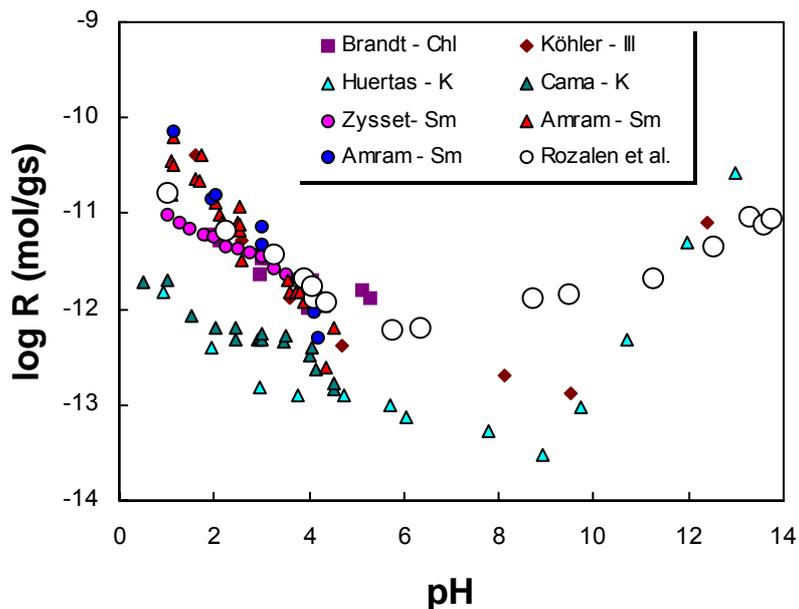


Figura 7.5. Velocidades de disolución para distintos filosilicatos.

7.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

7.2.1. Dependencia de la velocidad de disolución con el pH a 50 y 70°C

El perfil velocidad de disolución de esmectita en función del pH, para todas las velocidades obtenidas en este estudio, tanto en experimentos tipo batch como en celdas de flujo, a 25°C, 50 y 70°C se representa en la figura 7.6.

Al igual que a 25°C se observan tres zonas que presentan una dependencia lineal frente al pH. Las velocidades de disolución obtenidas experimentalmente en este estudio a 50°C muestran tres zonas claras de dependencia lineal obtenidas de la regresión lineal de la velocidad frente al pH. Las rectas obtenidas son:

$$\log Rate = -10.906 - 0.728 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH < 4.3$$

$$\log Rate = -14.308 + 0.052 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH 4.3-8$$

$$\log Rate = -16.837 + 0.355 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH > 8$$

A 70°C las ecuaciones obtenidas mediante la regresión lineal son:

$$\log Rate = -9.705 - 0.928 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH < 4$$

$$\log Rate = -13.595 + 0.013 \cdot pH \quad \text{para el intervalo de } pH 4-8.5$$

$$\log Rate = -17.167 + 0.448 \cdot pH$$

para el intervalo de pH > 8.5

El aumento de la temperatura provoca que la dependencia de la velocidad en la zona ácida cubra un rango de velocidad menor, pasando de pH 1-6 a 25°C a pH 1-4 a 50 y 70°C. Además existe un aumento de la pendiente desde 0.33 a 25°C hasta 0.93 a 70°C. A pH 6 se alcanza un mínimo de velocidad a 25°C pero conforme va aumentando la temperatura observamos dos cosas; el mínimo se desplaza hacia valores más ácidos de pH, el caso de 50 el mínimo se encuentra en torno a pH 5.7, y a 70°C a pH 5.55, de la misma forma que el pH del punto de carga neta de protones cero disminuye con la temperatura. También se observa que la velocidad del mínimo aumenta hasta dos ordenes de magnitud a medida que aumenta la temperatura desde un valor $10^{-15.5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente hasta $10^{-13.60} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 70°C.

En la zona de pH básico también existe un aumento de velocidad a medida que aumenta la temperatura desde 0.26 a 25°C hasta 0.45 a 70°C, observándose que el cambio no es tan acusado como en medio básico.

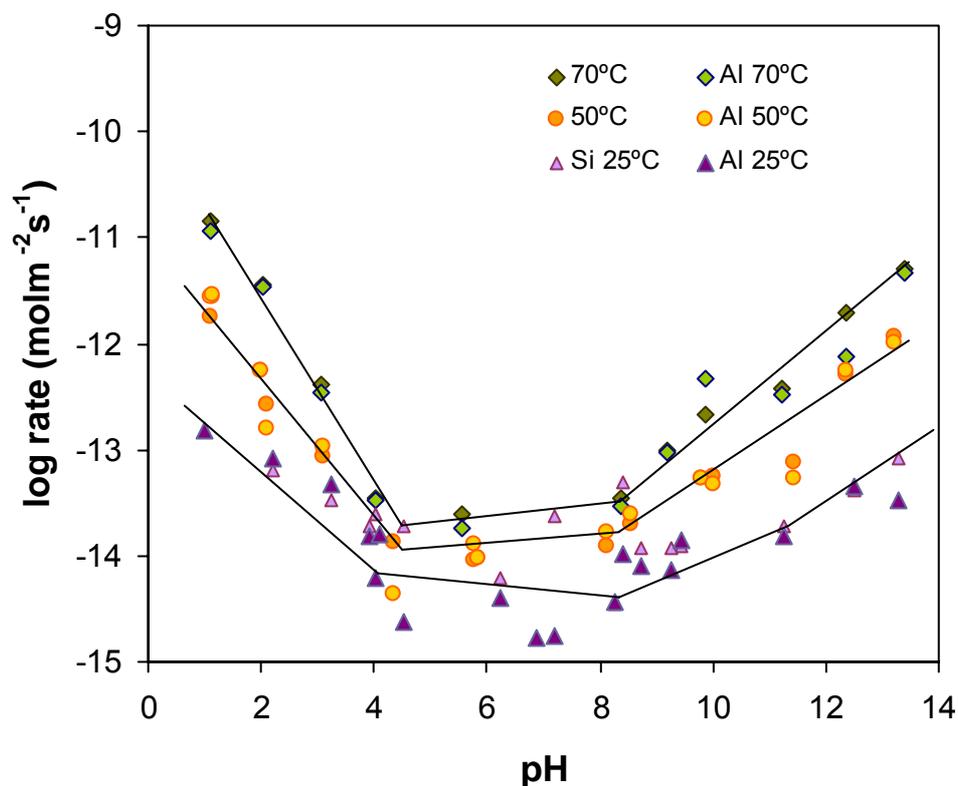


Figura 7.6. Perfil de velocidad de disolución frente a pH obtenido a partir de los resultados para los reactores tipo batch y las celdas de flujo a 25, 50 y 70°C.

7.2.2. Cálculo de la energía de activación del proceso

El proceso de disolución es una reacción compleja, compuesta de una serie de reacciones elementales, por lo que la velocidad de la reacción global vendrá controlada por la reacción elemental más lenta, conocida como etapa limitante. El problema es que aún no se conoce bien la influencia de la temperatura en los diferentes parámetros.

La energía de activación de un proceso se define como la energía con la que las moléculas de los reactivos deben colisionar para que la reacción tenga lugar. Además Lasaga (1994) sugirió el uso del término “Energía de activación aparente” puesto que cuando hablamos de procesos complejos la dependencia con la temperatura es diferente de cuando hablamos de reacciones sencillas.

Hasta ahora no existen datos que correlacionen la energía de activación con el pH para esmectita, sin embargo si existen para otros filosilicatos (e.g. estudio realizado para caolinita por Carroll and Walther, 1990). Según estos autores la evaluación del comportamiento de la velocidad de disolución en función de la temperatura y el pH de la solución nos permite determinar la dependencia con el pH de la energía de activación.

El efecto de la temperatura en la velocidad de disolución es función de la energía de activación de la reacción y ambos parámetros se relacionan mediante la ecuación de Arrhenius:

$$Rate = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

donde Rate es la velocidad de disolución, A es el factor preexponencial ($\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), E_a la energía de activación aparente del proceso, R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) la constante de los gases y T la temperatura en grados kelvin.

Esta energía se puede calcular a partir de los datos de velocidad medidos experimentalmente a diferentes temperaturas. Tomando logaritmos en la ecuación anterior tenemos:

$$\ln Rate = \ln A - \frac{E_{app}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Representando los valores de logaritmo de velocidad frente a $1/T$ según la ecuación de Arrhenius (Ec. 7.8) para cada pH a 25, 50 y 70°C obtenemos una serie de líneas rectas, cuya pendiente nos da el valor de la energía de activación a cada pH. Las

representaciones gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales a 25, 50 y 70 °C están en la figura x y los datos obtenidos de energía de activación están en la Tabla 7.2.

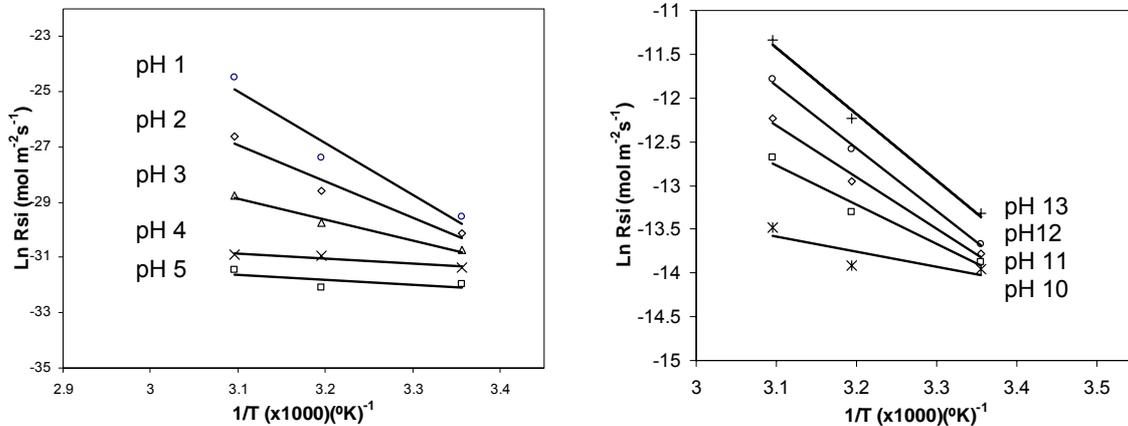


Fig. 7.8. Representación del logaritmo de la velocidad de disolución calculado a partir de la concentración de silicio frente al inverso de la temperatura.

Los valores obtenidos indican que en la zona ácida, a pH>5 la energía de activación aumenta con forme disminuye el pH, en la zona en torno a pH neutro los valores son muy bajos (4.2-1.8 kcal mol⁻¹) y a pH>9 con forme aumenta el pH vuelve a aumentar la energía de activación. Si representáramos los valores de energía de activación aparente frente a pH obtendríamos una curva en forma de U invertida, como encontraron Carroll y Walther para caolinita.

Tabla 7.2. Valores de energía de activación obtenidos a cada pH

pH	E _a (kcal mol ⁻¹)	pH	E _a (kcal mol ⁻¹)
1	20	7	5.5
2	14	9	4.2
3	8	10	11
4	2	11	14.4
5	1.8	12	17.6
6	6.2	13	18.5

Según Lasaga (1984) las reacciones con una energía de activación menor de 5 kcal mol⁻¹ están controladas por difusión y las que están entre 10-20 kcal mol⁻¹ están controladas por la superficie., por lo en principio podríamos pensar que en la zona de

pH neutro las reacciones están controladas por un mecanismo de difusión debido a la agitación continua de las celdas.

Sin embargo según el estudio Cama et al. (1999) es necesario tener en cuenta el efecto de la desviación del equilibrio del sistema en el cálculo de la energía de estos procesos, puesto que son complejos y dependen de factores como el pH, la presencia de catalizadores o inhibidores, la fuerza iónica y la saturación del sistema. El hecho es que la dependencia con la temperatura podría ser más compleja que en el caso de una reacción elemental, es por ello que se emplea el término energía de activación aparente para los valores calculados experimentalmente. Al igual que la velocidad de disolución está afectada por la desviación del equilibrio, (Nagy et al., 1991; Nagy y Lasaga, 1992; Burch, 1993; Oelkers et al., 1994; Berger et al., 1994; Devidal, 1997, Cama et al., buscar año) La energía de activación también lo esta, de forma que la expresión X se transformaría en:

$$\ln Rate = \ln A - \frac{E_{app}}{RT} + \ln(f(\Delta G_r))$$

Si trabajamos en condiciones lejanas al equilibrio (con soluciones suficientemente diluidas) el término $f(\Delta G_r)$ se hace constante y se podría integrar junto con el primer término, como se ha demostrado en nuestros experimentos. Según esto los valores obtenidos son fiables y además corresponden exactamente con los obtenidos por Amram y Ganor (2002) para esmectita a pH 3 8 kcal mol^{-1} y a pH 2 14 kcal mol^{-1} .

Otros autores como Casey y Sposito (1992) proponen que la energía de activación depende de la entalpía de adsorción de protones, que al ser dependiente del pH es la que provoca que también lo sea la energía de activación aparente. Además indican que la entalpía de adsorción de protones es una reacción exotérmica y contribuye al valor de la energía de activación, al igual que ocurre con la adsorción de hidroxilos, que en este caso es endotérmica.

7.3. ANÁLISIS DE LAS VALORACIONES SUPERFICIALES

Se ha obtenido la dependencia de la velocidad de disolución en función del pH y la temperatura, de forma que se han obtenido una serie de ecuaciones empíricas que nos dicen que las velocidades de disolución dependen de la concentración de protones e hidroxilos enlazados a los grupos superficiales reactivos, pero aún no conocemos como tiene lugar la reacción. Para ello es necesario analizar los resultados que nos han proporcionado las valoraciones potenciométricas.

7.3.1. Especiación Superficial

Como se mostró en los resultados puede describir la superficie reactiva de la esmectita utilizando un modelo de capacitancia constante que tiene en cuenta tres tipos de sitios superficiales; sitios aluminol, $>\text{AlOH}$, sitios silanol, $>\text{SiOH}$ y sitios de intercambio catiónico, ZEXH. Los datos obtenidos por el modelo nos han permitido representar la distribución de las especies superficiales de esmectita como función del pH a una fuerza iónica a las 3 fuerzas iónicas de trabajo. En la figura 7.9 se representa la distribución obtenida trabajando con una fuerza iónica de 0.01 M a 25°C.

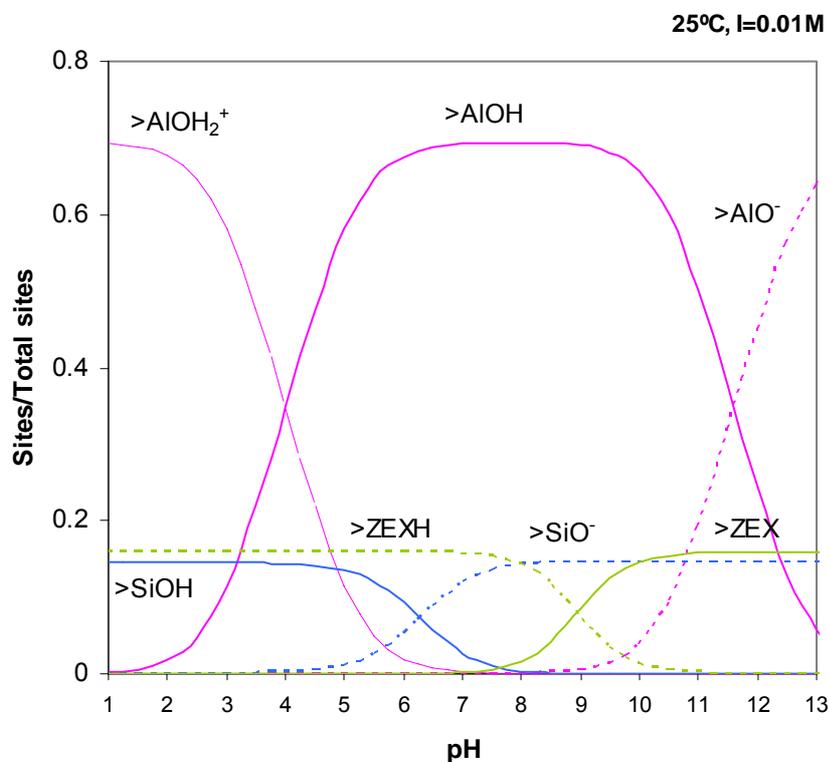


Figura 7.9. Distribución de las especies superficiales de esmectita como función del pH a una fuerza iónica de 0.01 M de acuerdo con el modelo de capacitancia constante. La densidad de sitios está expresada en términos de fracción molar de densidad superficial total.

En la Figura 7.9 se puede observar que la esmectita está cargada positivamente a pH por debajo de 5.5-6 y esta carga es debida que los grupos aluminol se encuentran cargados positivamente ($>\text{AlOH}_2^+$) en la superficie de los bordes. Parece que la

superficie se encuentra saturada alrededor de pH 1-2. Los sitios silanol permanecen en forma neutra hasta alcanzar pH 5-5.5. A medida que aumenta el pH, estos grupos, ahora cargados negativamente, $>SiO^-$, se comienzan a saturar hasta que a pH 9 se encuentran totalmente saturados. El comportamiento de los grupos silanol es el mismo que encontró Huertas et al. (1998) para caolinita. A partir de pH 9 la superficie reactiva sigue estando cargada negativamente debido ahora a los grupos aluminol $>AlO^-$. Hay que notar que los grupos aluminol en la esmectita, al igual que en caolinita, se comportan de forma muy diferente a como lo hacen en el corindón. De esta forma se puede concluir que química superficial de la esmectita es bastante compleja y al contrario de lo aplicado a otros aluminosilicatos más sencillos el comportamiento de los sitios de los bordes, silanol y aluminol no es el mismo que en los óxidos sencillos correspondientes.

La relación entre los sitios silanol y aluminol obtenida con el modelo es sustancialmente mayor que la relación 2:1 sugerida por la estequiometría de la celdilla unidad para los sitios de los bordes en la esmectita. Esta relación está entre 3.5 y 9; además esta tendencia se acentúa con la temperatura. Esto podría ser un artefacto del modelo utilizado o podría ser el resultado de una disolución parcial a valores cercanos a pH neutro, donde los sitios aluminol están altamente deprotonados y se disuelven más fácilmente que los sitios silanol. El problema real es que FITEQL no es capaz de diferenciar entre los dos tipos de sitios (Ward y Brady, 1998).

Otra posible hipótesis es que teniendo en cuenta que la esmectita es una estructura compleja tan sólo actúan como grupos reactivos los SiOH de pegados al plano basal y no los que están compartiendo arista con los octaedros de aluminio. El hecho de que estos sitios pueden comportarse de distinta forma, puesto que la carga y el ambiente iónico que los rodea es diferente viene apoyado por el hecho de que hay autores que han utilizado para describir la superficie reactiva de las esmectita hasta 7 sitios diferentes (Tournassat et al., 2004). Además hay que tener en cuenta que en la capa octaédrica existen sustituciones de Al por Mg y Fe y también vacantes por lo que los grupos $>AlOH_2^+$ representan la media de todos estos grupos.

De igual forma el número de sitios superficiales para nuestra esmectita es de 115 $mmol\ Kg^{-1}$ lo cual es congruente con lo encontrado por otros autores también para esmectita, como se observa en la tabla 7.3. Hay que hacer notar que ninguno de ellos consiguió obtener una relación $>AlOH/>SiOH$ cercana a la que implicaría la fórmula estequiométrica. Sandler et al (1993) y Tournassat obtienen también, al igual que nosotros, que el número de sitios aluminol es mayor que silanol.

Tabla 7.3. Densidad de sitios superficiales obtenida por varios autores en estudios de esmectita.

Autor	>AlOH (mmol Kg ⁻¹)	>SiOH (mmol Kg ⁻¹)	X (mmol Kg ⁻¹)	Total (mmol Kg ⁻¹)
Standler et al. (1993)	58.8	35.5	-	95.3
Zachara y Smith (1994)	39.5	47.4	-	86.9
Tournassat et al. (2004)	51.1	39.4	-	90.5
Rozalen et al. (2006)	71	13.7	16.48	115

Por otro lado tanto en la tabla 7.3 como en la figura 7.9 se observa que el número de sitios correspondientes a la capacidad de cambio supone un alrededor de un 14% de los sitios totales lo que apoya la hipótesis de que la disolución tiene lugar principalmente en los bordes. Teniendo en cuenta que la etapa limitante de la velocidad es la ruptura de los puentes de oxígeno (Bickmore et al., 2001) y la separación de los átomos de silicio (Oelkers, 2001) incluyendo la liberación previa de los cationes octaédricos. Esto significa que esmectitas y filosilicatos 2:1 se disuelven desde los bordes hacia el interior, lo que se confirmó mediante observaciones por AFM (Bickmore et al., 2001) y TEM (Murakami et al., 2003). También se ha podido observar en nuestras fotografías de SEM.

Es necesario nota que existe una discrepancia importante entre el valor de la constante de intercambio catiónico, $K_{H/K}$, calculado a partir de FITEQL y el calculado experimentalmente. Como se indicó en los resultados el valor calculado experimentalmente, $KH/K=10^{1.23}$ es muy cercano al obtenido por otros autores como Fletcher y Sposito (1989), $KH/K=10^{1.43}$, y al obtenido por Huertas et al (2001) para la reacción de intercambio Na^+/K^+ , $K_{Na/K}=10^{1.47}$, por lo que cabe pensar que los valores obtenidos con el modelo (Tabla 6.18) son consecuencia de un artefacto del modelo y no representan realmente los sitios de cambio catiónico sino sólo una fracción de sitios accesibles. Esta hipótesis está apoyada por el hecho de que según el modelo (Figura 7.9) los sitios de capacidad de cambio se encuentran saturados en medio ácido, lo cual no es cierto, puesto que deberían aumentar como muestra la Figura 7.10. En esta figura también se observa que el valor de KH/H depende de la fuerza iónica del sistema y que la adsorción en los sitios CEC se hace más importante cuanto menor es el pH y la fuerza iónica.

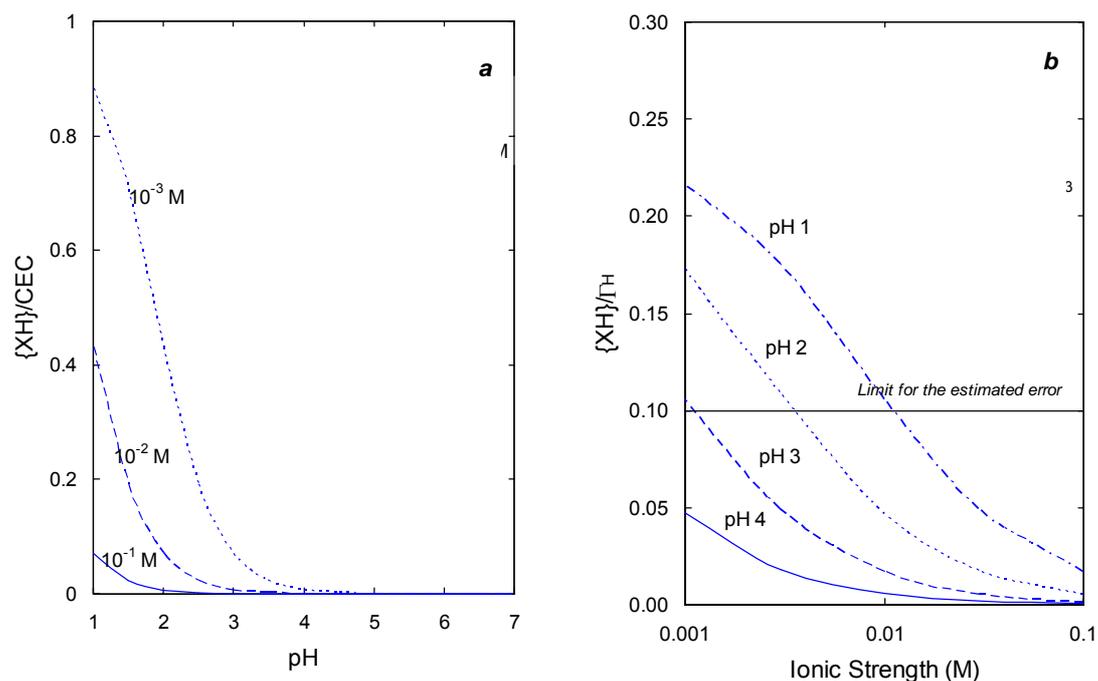


Figura 7.10. a) Fracción de los sitios CEC ocupados por protones en función de la fuerza iónica. b) Fracción de protones adsorbidos en los sitios CEC en función de la fuerza iónica, calculado para 4 valores diferentes de pH.

7.3.2. Dependencia del pH del punto de carga neta de protones cero con la fuerza iónica

La carga superficial de la esmectita, al contrario de lo ocurre en los óxidos presenta una débil dependencia con la fuerza iónica, como se observaba en la figura 6.46 en el capítulo de resultados. Fleming, et al. (1986) comprobaron que la fuerza iónica provoca que los sitios cargados negativamente en la sílice aumenten a un pH dado, al igual que muestran nuestros resultados para la esmectita a $pH > pH_{PZNPC}$.

Además, como se observó en la tabla 6.18, el PZNPC disminuye su valor de pH a medida que aumenta la fuerza iónica debido a que al altos niveles de sales en el medio provocan una compresión en la doble capa eléctrica, aumentando así la concentración efectiva de contraiones cerca de la superficie lo que hace que las cargas superficiales estén más unidas unas a otras, permitiendo un mayor desarrollo de la carga superficial. En la Figura 7.11 se ha representado la evolución del PZNPC con el pH observando que existe una relación lineal como la que encontraron Avena y de Pauli para sus datos. Como ellos postularon en su estudio la amplitud del desplazamiento del PZNPC depende de las sustituciones isomórficas y la medida de la

pendiente es una medida del grado de sustitución. Ellos mostraron que la cara estructural de los filosilicatos 2:1 puede ejercer una influencia directa en la disociación de los sitios de los bordes.

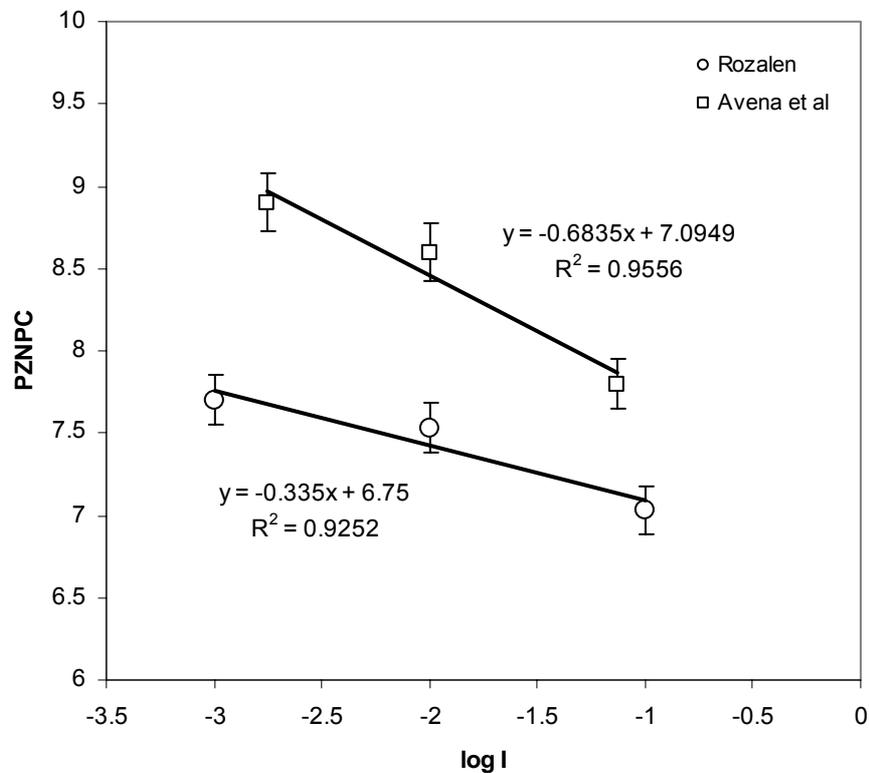


Figura 7.11. Variación del pH_{PZNPC} con la fuerza iónica obtenida para nuestros datos y los datos de Avena y De Pauli (1998).

7.3.3. Dependencia de la densidad de carga superficial con la temperatura

Es típico en óxidos e hidróxidos metálicos que el pH_{zpc} disminuya cuando aumenta la temperatura y a un pH dado el aumento de la temperatura conduce a un incremento de la adsorción de cationes y a una disminución de la adsorción de aniones (Figura 6.46). Esta disminución en el PZNPC con el aumento de la temperatura induce que las isothermas de adsorción de protones se vuelvan menos dependientes en el mismo rango de pH.

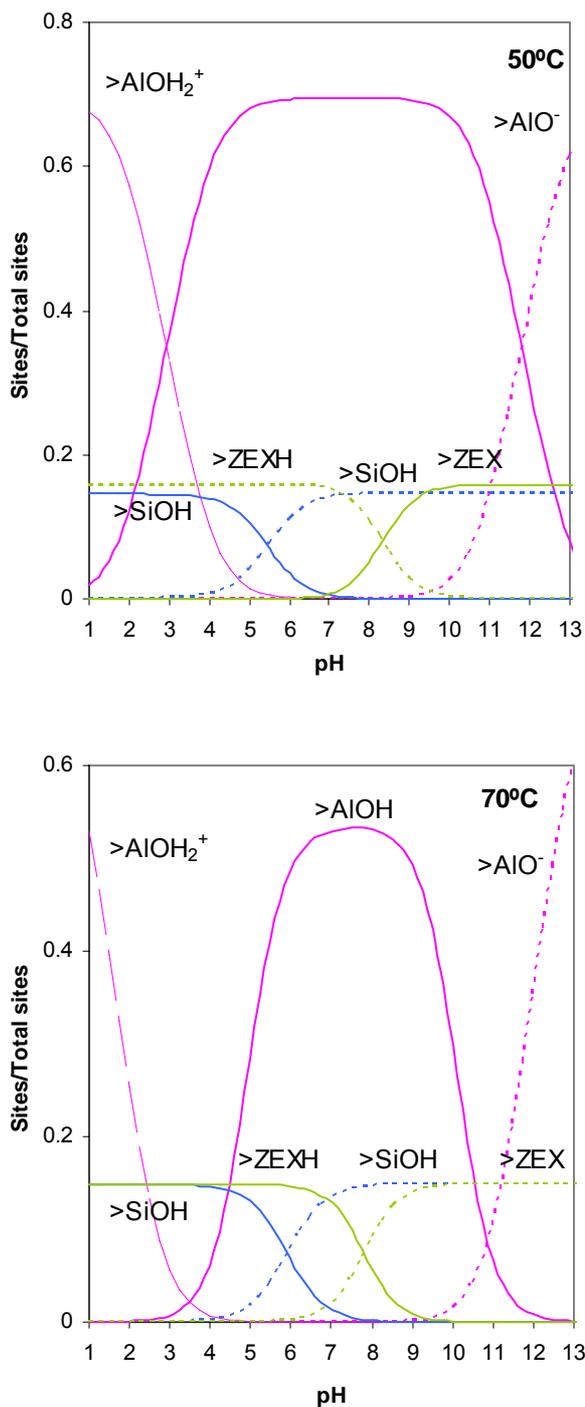


Figura 7.12. Distribución de las especies superficiales de esmectita como función del pH a una fuerza iónica de 0.01 M a 50 y 70°C de acuerdo con el CCM.

Manteniendo constante la densidad total de sitios superficiales en el modelo el desplazamiento de los pK muestra una disminución de la $[H^+]$ en solución, la cual sugiere que temperaturas más bajas favorecen la adsorción de protones en la superficie, lo cual es lo contrario de lo ocurre en caolinita. Esto esta de acuerdo por lo

observado por Brady y Walter (1989) que afirman que la dependencia con la temperatura de la velocidad varía con el pH y es diferente para cada mineral, lo que ocurre debido a que la adsorción de hidroxilos y protones es también dependiente de la temperatura.)

A partir de las constantes de adsorción/desorción de protones se calcularon los parámetros termodinámicos del proceso; ΔH° y ΔS° , mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

donde K es la constante termodinámica, ΔH° es la entalpía de la reacción, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y ΔS° la entropía de la reacción. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 2.

Los valores de ΔH° para la reacción de disociación, para todos los tipos de sitios superficiales, son bastante bajos, lo que implica que la energía de adsorción de los protones en la superficie debe ser del orden de su energía de hidratación ($-261 \text{ kcal mol}^{-1}$). Podemos concluir que los cambios en las constantes de adsorción debidos al aumento de temperatura están asociados a la variación de la constante de ionización del agua con la temperatura. Esta afirmación es consistente con lo observado por otros autores para la adsorción de cationes en superficies de oxi-hidróxidos y filosilicatos en las que afirman que la energía de adsorción de los cationes tiene un valor cercano a la energía de hidrólisis del catión (e.g., Brady (1992) para la adsorción de Cd y Pb en SiO_2).

Tabla 7.4. Resultados obtenidos para los parámetros termodinámicos de los procesos de adsorción en los diferentes sitios superficiales de la esmectita.

	AlOH_2^+	AlO^-	SiO^-	K/H
ΔH° (kcal mol^{-1})	13.88	-6.32	9.19	-2.43
ΔS° (cal mol^{-1})	36.46	-41.56	16.11	-23.13

7.3.4. Carga superficial y velocidad de disolución

La dependencia de la velocidad de disolución con el pH, en ausencia de ligandos orgánicos en óxidos ligeramente solubles y silicatos está controlada por la adsorción de H^+ y OH^- en los cationes metálicos que forman parte de los sitios superficiales reactivos como han comprobado autores como Blum and Lasaga, (1988); Brady and Walther, (1990), Carroll-Webb and Walther, (1988). Las especies superficiales cargadas promueven la disolución debido a que polarizan y debilitan los enlaces Metal-Oxígeno en la superficie mineral. Stumm, Furrer, and Kunz, (1983). De esta forma las velocidades varían con el pH porque las concentraciones de especies superficiales dependen del pH.

Los paralelismos entre la carga superficial medida y la velocidad de disolución parece permite establecer algunos nexos entre ambas variables como se muestra en la Figura 7.13. En la figura se observa que la representación de las concentraciones $>AlOH_2^+$ y $>SiO^-$ en función del pH, en medio ácido y básico respectivamente, se pueden ajustar con una línea recta en función del pH.

En el rango de pH ácido, entre 3 y 5, representando el $\log[>AlOH_2^+]$ frente a pH el valor de la pendiente de la recta obtenida es -0.27, que es el mismo valor de la pendiente del \log Rates frente a pH en medio ácido. De esta forma es razonable sugerir que en la región ácida las velocidades de disolución de esmectita son proporcionales al número de protones adsorbidos en los sitios aluminol de la superficie, y se puede expresar mediante la ecuación:

$$Rate = k_1 \cdot [> AlOH_2^+] \quad pH < 5.5$$

En la región básica, a $pH > 9.5$, y continuando con el mismo razonamiento, la pendiente obtenida para $\log[>SiO^-]$ versus pH (Figura 7.13b) está muy cerca del valor obtenido para la pendiente de la recta de logaritmo de la velocidad frente a pH, 0.32 y 0.35 respectivamente, y la disolución es conducida por la deprotonación de los sitios aluminol cargados negativamente según la ecuación:

$$Rate = k_2 \cdot [> AlO^-] \quad pH > 9.5$$

En la región de pH en torno a la neutralidad (6-10) es muy difícil encontrar una correlación entre velocidad de disolución y concentración de especies superficiales debido a que la concentración de sitios superficiales es bastante pequeña y la incertidumbre es muy alta. Además, existe una gran incertidumbre en las medidas de velocidad de disolución en torno a este pH debido tanto a la inestabilidad de las soluciones tampón en torno a pH neutro así como a la posibilidad de que el rol de los

defectos cristalinos e impurezas multipliquen su efecto cuando la velocidad de disolución es baja. Consecuentemente, aún no se conoce si cuando la velocidad de disolución de esmectita es baja, en la región de pH neutro, esta controlada por las concentraciones de sitios superficiales en los bordes, por las reacciones que tienen lugar en el plano basal o bien por la disolución de defectos cristalinos.

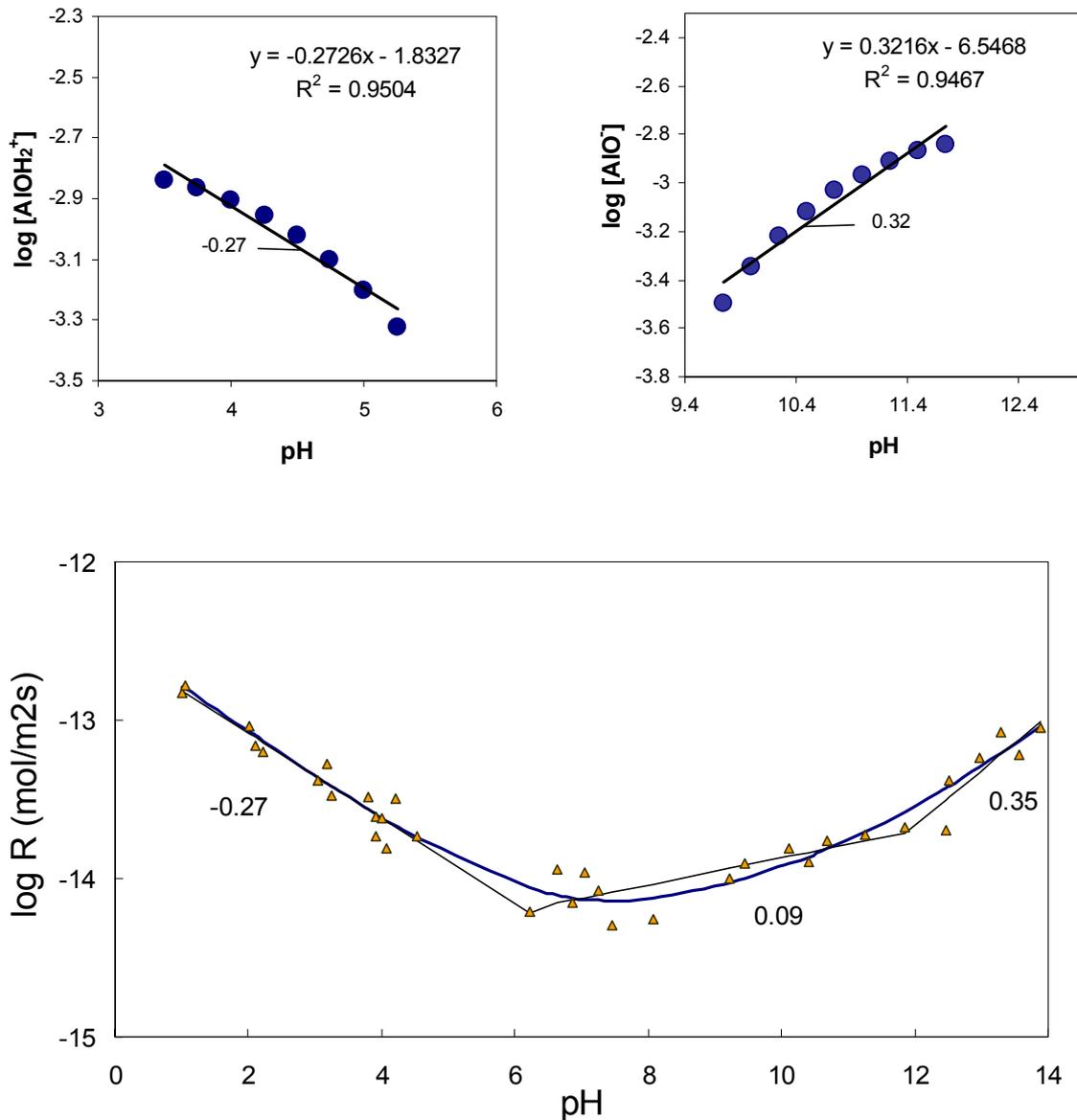


Figura 7.13. a) Concentración de especies cargadas frente al pH. b) Perfil de velocidad frente a pH calculado para los experimentos a 25°C.

CAPÍTULO 8:

Implicaciones para un Almacenamiento Geológico

Profundo

8. IMPLICACIONES PARA UN ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO

En la actualidad los combustibles fósiles proporcionan la mayor parte de la energía que mueve la sociedad moderna. Sin embargo existe una creciente sensibilidad medioambiental debido al incremento de la concentración de gases en la atmósfera, sobre todo CO₂, que provocan el efecto invernadero dando lugar al calentamiento global del planeta. Este problema hace urgente la investigación de nuevas energías alternativas, más limpias y menos agresivas con el medio ambiente, como pueden ser la energía eólica, solar o también la energía nuclear.

Esta última constituye una fuente inagotable y barata de energía que podría resolver parte del problema mundial de la escasez energética. Sin embargo y a día de hoy también resulta muy peligrosa por los residuos que se generan de manera que es imprescindible investigar las condiciones más idóneas para su almacenamiento.

8.1. El concepto de Almacenamiento geológico profundo

Una de las soluciones tecnológicas más fiables para la gestión de los residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) es el almacenamiento geológico profundo (AGP), (Astudillo, 2001). El AGP se fundamenta en el denominado principio multibarrera, que consiste en interponer una serie de barreras artificiales y naturales entre el residuo y la biosfera que aseguren la estanqueidad de los residuos y la ausencia de impactos negativos para el hombre y el medio ambiente. El objeto del sistema de barreras es preservar el medioambiente de posibles fugas de material radiactivo y proteger el residuo nuclear de la acción de las aguas subterráneas.

El concepto español de AGP considera dos tipos de formaciones; en formaciones graníticas y en formaciones arcillosas. En el primer caso el emplazamiento está formado por galerías excavadas en la roca en las que se colocan los residuos protegidos mediante una barrera de bentonita compactada y aislados mediante un tapon de hormigón. En el caso de formaciones arcillosas, es necesario además el uso de dovelas de hormigón que aportan consistencia mecánica a la galería. En la figura 8.1 se puede observar un esquema de un almacenamiento geológico profundo en una formación granítica.

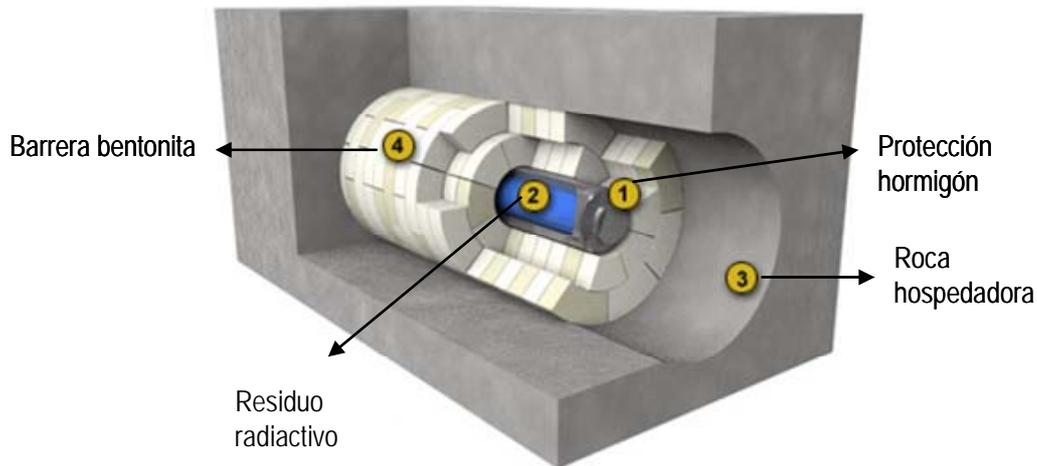


Figura 8.1. Esquema de un almacenamiento geológico profundo en una formación granítica según el concepto español.

8.2. Evaluación de la estabilidad del AGP

La bentonita utilizada en las barreras de ingeniería instaladas en los almacenamientos de residuos nucleares puede sufrir diversos procesos como consecuencia de la interacción con las soluciones intersticiales presentes en la formación geológica hospedadora y en la propia bentonita. La interacción de tales soluciones con la esmectita y las fases accesorias de la bentonita (vidrio volcánico, plagioclasa, cuarzo, etc.) pueden inducir cambios químicos y mineralógicos, los cuales pueden modificar las propiedades físico-químicas de la barrera. La disolución de la esmectita y de las fases accesorias bajo las condiciones de la barrera es un proceso que hay que incluir en cualquier modelo predictivo. Aunque las propiedades hidráulicas no permiten el flujo de solución necesario para producir y mantener una disolución masiva inicialmente, este proceso puede iniciarse, difundirse y aumentar a través de fracturas y discontinuidades. Además, la reacción de disolución puede acelerarse localmente en áreas alrededor de zonas que contienen materiales capaces de crear condiciones especialmente favorables para la disolución, tales como barreras o tapones de cemento, frentes ácidos o acumulaciones de materia orgánica o de microorganismos.

Las reacciones de disolución de la esmectita y de las fases accesorias liberan a la solución (soluciones intersticiales) diversos elementos. Los elementos alcalinos y alcalinotérreos son solubles en las condiciones geoquímicas existentes dentro de a propia bentonita y, por tanto, pueden fácilmente ser transportados. Para otros elementos como Si, Al o Fe la situación es totalmente diferente. Hierro y aluminio se comportan como elementos inmóviles, excepto si pueden ser complejados por la

materia orgánica (estos elementos son también solubles en condiciones ácidas o básicas, que no se contemplan en Febex II). Por otra parte, la solubilidad de la sílice depende de la temperatura, siendo su disolución/precipitación y transporte un proceso controlado por el flujo de solución bajo gradiente térmico. La precipitación de fases secundarias de Si, Al y Fe (intercalación de hidróxidos o cementaciones de sílice), junto con el transporte y la acumulación local, puede modificar las propiedades físico-químicas de la barrera.

8.3. Resultados derivados de este estudio

Del estudio realizado se pueden extraer algunas conclusiones relacionadas con la estabilidad química de la de la barrera de bentonita en las condiciones del almacenamiento, considerando las velocidades de disolución de la esmectita como representativa de la bentonita total, ya que otras fases se disolverían mucho más lentamente y tendrían áreas reactivas más pequeñas (p.e. cuarzo) o su abundancia como trazas las hace poco significativas (p.e., piroxenos, anfíboles).

la bentonita se comporta como un material químicamente estable en las condiciones de la barrera, de forma que en el intervalo de pH 7-8.5 la esmectita se disuelve lentamente

- a) La bentonita se comporta como un material químicamente estable en las condiciones de la barrera en un AGP en granito. Los procesos de disolución derivados de la interacción con las soluciones intersticiales deben tener un efecto mínimo sobre el comportamiento y propiedades de la misma, por lo que tal escenario no representa un riesgo para el sistema.
- b) Solamente, y de forma local, la interacción con soluciones hiperalcalinas procedentes de la interacción con el hormigón pueden dar lugar a zonas de mayor disolución y a una posible precipitación de fases secundarias. Este punto, ha sido objeto de una investigación mucho más extensa por parte de otros grupos.
- c) En cualquier caso, los modelos cinéticos de reactividad de la bentonita se deberían de implementar en los códigos de transporte reactivo que utilizados para elaborar modelos predictivos del comportamiento de la barrera.

Hay que subrayar que los datos obtenidos y contenidos en este informe corresponden a constantes de velocidad de disolución, medidas en condiciones de flujo de solución suficientemente alta para que la disolución transcurra en condiciones lejanas al equilibrio. Los parámetros obtenidos bajo estas condiciones son necesarios para

evaluar la velocidad de disolución efectiva bajo condiciones de la barrera (pH, flujo de solución, composición de la solución, temperatura, etc.). Tal como se indica en la Introducción, las propiedades hidráulicas iniciales de la barrera no permiten el flujo necesario para que se produzca un proceso de disolución generalizado. Sin embargo, éste se puede iniciar, extender e incrementar a través de fracturas y discontinuidades. Además, el limitado flujo de solución reduce la velocidad de disolución varios órdenes de magnitud ya que la composición química de las soluciones intersticiales de la bentonita está probablemente próxima al equilibrio con la bentonita.

Se puede por tanto concluir que las condiciones geoquímicas en la barrera crean un ambiente químico adecuado para preservar la bentonita. Esta situación puede modificarse localmente por la proximidad de materiales capaces de producir cambios bruscos de pH.

CAPÍTULO 9:

Conclusiones

9. CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha medido la velocidad de disolución de la montmorillonita potásica utilizando reactores de flujo continuo y tipo batch en el intervalo de pH 1-13.5 y a la temperatura de 25, 50 y 70°C, obteniéndose las siguientes conclusiones:

1. Se ha comprobado que el pH ejerce una fuerte influencia en la velocidad de disolución de la montmorillonita, de forma la velocidad de disolución es mínima en torno a pH 6, cerca del pH del punto de carga neta de protones cero. Al desplazarse el pH de las soluciones hacia valores más ácidos o más alcalinos la velocidad aumenta hasta en dos ordenes de magnitud en las condiciones más drásticas.
2. Se han obtenidos tres leyes de velocidad empírica que describen el comportamiento del sistema en función del pH a cada una de las temperaturas estudiadas.
3. La disolución de la montmorillonita transcurre en soluciones subsaturadas, aunque se alcanzan valores cercanos al equilibrio a pH en torno a la neutralidad para determinadas fases secundarias como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo, gibsita o brucita. Se puede considerar por tanto que la disolución transcurre generalmente en condiciones lejos del equilibrio.
4. Los resultados experimentales indican que la disolución se produce de forma estequiométrica. En función de las condiciones de pH y temperatura se puede producir la reabsorción o precipitación de elementos tales como Al, Mg o Fe. Consecuentemente la disolución es incongruente respecto al Al y Fe en condiciones cercanas a la neutralidad y respecto a Mg en condiciones muy alcalinas.

Asimismo se han realizado experimentos de valoraciones potenciométricas ácido/base de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes utilizando una fuerza iónica de 0.1, 0.01 y 0.001 M en KNO_3 y a 25, 50 y 70°C, concluyéndose lo siguiente:

5. El pH del punto de carga neta de protones cero es 7.53 a una fuerza iónica de 0.01 M y varía de forma lineal con el logaritmo de la fuerza iónica, aumentando cuando esta disminuye. El aumento de la temperatura, de 25 a 70°C supone tan sólo una ligera disminución hasta 7.20.

6. Se han identificado tres tipos de sitios activos en la superficie accesible de la montmorillonita. Los grupos silanol, con carácter básico y los grupos aluminol, con carácter anfotérico, ambos situados en los bordes de la superficie, y los sitios de intercambio catiónico, asociados a sustituciones isomórficas.
7. Las constantes de ionización, $K_{AlOH_0^+}$, K_{AlO^-} , K_{SiO^-} asociadas a los sitios aluminol y silanol obtenidas aumentan a medida que aumenta la fuerza iónica, en cambio la constante de intercambio catiónico disminuye. Tan sólo se observa una ligera variación de las constantes con la temperatura, que puede ser debida a la variación del producto iónico del agua al aumentar la temperatura.
8. La presencia de sitios reactivos cargados en la superficie de la esmectita es la responsable de la reacción de disolución, de forma que la velocidad de disolución es proporcional al número de protones adsorbidos en los sitios aluminol en medio ácido. En medio básico la velocidad es proporcional a la deprotonación de sitios aluminol.

La caracterización preliminar de las muestras alteradas nos permite concluir que:

9. Los métodos experimentales utilizados no muestran evidencias de la formación de fases secundarias, puesto que el diseño experimental no lo favorece. Los experimentos de disolución provocan en el sólido un aumento de la carga tetraédrica y del número de capas no hinchables, que es mayor en condiciones de pH muy ácidas y muy alcalinas a alta temperatura.
10. Por último este estudio ratifica que la esmectita, como principal componente de la bentonita, se comporta como un mineral químicamente estable en las condiciones geoquímicas existentes en un almacenamiento geológico profundo en granitos. Sin embargo las soluciones altamente alcalinas procedentes de la interacción de aguas intersticiales con elementos estructurales de hormigón utilizados en la construcción de un almacenamiento en arcillas pueden provocar un deterioro local en la bentonita cuando las soluciones alcanzan un pH por encima de 11.5.

CAPÍTULO 10:

Bibliografía

10. BIBLIOGRAFIA

- Angove, M.J, Wells, J.D., Johnson, B.B. (2006) The influence of temperature on the adsorption of mellitic acid onto goetite. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, 30-40.
- Amram, K., Ganor, J. (2004) The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. In press
- Avena, M.J., De Pauli, C.P. (1998) Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 202, 195-204.
- Bauer, A., Berger, G. (1998) Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Applied Geochemistry* 13, 905-916.
- Bauer, A., Velde, B., Berger, G. (1998) Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry* 13, 619-629.
- Bickmore, B.R, Bosbach, D., Mochella, M.F. (2001) In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanism. *American Mineralogist* 86, 400-410.
- Brindley, G.W., Youell, F. (1951). A chemical determination of the tetrahedral and octahedral aluminium ions in a silicate: *Acta Crystallographica* 4, 495-497.
- Blum, A.E., Lasaga, A.C. (1988) Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature* 331, 431-433.
- Blum, A.E., Stillings, L.L. (1995) Feldspar dissolution kinetics. In: White, A.R., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington DC (Reviews in Mineralogy. 31, 291-351.
- Brady, P.V. (1994) Alumina surface chemistry at 25, 40, and 60°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1213-1217.

- Brady, P.V. (1992) Silica surface chemistry at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2941-2946.
- Brady, P.V., Cygan, R.T., Nagy, K.L. (1998) Surface Charge and Metal sorption to kaolinite. In E. A. Jenne, Ed., *Adsorption of Metals by Geomedia*, Academic Press, San Diego, 371-382.
- Brady, P.V., Walther, J.V. (1989) Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2823-2830.
- Brady, P.V., Walther, J.V. (1989) Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chemical Geology* **82**, 253-264.
- Brady, P.V., Walther, J.V. (1992) Surface chemistry and silicate dissolution at elevated temperatures. *American Journal of Science* 292, 639-658.
- Brady, P.V., Randall, T.C., Nagy, K.L. (1996) Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge. *Journal of Colloid and Interface Science* **183**, 356-364.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* **27**, 199-222.
- Blum, A. and Lasaga, A., 1988. Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature (London)* 331, 431-433.
- Cama, J. (1998) Cinètica de la reacció de dissolució de l'esmeclita: lei experimental i modelització. PhD thesis, Universidad Barcelona. 277.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, A. (2000) Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2701-2717.
- Carroll-Webb, S.A., Walther, J.V. (1988) A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2609-2623.

- Charlet, L., Schindler, P.W., Spadini, L., Furrer, G., Zysset, M. (1993) Cation adsorption on oxides and clays: The aluminium case. *Aquatic Science* 55/4.
- Cícel, B., Novák, I. (1976) Dissolution of smectites in hydrochloric acid I. Half-time dissolution as a measure of reaction rate. In *Seventh Conference on Clay Mineralogy and Petrology*, Karlovy Vary.
- Cuadros, J., Linares, J. (1996) Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 439-453.
- Davis J.A. and Kent D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Mineral-Water interface Geochemistry* (ed. M.F. Horchella, Jr. and A.R. White) *Rev. Mineral.* 23, 177-260.
- Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Ylagan, R., McCarty, D.K. (1998). Semicuantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illite-smectites by thermal analysis and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 83 1188-1198.
- Dove, P.M., Craven, C.M. (2005) Surface charge density on silica in alkali and alkaline earth chloride electrolyte solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4963-4970.
- Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F. (2005) Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 1. Literature review. *Journal of Colloid and Interface Science* 289, 139-147.
- Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F. (2005) Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science* 289, 1148-156.
- Dzombak, D.A., Morel M.M.F. (1990) Surface complexation modeling. *Hydrous Ferric Oxide*. Wiley-Interscience publication.
- Farmer. V.C., Russell. J.D. (1964) The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta* 20, 1149-1173.

- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. In V.C. Farmer Edition. The Infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, Londres, 331-365.
- Fletcher, P. And Sposito, G. (1989) The chemical modeling of clay/electrolite interactions for montmorillonite. *Clay Minerals*, 24, 375-391.
- Furrer, G., Zysset, M., Wieland, P.W. (1993) Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. In: Manning, D.A.:C., Hall, P.L., Hugher, C.R. (Eds.), *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*. Chapman & Hall, London, pp. 243-261, (chapter 4).
- Ganor, J., Cama, J., Metz, V. (2003). Surface protonation data of kaolinite—reevaluation based on dissolution experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* 264, 67-75.
- Ganor, J., Mogollón, J.L., Lasaga, A.C. (1995) The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1037-1052.
- Gaucher, E.C., Blanc, P., Matray, J.M., Michau, N. (2004) Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. *Applied Geochemistry* 19, 1505-1515.
- Granquist, W. T. (1972). *Clay Mineral Synthesis*. Rapid hydrothermal crystalization of an aluminian smectite. *Clays and Clay Minerals*. 20. pp. 323-329.
- Grim, R. E., Guven, N. (1978). *Bentonites: Geology, Mineralogy and Uses*. New York. Amsterdam. Elsevier.
- Güven, N. (1988) Smectites. In: *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*. *Reviews in Mineralogy* 19, S.W. Bailey ed., Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 497-559.
- Hayashi, H., Yamada, M. (1990) Kinetics of dissolution of noncrystalline oxides and crystalline clay minerals in a basic tiron solution. *Clays and Clay Minerals* 38, 308-314.

- Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W. and Leckie, J.O., 1991. Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.* 142, 448-469.
- Herbelin A.I., Westall J.C. 1994. FITEQL—A A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Oregon State Univ Chem Dept.
- Himiestra, T., Van Riemsdijk, W.H. (1996) A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface science* 179, 488-508.
- Howard, A.G., Coxhead, A.J., Potter, I.A., Watt, A.P., 1986. Determination of dissolved Aluminium by the micelle-enhanced fluorescence of its lumogallion complex *Analyst*, vol. 111, 1379-1381.
- Howard, J.J., Roy, D.M. (1985) Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. *Clays and Clay Minerals* 33, 81-88.
- Huertas, F.J., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F., Linares, J., 2001. Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry* 16, 397-407.
- Huertas, F.J., Carretero, P., Delgado, J., Linares, J., Samper, J., 2001. An Experimental study on the ion-exchange behavior of the smectite of Cabo de Gata (Almería, Spain): FEBEX Bentonite. *Journal of Colloid and interface Science* 239, 409-416.
- Huertas, F.J., Cuadros, J., Linares, J. (1995) Modelling of potassium exchange in a natural, polyionic montmorillonite under hydrothermal conditions. *Applied Geochemistry* 10, 347-355.
- Huertas, F.J., Fiore, S., Huertas, F., Linares, J. (1999) Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite. *Chemical Geology* 156, 171-190.
- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R. (1998) Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part I: Surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 417-431.

- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R. (1999) Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part II: Kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3261-3275.
- Hydes, D.J., Liss, P.S. (1976) Fluorimetric Method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters. *Analyst* 101, 922-931.
- Kamei, G., Yusa, Y., Arai, T., 2000. A natural analogue of nuclear waste glass in compacted bentonite. *Applied Geochemistry* 15, 153-167.
- Kittrick, J.A. (1971). Stability of Montmorillonites: I. Belle Fourche and Clay Spur Montmorillonites. *Soil Science Soc. Amer. Proc.* 35, 140-145.
- Kloprogge, J.T., Duang, L.V., Frost, R.L. (2005). A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. *Environmental Geology* 47, 967-981.
- Kölher, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H. (2003) An experimental study of illite dissolution as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3583-3594.
- Lorimer G.W., Cliff G. (1976). Analytical electron microscopy of minerals. 506-519. En: *Electron Microscopy in Mineralogy* (H.R. Wenk ed), Springer-Verlag, New York.
- Metz, V., Ganor, J. (2001) Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3475-3490.
- Meunier, A., Velde, B., Griffault, L. The reactivity of bentonites: a review . An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. *Clay Minerals* 33, 187-196.
- Metz, V., Amram, K., Ganor, J., 2004. Stoichiometry of smectite dissolution reaction. Submitted to *Geochimica et Cosmochimica Acta*
- Metz, V., Ganor, J., 2001. Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65-20, 3475-3490.

- Millot, G. (1964). *Geologie des agiles*. Masson. Paris. 510 pp.
- Motta, M.M., and Miranda, C.F. 1989. Molybdate adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite. Constant capacitance modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 380-385.
- Murakami, T., Utsunomiva, S., Yokovama, T., Kasama, T. (2003) Biotite dissolution processes and mechanism in the laboratory and nature: Early stage weathering environment and vermiculitization. *American Mineralogist* 88, 400-410.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J., Tait, J.M. (1984) Interparticle diffraction: a new concept for interstratified clays. *Clay Minerals* 19, 757-769.
- Nagy, K.L., 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White, A.R., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington DC (Reviews in Mineralogy. 31, 173-233) (Chapter 5)
- Nieto, F., Cuadros, J. (1998) Evolution, current situation, and geological implications of the "fundamental particle" concept. *The Canadian Mineralogist* 36, 1415-1419.
- Novák, I., Cícel, B., 1978. Dissolution of smectites in hydrochloric acid II. Dissolution rate as a function of crystallochemical composition. *Clays and Clay Minerals* 26-5, 341-344.
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.L., 1994. The effect of aluminium, pH and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2011-2024.
- Papke, K. G. (1969). Montmorillonite deposits in Nevada. *Clays and Clay Minerals*. 17, pp. 211-222.
- Payne, T.E., Davis, J.A., Lumpkin, G.R., Chisari, R., Waite, T.D. (2004) Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite. *Applied Clay Science* 26, 151-162.
- Perrot, K.W. (1977) Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. *Clays and Clay Minerals* 25, 417-421.

- Pokrovsky, O.S., Schott, J. (2004) Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: Surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 31-45.
- Pokrovski, G.S., Schott, J., Harrichoury, J.C., Sergeyev, A.S. (1996) The stability of aluminium silicate complexes in acidic solutions from 25 to 150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2495-2501.
- Savage, D., Noy, D., Mihara, M., 2002. Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids. *Applied Geochemistry* 17, 2207-223.
- Sato, T., Kuroda, M., Yokoyama, S., Nakayama, S. (2002) International Meeting Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, Reims-France.
- Siddique, H. N. & Bahl, D. P. (1965). Geology of the bentonite deposit of Barmer District Rajasthan. Memir. India Geological Survey, 96. 96 pp.
- Sheppard, R. A. & Gude, J. J. (1968). Distribution and Genesis of authigenic silicate minerals in tuff of Pleistocene Lake Tecopa. Inyo County. US Geological Survey. California Professional Paper 597.
- Sposito, G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Sposito G. (1990) Molecular models of ion adsorption on mineral surface. In *Mineral-Water Interface Geochemistry* (ed. MF. Hochella, Jr. and A.R. White) < Rev. Mineral. 23, 261-279.
- Standler, M., Schindler, P.W. (1993) Modeling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 41, 288-296.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural –Systems*. J.Wiley & sons.
- Stumm W. y Morgan J.J. (1981) *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. Wiley-Intersciences, New York.

- Sverjensky, D.A. (2003) Standard states for the activities of mineral surface sites and species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 17-28.
- Tang, L., Sparks, D.L. (1993) Cation-Exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation. *Soil Science Soc. Am. J.* 57, 42-46.
- Tournassat, C., Neaman, A., Villieras, F., Bosbach, D., Charlet, L. (2003) Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* 88, 1989-1995.
- Tournassat, C., Greneche, J.M., Tisserand, D., Charlet, L. (2004) The titration of clay minerals. I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* **273**, 224-233.
- Tournassat, C., Greneche, J.M., Tisserand, D., Charlet, L. (2004) The titration of clay minerals. II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid Interface Science* **273**, 234-246.
- Vicente, M.A., Belver, C., Trujillano, R., Bañares-Muñoz, M.A., Rives, V., Korili, S.A., Gandía, L.M., Lambert, J.F. (2003). Preparation and characterization of vanadium catalysts supported over alumina-pillared clays. *Catalysis Today* 78, 181-190.
- Viellard, P. (2000) A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals* 48, 459-473.
- Viellard, P. (2002) A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10 Å y 14 Å) based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals* 50, 352-363.
- Ward, D.B., Brady, P.V. (1998) Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. *Clays and Clay Minerals* **46**, 453-465.
- Wesolowski, D.J., Palmer, D.A. (1994) Aluminium speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a

- general model for aluminum speciation; analytical methods). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2947-2969.
- Westall J. and Hohl H. (1980) A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Science* 12, 265-294.
- Westall, J.C. 1982. FITEQL, a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 82-01, Chemistry Dept., Oregon State University, Corvallis, Oregon.
- White, G.N., Zelazny, L.W. (1988) Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates. *Clays and Clay minerals* 36, 141-146.
- Wieland, E., Wehrli, B., Stumm, W. (1988) The coordination chemistry of weathering III. A generalization of the dissolution rates of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1969-1981.
- Wingrave, J.A. (2001) *Oxide Surfaces. Surfactant science series vol. 103.* Marcel Dekker, Inc. New York
- Zysset, M., Schindler, P.W. (1996) The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 921-931.

CAPÍTULO 11:

Anexos

ANEXO I

Análisis de Silicio.

Principio: Este método colorimétrico se basa en la capacidad del molibdato amónico para formar junto con la sílice un complejo amarillo, en medio ácido, que se torna azul al reducirlo. El Si se mide por espectrofotometría de absorción molecular UV/VIS, utilizando el método del molibdato amónico (Koroleff, 1976).

Reactivos:

- Molibdato amónico: Disolver 7.5 g de molibdato amónico $-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$ en 75 mL de agua doblemente destilada (Milli-Q), introducir en un baño de hielo y añadir lentamente 25 mL de ácido sulfúrico (1:1).
- Acido tartárico: Solución al 10% en peso. Nota: Hay que tener cuidado con la actividad biológica y la aparición de posos.
- Solución reductora: Disolver 0.07 g de sulfito sódico (Na_2SO_3) en 1 mL de agua Milli-Q. Añadir 0.015g de ácido 1-amin-2-naftol-4-sulfónico y agitar hasta completa disolución. Disolver 0.9g de bisulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en 9 mL de agua Milli-Q. Mezclar ambas soluciones antes de añadir las. Preparar nueva solución cada vez que se realice un análisis.

Procedimiento:

Curva de Calibrado: Preparar una solución de 50 ppm de silicio a partir de una solución madre comercial de 1000 ppm. Conservar en el frigorífico para evitar evaporación. A partir de la solución de 50 ppm preparar patrones de concentración 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.3, 0.4 y 0.5 ppm de silicio. Todas las soluciones se deben acidificar con HCl 1 N hasta pH 3. La solución blanco se prepara con agua milli-Q acidificada al igual que los patrones.

- El volumen de soluciones estándar (5 mL) o de muestra (5mL) se vierten en viales de plástico que previamente han sido descontaminados en un baño ácido.
- Antes de la adición de reactivos, las soluciones en los viales se calientan a 40°C durante 15 minutos, para favorecer la formación del complejo azul silicio-molibdato.

- Añadir 0.1 mL de solución de molibdato amónico y mantener los viales en la estufa durante 15 minutos.
- Añadir 0.2 mL de ácido tartárico.
- Añadir 0.05 mL de solución reductora, agitar y meter en la estufa de nuevo durante 30 minutos.
- Esperar a que las muestras se enfríen a temperatura ambiente.
- A continuación se mide la absorción a 825 nm en un espectrofotómetro UV/Visible Perkin Elmer Lambda 25. Con la medida de absorción de patrones en el rango 0-0.5 ppm, se construye una recta de calibrado que relaciona absorción/concentración, gracias a la cual se estima la concentración de silicio de nuestras muestras.

El límite de detección es de 0.017 ppm y el error asociado a las medidas es de un 5%.

Análisis de Aluminio

Principio: El aluminio se determinó por espectrofluorimetría, mediante complejación con lumogallion (Howard et al., 1986). La fluorimetría esta basada en el fenómeno de la fluorescencia, que consiste en excitar el complejo fluorescente una luz monocromática de longitud de onda λ_{ex} . El complejo excitado se relaja emitiendo un fotón de longitud de onda (λ_{em}) superior a la de excitación. Midiendo la intensidad de la emisión fluorescente y construyendo una curva de calibrado que relacione intensidad de fluorescencia con concentración de aluminio de un patrón se puede determinar la concentración de aluminio de las muestras.

Reactivos:

- Solución tampón de acetato (pH 5.0 ± 0.1). Pesar 6.875 g de Acetato sódico Merk calidad suprapur (pureza 99.9%) y diluir con un poco de agua Milli-Q en un matraz de 250 mL. Añadir 2 mL de ácido acético Merk calidad suprapur (pureza 99.0%) agitar y enrasar el matraz.
- Para soluciones a pH la solución tampón (pH 5.4 ± 0.1) se prepara pesando 41.02 g de acetato sodico y 6 mL de ácido acético en 10 mL de agua milli-Q.
- Lumogallión. Se preparó una solución al 0.1% en volumen de lumogallion en agua Milli-Q. A partir de esta solución se preparó otra diluyendo 20 veces. (0.005%). Este reactivo se usa cuando utilizamos la curva de calibrado de 0-100 ppb o de 0-200 ppb. Para la curva 0-10 ppb se utiliza una solución de lumogallion al 0.0025% (preparado diluyendo 2.5 mL de solución al 0.1% en 100 mL de agua Milli-Q)
- Ácido clorhídrico 1 M. Se diluyen 10 mL de HCl concentrado Merk caldad superpure en 100 mL de agua Milli-Q.

Procedimiento:

Curva de calibrado: Se preparan curvas de calibrado en el rango de concentración de 0-10 ppb o bien de 0-100 ppb según la concentración esperada en las muestras, preparadas a partir de una patrón de Al de 50 ppm. El patron de 50 ppm se preparó a partir de un patrón comercial de aluminio de 1 ppm.

- Se preparan 4 mL de muestra en viales previamente descontaminados en un baño de ácido.

- Se llevan a pH 5 añadiendo 0.04 mL de la solución tampón acético/acetato. Se agitan.
- Añadir 0.02 mL de solución de lumogallion al 0.005 %. (Si se utiliza la curva de calibrado de 0-10ppb hay que añadir 0.02mL de solución al 0.0025%). Agitar de nuevo.
- Se calienta en una estufa a 80°C durante 2 horas, para que se forme el complejo, y posteriormente se enfrían en el frigorífico durante una hora.

La intensidad de fluorescencia de patrones y muestras se midió con un fluorímetro PTI Timemaster, usando una longitud de onda de excitación de 471 nm y de emisión a 555 nm y se obtuvo la concentración de las muestras a partir de la recta de calibrado de los patrones.

El límite de detección del método es de 0.2 ppb con un error de medida del 5%.

Cálculo de la fórmula estructural de la esmectita.

El análisis químico de la esmectita potásica se realizó mediante fluorescencia de Rayos X en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada utilizando un espectrómetro Philips PW1404/10, cuyos límites de detección son del 0.01% para elementos mayores y de 10 ppm para elementos traza. El resultado del análisis se obtuvo en % en peso de óxidos que componen la muestra (Tabla 2.2). La pérdida por calcinación (LOI) se obtuvo por la diferencia de peso de la muestra antes y después de calcinarla durante 2 horas a 1000° C.

Tabla 2.2- Análisis químico de la esmectita potásica. (* LOI: pérdida por calcinación)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	LOI*	Σ
%en peso	56.53	16.00	4.23	5.37	<l.d.	<l.d.	4.95	0.02	0.13	12.76	99.99

Una vez conocido el análisis químico de la muestra, la CEC y los cationes de cambio se procedió al cálculo de la fórmula estructural. Hay que tener en cuenta que el número total de cargas negativas por celdilla unidad en un filosilicato 2:1 es de 44.

Primero vamos a calcular el % en átomos de cada elemento por 100 g totales de muestra (tabla 3). Luego se calcula el factor resultante de la suma de cargas dividido del número de cargas, 44 en el caso de la celdilla unidad de la esmectita. En este caso:

$$\sum \text{cargas} = 4 \cdot 0.9409 + 3 \cdot 0.31318 + 3 \cdot 0.0530 + 2 \cdot 0.1333 + 1 \cdot 0.1051 = 5.2359$$

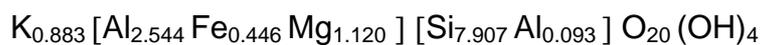
$$\text{factor} = \frac{\sum \text{cargas}}{\text{carga}_{\text{total}}} = \frac{5.235953}{44} = 0.1189$$

Si dividimos el nº de átomos/g totales de cada elemento, por el factor obtendremos el número de átomos de cada elemento para la celdilla unidad.

Tabla 2.3. Cálculo de la fórmula estructural de la esmectita.

Elemento	atm/g _{tot}	Carga	Atm/celdilla unidad	Capa tetraédrica	Capa octaédrica	Interlámina
Si	0.941	4× 0.940	7.907	7.907	-	-
Al	0.312	3× 0.313	2.637	0.093	2.544	-
Fe	0.053	3× 0.053	0.446	-	0.446	-
Mg	0.130	2× 0.133	1.120	-	1.120	-
K	0.105	1× 0.105	0.883	-	-	0.883

Los cationes se asignan de la siguiente forma: todo el silicio se asigna a la capa tetraédrica, que se completa con aluminio obteniendo el aluminio tetraédrico ($Al_{td}=8-7.907=0.093$). El resto del aluminio ($Al_{oct}=2.637-0.093=2.544$), así como el Fe^{3+} y el Mg^{2+} se asignan a la capa octaédrica. Sólo el potasio ocupa posiciones interlaminares. La fórmula estructural resultante es la siguiente:



La fórmula corresponde a una montmorillonita rica en hierro. El peso molecular correspondiente es de $767.89 \text{ g mol}^{-1}$.

Anexo II

Condiciones experimentales, pH y concentraciones de Si, Al, Mg y Fe en las soluciones de salida de los reactores de flujo, durante las series de disolución de esmectita potásica.

Sm_25_1E masa 0.0914 g		Temperatura 25 °C solución HCl 0.1 M + 0.01 M KNO3		pH inicial 1.31			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-1E_1	25	1.31	0.0385	265.12	36.15	-	Sin medida
Sm-25-1E_2	48	1.41	0.0390	194.63	18.99	-	-
Sm-25-1E_3	76	1.26	0.0241	257.77	72.40	-	-
Sm-25-1E_4	145	1.10	0.0221	242.74	73.05	-	-
Sm-25-1E_5	169	1.07	0.0221	189.55	52.10	-	-
Sm-25-1E_6	193	1.09	0.0225	157.43	41.05	-	-
Sm-25-1E_7	216	1.18	0.0223	145.32	37.63	-	-
Sm-25-1E_8	244	1.16	0.0223	141.32	33.63	-	-
Sm-25-1E_9	316	1.12	0.0215	135.64	28.20	-	-
Sm-25-1E_10	336	1.17	0.0224	116.99	27.19	-	-
Sm-25-1E_11	361	1.11	0.0221	112.70	24.39	-	-
Sm-25-1E_12	385	1.09	0.0221	104.41	23.80	-	-
Sm-25-1E_13	416	1.16	0.0221	112.41	22.40	-	-
Sm-25-1E_14	481	1.11	0.0221	94.17	20.82	-	-
Sm-25-1E_15	505	1.05	0.0220	95.20	20.01	-	-
Sm-25-1E_16	528	1.01	0.0221	90.11	17.66	-	-
Sm-25-1E_17	553	1.08	0.0221	84.28	16.52	-	-
Sm-25-1E_18	604	0.99	0.0117	88.22	16.55	-	-
Sm-25-1E_19	648	1.16	0.0340	100.06	18.31	-	-
Sm-25-1E_20	696	1.10	0.0161	138.72	18.80	-	-
Sm-25-1E_21	720	1.18	0.0247	92.90	13.89	-	-
Sm-25-1E_22	748	1.07	0.0221	102.05	21.55	-	-
Sm-25-1E_23	816	1.10	0.0219	105.29	24.92	-	-
Sm-25-1E_24	840	1.04	0.0219	95.95	19.49	-	-
Sm-25-1E_25	864	1.08	0.0219	92.71	20.18	-	-
Sm-25-1E_26	888	1.10	0.0218	93.13	17.63	-	-
Sm-25-1E_27	916	1.02	0.0219	77.61	17.89	-	-
Sm-25-1E_28	984	1.05	0.0218	84.67	17.22	-	-
Sm-25-1E_29	1008	1.17	0.0211	90.58	16.12	-	-
Sm-25-1E_30	1032	1.10	0.0224	99.57	17.58	-	-
Sm-25-1E_31	1056	1.02	0.0216	100.45	20.32	-	-
Sm-25-1E_32	1084	1.02	0.0217	108.42	22.67	-	-
Sm-25-1E_33	1152	1.05	0.0219	121.08	22.64	-	-
Sm-25-1E_34	1176	1.07	0.0217	107.77	22.08	-	-
Sm-25-1E_35	1203	1.12	0.0220	119.44	22.46	-	-
Sm-25-1E_36	1226	0.82	0.0218	123.86	23.67	-	-
Sm-25-1E_37	1277	0.84	0.0216	121.61	21.53	-	-
Sm-25-1E_38	1320	1.01	0.0216	125.43	25.46	-	-
Sm-25-1E_39	1344	0.98	0.0214	146.55	27.65	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-1E_40	1368	0.98	0.0218	129.89	29.17	-	-
Sm-25-1E_41	1392	0.93	0.0220	101.94	25.87	-	-
Sm-25-1E_42	1420	0.90	0.0220	98.43	21.77	-	-
Sm-25-1E_43	1488	0.89	0.0219	111.55	22.47	-	-
Sm-25-1E_44	1512	0.94	0.0210	86.53	19.05	-	-
Sm-25-1E_45	1536	0.91	0.0212	90.04	18.46	-	-
Sm-25-1E_46	1588	0.87	0.0213	145.02	25.91	-	-
Sm-25-1E_47	1656	0.93	0.0213	147.12	30.40	-	-
Sm-25-1E_48	1680	0.93	0.0219	170.50	26.06	-	-
Sm-25-1E_49	1704	0.93	0.0217	166.83	26.53	-	-
Sm-25-1E_50	1728	0.97	0.0219	95.68	32.59	-	-
Sm-25-1E_51	1756	0.86	0.0214	93.44	25.97	-	-
Sm-25-1E_52	1824	0.87	0.0195	80.59	28.89	-	-
Sm-25-1E_53	1848	0.91	0.0215	79.91	26.15	-	-
Sm-25-1E_54	1872	0.93	0.0206	61.99	24.47	-	-
Sm-25-1E_55	1896	1.00	0.0214	56.48	22.83	-	-
Sm-25-1E_56	1924	0.93	0.0216	40.89	17.79	-	-
Sm-25-1E_57	1992	0.98	0.0215	47.22	17.23	-	-
Sm-25-1E_58	2016	1.07	0.0215	42.11	15.37	-	-
Sm-25-1E_59	2040	1.07	0.0216	44.27	15.94	-	-
Sm-25-1E_60	2064	1.06	0.0216	36.55	14.52	-	-
Sm-25-1E_61	2092	0.98	0.0216	35.32	13.99	-	-
Sm-25-1E_62	2160	0.99	0.0214	34.03	12.35	-	-
Sm-25-1E_63	2184	1.05	0.0213	36.52	13.43	-	-
Sm-25-1E_64	2208	0.95	0.0215	33.94	12.71	-	-
Sm-25-1E_65	2232	1.01	0.0215	33.60	12.34	-	-
Sm-25-1E_66	2255	0.92	0.0214	33.60	11.87	-	-
Sm-25-1E_67	2328	0.97	0.0213	36.00	12.69	-	-
Sm-25-1E_68	2352	0.98	0.0215	34.03	12.26	5.70	-
Sm-25-1E_69	2377	0.93	0.0218	35.66	12.22	5.30	-
Sm-25-1E_70	2400	1.01	0.0216	33.26	12.01	5.30	-
Sm-25-1E_71	2428	0.92	0.0213	34.10	12.30	6.28	-
Sm-25-1E_72	2496	1.07	0.0206	34.87	12.93	5.65	-
Sm-25-1E_73	2521	1.02	0.0213	33.64	11.95	5.53	-
Sm-25-1E_74	2544	1.07	0.0213	33.26	11.92	5.24	-
Sm-25-1E_75	2568	1.05	0.0215	32.58	11.79	5.59	-
Sm-25-1E_76	2596	1.02	0.0216	30.49	10.89	4.90	-
Sm-25-1E_77	2664	1.04	0.0216	32.53	11.00	5.19	-
Sm-25-1E_78	2688	1.10	0.0213	32.48	5.97	-	-
Sm-25-1E_79	2712	1.03	0.0218	23.93	10.25	-	-
Sm-25-1E_80	2736	1.03	0.0216	28.74	9.46	-	-
Sm-25-1E_81	2764	1.12	0.0216	30.69	10.43	-	-
Sm-25-1E_82	2835	1.04	0.0211	33.28	11.26	-	-
Sm-25-1E_83	2856	1.10	0.0213	30.87	11.26	-	-

Sm_25_2E masa 0.0906 g		Temperatura 25 °C solución HCl 0.01 M + 0.01 M KNO3		pH inicial 2.23			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
Sm-25-2E_1	25	2.23	0.0129	265.12	36.15	-	-
Sm-25-2E_2	49	2.26	0.0253	194.63	18.99	-	-
Sm-25-2E_3	117	2.25	0.0211	257.77	72.40	-	-
Sm-25-2E_4	141	2.22	0.0211	242.74	73.05	-	-
Sm-25-2E_5	165	2.23	0.0210	189.55	52.10	-	-
Sm-25-2E_6	189	2.22	0.0210	157.43	41.05	-	-
Sm-25-2E_7	217	2.22	0.0209	145.32	37.63	-	-
Sm-25-2E_8	285	2.22	0.0208	141.32	33.63	-	-
Sm-25-2E_9	309	2.25	0.0209	135.64	28.20	-	-
Sm-25-2E_10	333	2.21	0.0209	116.99	27.19	-	-
Sm-25-2E_11	358	2.21	0.0209	112.70	24.39	-	-
Sm-25-2E_12	385	2.23	0.0209	104.41	23.80	-	-
Sm-25-2E_13	453	2.22	0.0205	112.41	22.40	-	-
Sm-25-2E_14	477	2.2	0.0207	94.17	20.82	-	-
Sm-25-2E_15	501	2.21	0.0207	95.20	20.01	-	-
Sm-25-2E_16	525	2.2	0.0207	90.11	17.66	-	-
Sm-25-2E_17	553	2.21	0.0207	84.28	16.52	-	-
Sm-25-2E_18	621	2.2	0.0206	88.22	16.55	-	-
Sm-25-2E_19	645	2.22	0.0207	100.06	18.31	-	-
Sm-25-2E_20	669	2.2	0.0203	138.72	18.80	-	-
Sm-25-2E_21	693	2.2	0.0208	92.90	13.89	-	-
Sm-25-2E_22	721	2.2	0.0207	102.05	21.55	-	-
Sm-25-2E_23	789	2.21	0.0206	105.29	24.92	-	-
Sm-25-2E_24	813	2.2	0.0208	95.95	19.49	-	-
Sm-25-2E_25	837	2.23	0.0207	92.71	20.18	2.92	1.00
Sm-25-2E_26	861	2.14	0.0208	93.13	17.63	-	-
Sm-25-2E_27	889	2.15	0.0207	77.61	17.89	-	-
Sm-25-2E_28	957	2.22	0.0205	84.67	17.22	-	-
Sm-25-2E_29	981	2.26	0.0206	90.58	16.12	-	-
Sm-25-2E_30	1005	2.21	0.0206	99.57	17.58	-	-
Sm-25-2E_31	1029	2.18	0.0206	100.45	20.32	-	-
Sm-25-2E_32	1057	2.22	0.0206	108.42	22.67	-	-
Sm-25-2E_33	1125	2.18	0.0203	121.08	22.64	-	-
Sm-25-2E_34	1149	2.2	0.0206	107.77	22.08	-	-
Sm-25-2E_35	1173	2.2	0.0207	119.44	22.46	-	-
Sm-25-2E_36	1197	2.19	0.0207	123.86	23.67	-	-
Sm-25-2E_37	1226	2.2	0.0206	121.61	21.53	-	-
Sm-25-2E_38	1294	2.21	0.0206	125.43	25.46	-	-
Sm-25-2E_39	1317	2.2	0.0208	146.55	27.65	-	-
Sm-25-2E_40	1345	2.21	0.0208	129.89	29.17	-	-
Sm-25-2E_41	1414	2.17	0.0202	101.94	25.87	-	-
Sm-25-2E_42	1462	2.18	0.0206	98.43	21.77	-	-
Sm-25-2E_43	1485	2.21	0.0207	111.55	22.47	-	-
Sm-25-2E_44	1509	2.2	0.0207	86.53	19.05	-	-
Sm-25-2E_45	1533	2.19	0.0207	90.04	18.46	2.46	0.94
Sm-25-2E_46	1561	2.2	0.0207	145.02	25.91	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-2E_47	1629	2.19	0.0206	147.12	30.40	-	-
Sm-25-2E_48	1653	2.23	0.0207	170.50	26.06	-	-
Sm-25-2E_49	1678	2.18	0.0208	166.83	26.53	-	-
Sm-25-2E_50	1701	2.15	0.0230	95.68	32.59	-	-
Sm-25-2E_51	1729	2.24	0.0208	93.44	25.97	-	-
Sm-25-2E_52	1798	2.2	0.0207	80.59	28.89	-	-
Sm-25-2E_53	1822	2.2	0.0208	79.91	26.15	-	-
Sm-25-2E_54	1846	2.23	0.0208	61.99	24.47	-	-
Sm-25-2E_55	1869	2.24	0.0207	56.48	22.83	3.07	0.98
Sm-25-2E_56	1897	2.22	0.0208	40.89	17.79	-	-
Sm-25-2E_57	1969	2.22	0.0206	47.22	17.23	5.48	1.33
Sm-25-2E_58	1990	2.23	0.0208	42.11	15.37	6.14	1.23
Sm-25-2E_59	2014	2.23	0.0207	44.27	15.94	6.02	1.21
Sm-25-2E_60	2038	2.2	0.0205	36.55	14.52	5.33	1.19
Sm-25-2E_61	2069	2.26	0.0207	35.32	13.99	4.06	1.16
Sm-25-2E_62	2134	2.21	0.0283	34.03	12.35	5.25	0.98

Sm-25-3E masa 0.0906 g		Temperatura 25 °C solución HCl 0.001 M + 0.01 M KNO3		pH inicial 3.32			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-3E_1	36	3.48	0.0132	43.23	2.80	-	-
Sm-25-3E_2	61	3.38	0.0194	54.55	2.26	-	-
Sm-25-3E_3	85	3.36	0.0247	40.44	2.41	-	-
Sm-25-3E_4	153	3.32	0.0208	26.31	2.89	-	-
Sm-25-3E_5	177	3.3	0.0208	20.42	3.09	-	-
Sm-25-3E_6	201	3.29	0.0208	20.35	3.18	-	-
Sm-25-3E_7	225	3.29	0.0208	18.67	3.51	-	-
Sm-25-3E_8	253	3.27	0.0209	19.95	3.33	-	-
Sm-25-3E_9	321	3.27	0.0206	17.20	3.76	-	-
Sm-25-3E_10	345	3.29	0.0207	14.28	3.99	-	-
Sm-25-3E_11	369	3.27	0.0208	14.57	3.99	-	-
Sm-25-3E_12	394	3.27	0.0208	15.51	3.93	-	-
Sm-25-3E_13	421	3.29	0.0207	15.85	4.18	-	-
Sm-25-3E_14	489	3.23	0.0204	13.43	4.37	-	-
Sm-25-3E_15	513	3.24	0.0205	12.23	4.53	-	-
Sm-25-3E_16	537	3.25	0.0205	12.89	4.41	-	-
Sm-25-3E_17	561	3.24	0.0205	11.23	4.40	-	-
Sm-25-3E_18	589	3.25	0.0206	11.61	4.36	-	-
Sm-25-3E_19	657	3.24	0.0205	12.14	4.46	-	-
Sm-25-3E_20	681	3.28	0.0206	10.73	4.48	-	-
Sm-25-3E_21	705	3.26	0.0206	10.56	4.62	-	-
Sm-25-3E_22	729	3.24	0.0206	10.78	4.65	-	-
Sm-25-3E_23	757	3.27	0.0205	11.36	4.60	-	-
Sm-25-3E_24	825	3.23	0.0205	10.88	4.61	-	-
Sm-25-3E_25	849	3.23	0.0206	9.16	4.73	-	-
Sm-25-3E_26	873	3.25	0.0205	9.82	4.64	-	-
Sm-25-3E_27	897	3.19	0.0206	9.37	4.51	-	-
Sm-25-3E_28	925	3.2	0.0205	10.05	4.43	-	-
Sm-25-3E_29	993	3.25	0.0204	10.32	4.60	-	-
Sm-25-3E_30	1017	3.28	0.0205	10.85	4.56	-	-
Sm-25-3E_31	1041	3.26	0.0206	9.57	4.35	-	-
Sm-25-3E_32	1065	3.22	0.0205	9.38	4.23	-	-
Sm-25-3E_33	1093	3.24	0.0205	9.58	4.19	-	-
Sm-25-3E_34	1161	3.22	0.0200	9.01	4.33	-	-
Sm-25-3E_35	1185	3.27	0.0204	7.98	4.24	-	-
Sm-25-3E_36	1209	3.25	0.0205	7.87	4.19	-	-
Sm-25-3E_37	1233	3.23	0.0205	8.61	4.10	-	-
Sm-25-3E_38	1262	3.27	0.0204	9.18	4.14	-	-
Sm-25-3E_39	1330	3.27	0.0203	8.80	4.11	-	-
Sm-25-3E_40	1353	3.25	0.0205	7.98	4.09	-	-
Sm-25-3E_41	1381	3.27	0.0205	8.22	3.97	-	-
Sm-25-3E_42	1450	3.23	0.0201	8.89	4.26	-	-
Sm-25-3E_43	1498	3.36	0.0203	7.13	4.10	-	-
Sm-25-3E_44	1521	3.25	0.0204	6.40	4.10	-	-
Sm-25-3E_45	1545	3.27	0.0204	6.77	3.94	-	-
Sm-25-3E_46	1569	3.24	0.0204	7.17	3.78	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-3E_47	1597	3.26	0.0205	8.16	3.81	0.85	0.14
Sm-25-3E_48	1665	3.23	0.0203	8.02	3.76	0.93	0.11
Sm-25-3E_49	1689	3.26	0.0204	7.02	3.73	0.93	0.11
Sm-25-3E_50	1714	3.25	0.0204	8.16	3.69	0.92	<L.D.
Sm-25-3E_51	1737	3.25	0.0207	7.85	3.68	1.79	<L.D.
Sm-25-3E_52	1765	3.28	0.0206	8.00	3.71	1.58	<L.D.
Sm-25-3E_53	1834	3.26	0.0205	7.58	3.55	1.05	<L.D.
Sm-25-3E_54	1858	3.29	0.0772	7.48	3.54	0.76	<L.D.
Sm-25-3E_55	1882	3.28	0.0205	7.29	3.49	-	-
Sm-25-3E_56	1905	3.28	0.0205	7.02	3.48	-	-
Sm-25-3E_57	1933	3.26	0.0205	6.66	3.59	-	-
Sm-25-3E_58	2005	3.28	0.0203	6.63	3.93	-	-
Sm-25-3E_59	2026	3.29	0.0204	5.99	3.68	-	-
Sm-25-3E_60	2050	3.25	0.0201	5.84	3.55	-	-
Sm-25-3E_61	2105	3.3	0.0118	5.45	3.62	-	-
Sm-25-3E_62	2170	3.27	0.0274	6.95	4.10	-	-

Sm_25_4b masa 0.0900 g		Temperatura 25 °C Solución 0.001 M AcOH + 0.01 M KNO ₃		pH inicial 3.97			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-4b_1	23	4.58	0.0217	88.4	29.89	-	-
Sm-25-4b_2	47	4.80	0.0216	89.8	33.82	-	-
Sm-25-4b_3	71	4.46	0.0215	77.9	18.62	-	-
Sm-25-4b_4	97	4.61	0.0215	58.1	11.73	-	-
Sm-25-4b_5	167	4.40	0.0212	49.5	9.92	-	-
Sm-25-4b_6	193	4.23	0.0214	57.4	11.01	-	-
Sm-25-4b_7	239	4.37	0.0212	44.3	11.47	-	-
Sm-25-4b_8	264	4.32	0.0211	37.7	13.79	-	-
Sm-25-4b_9	337	4.24	0.0210	49.1	18.50	-	-
Sm-25-4b_10	359	4.19	0.0210	36.4	15.87	-	-
Sm-25-4b_11	383	4.18	0.0209	22.6	5.10	-	-
Sm-25-4b_12	406	4.30	0.0210	19.1	3.31	-	-
Sm-25-4b_13	433	4.32	0.0210	19.6	4.31	-	-
Sm-25-4b_14	502	4.24	0.0210	18.6	5.29	-	-
Sm-25-4b_15	527	4.18	0.0208	15.7	3.09	-	-
Sm-25-4b_16	551	3.92	0.0210	15.2	5.87	-	-
Sm-25-4b_17	576	3.63	0.0211	8.3	0.00	-	-
Sm-25-4b_18	601	3.80	0.0211	6.5	0.00	-	-
Sm-25-4b_19	671	3.81	0.0207	4.7	0.00	1.16	0.78
Sm-25-4b_20	695	3.88	0.0210	3.9	0.00	-	-
Sm-25-4b_21	720	3.88	0.0213	4.2	10.17	0.64	1.15
Sm-25-4b_22	743	3.88	0.0211	4.1	7.85	-	-
Sm-25-4b_23	770	3.91	0.0213	4.0	5.83	0.56	1.30
Sm-25-4b_24	840	3.90	0.0210	4.0	3.94	-	-
Sm-25-4b_25	853	3.91	0.0397	3.8	3.11	0.66	1.54
Sm-25-4b_26	890	3.95	0.0145	3.9	2.68	-	-
Sm-25-4b_27	944	3.93	0.0210	3.9	2.37	0.66	1.39
Sm-25-4b_28	1008	3.98	0.0211	4.0	1.85	-	-
Sm-25-4b_29	1031	3.91	0.0210	4.1	1.49	0.71	1.35
Sm-25-4b_30	1054	3.92	0.0211	4.1	1.38	-	-
Sm-25-4b_31	1079	3.92	0.0210	4.2	1.26	-	-
Sm-25-4b_32	1105	3.94	0.0212	4.3	1.19	-	-
Sm-25-4b_33	1175	3.83	0.0209	4.3	1.04	-	-
Sm-25-4b_34	1200	3.93	0.0180	4.3	0.94	-	-
Sm-25-4b_35	1224	3.99	0.0207	4.9	1.07	-	-
Sm-25-4b_36	1248	3.97	0.0213	4.6	1.01	-	-
Sm-25-4b_37	1272	4.05	0.0210	4.6	0.99	-	-
Sm-25-4b_38	1343	3.95	0.0209	4.7	1.03	-	-
Sm-25-4b_39	1368	3.90	0.0211	4.3	1.00	-	-
Sm-25-4b_40	1392	3.91	0.0210	4.3	0.99	-	-
Sm-25-4b_41	1416	4.02	0.0211	4.2	0.93	-	-
Sm-25-4b_42	1447	3.95	0.0210	4.2	0.94	-	-
Sm-25-4b_43	1512	3.85	0.0205	4.3	1.02	-	-
Sm-25-4b_44	1534	3.97	0.0208	4.1	1.04	-	-
Sm-25-4b_45	1559	3.96	0.0209	4.2	0.00	-	-
Sm-25-4b_46	1583	3.94	0.0119	5.0	0.65	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-4b_47	1610	3.99	0.0208	4.1	1.00	-	-
Sm-25-4b_48	1679	4.00	0.0203	4.1	0.95	-	-
Sm-25-4b_49	1703	4.02	0.0207	3.9	0.96	-	-
Sm-25-4b_50	1726	3.99	0.0208	3.8	0.00	-	-
Sm-25-4b_51	1751	4.00	0.0207	3.6	0.96	-	-
Sm-25-4b_52	1778	3.99	0.0208	3.6	0.93	-	-
Sm-25-4b_53	1846	3.99	0.0205	3.7	0.98	-	-
Sm-25-4b_54	1870	3.99	0.0208	3.5	0.94	-	-
Sm-25-4b_55	1894	3.98	0.0207	3.4	0.98	-	-
Sm-25-4b_56	1919	4.03	0.0207	3.6	1.03	-	-
Sm-25-4b_57	1945	4.03	0.0207	3.4	0.89	-	-
Sm-25-4b_58	2014	4.03	0.0204	3.4	0.93	-	-
Sm-25-4b_59	2038	4.01	0.0206	3.4	0.86	-	-
Sm-25-4b_60	2062	4.04	0.0206	3.3	1.10	-	-
Sm-25-4b_61	2087	4.03	0.0206	3.2	0.75	-	-
Sm-25-4b_62	2113	4.05	0.0206	3.2	0.82	-	-
Sm-25-4b_63	2182	3.99	0.0161	3.5	1.00	-	-
Sm-25-4b_64	2206	4.03	0.0208	3.1	0.83	-	-
Sm-25-4b_65	2221	4.04	0.0339	2.8	0.82	-	-
Sm-25-4b_66	2254	4.07	0.0207	2.8	0.78	1.03	1.29
Sm-25-4b_67	2270	4.06	0.0363	2.7	0.86	-	-
Sm-25-4b_68	2350	4.09	0.0174	2.8	0.97	1.84	1.45
Sm-25-4b_69	2375	4.12	0.0206	2.9	1.25	-	-
Sm-25-4b_70	2399	4.12	0.0207	2.9	1.16	3.16	1.61
Sm-25-4b_71	2422	4.06	0.0205	2.6	0.81	-	-
Sm-25-4b_72	2438	4.07	0.0364	2.6	0.74	0.60	1.11
Sm-25-4b_73	2518	4.09	0.0175	2.5	0.77	-	-
Sm-25-4b_74	2542	4.08	0.0206	2.4	0.77	0.66	1.28
Sm-25-4b_75	2566	4.06	0.0203	2.5	0.74	-	-
Sm-25-4b_76	2591	4.13	0.0205	2.5	0.71	0.98	1.24
Sm-25-4b_77	2606	4.15	0.0363	2.4	0.69	0.89	1.26
Sm-25-4b_78	2687	4.14	0.0174	2.3	0.68	0.89	1.22
Sm-25-4b_79	2710	4.14	0.0202	2.2	0.69	-	-

Sm_25_4E masa 0.0909 g		Temperatura 25 °C Solución 0.001 M AcOH + 0.01 M KNO ₃		pH inicial 4.00			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_4E_1	69	4.51	0.0230	33.8	0.41	-	-
Sm_25_4E_2	93	4.07	0.0245	23.8	0.71	-	-
Sm_25_4E_3	117	4.16	0.0245	17.9	0.67	-	-
Sm_25_4E_4	142	4.11	0.0244	16.5	1.14	-	-
Sm_25_4E_5	168	4.04	0.0243	14.2	0.64	-	-
Sm_25_4E_6	239	3.89	0.0242	23.3	-	-	-
Sm_25_4E_7	261	4.08	0.0242	10.1	0.81	-	-
Sm_25_4E_8	285	4.06	0.0242	8.7	1.27	-	-
Sm_25_4E_9	309	4.02	0.0243	9.4	0.81	-	-
Sm_25_4E_10	337	4.06	0.0241	9.2	0.61	-	-
Sm_25_4E_11	405	4.04	0.0241	6.6	0.89	-	-
Sm_25_4E_12	429	4.07	0.0238	6.0	0.69	-	-
Sm_25_4E_13	454	4.10	0.0244	5.9	0.76	-	-
Sm_25_4E_14	478	4.09	0.0241	6.0	0.68	-	-
Sm_25_4E_15	504	4.08	0.0241	6.4	0.97	-	-
Sm_25_4E_16	598	4.08	0.0240	5.6	-	-	-
Sm_25_4E_17	621	4.10	0.0241	5.5	1.31	-	-
Sm_25_4E_18	645	4.10	0.0240	6.0	0.82	-	-
Sm_25_4E_19	673	4.10	0.0240	5.5	0.75	-	-
Sm_25_4E_20	741	4.09	0.0240	4.7	0.96	-	-
Sm_25_4E_21	766	4.09	0.0240	4.8	0.80	-	-
Sm_25_4E_22	789	4.06	0.0241	5.1	0.93	-	-
Sm_25_4E_23	814	4.11	0.0240	4.8	0.89	-	-
Sm_25_4E_24	841	4.05	0.0239	4.9	1.02	-	-
Sm_25_4E_25	909	4.07	0.0243	4.2	0.96	-	-
Sm_25_4E_26	933	4.10	0.0240	4.6	0.86	-	-
Sm_25_4E_27	958	4.04	0.0239	3.7	0.83	-	-
Sm_25_4E_28	981	4.04	0.0241	4.4	0.90	-	-
Sm_25_4E_29	1009	4.08	0.0239	3.8	0.87	-	-
Sm_25_4E_30	1077	4.04	0.0239	4.0	0.89	-	-
Sm_25_4E_31	1101	4.05	0.0239	3.6	1.05	-	-
Sm_25_4E_32	1125	4.08	0.0238	4.1	1.05	-	-
Sm_25_4E_33	1149	4.09	0.0239	3.7	1.10	-	-
Sm_25_4E_34	1177	4.08	0.0239	3.8	0.92	-	-
Sm_25_4E_35	1245	4.06	0.0238	4.0	0.89	-	-
Sm_25_4E_36	1269	4.08	0.0238	3.2	1.01	-	-
Sm_25_4E_37	1293	4.12	0.0238	3.1	0.94	-	-
Sm_25_4E_38	1317	4.09	0.0237	3.6	0.90	-	-
Sm_25_4E_39	1345	4.12	0.0237	3.6	0.98	-	-
Sm_25_4E_40	1413	4.02	0.0237	3.1	0.89	-	-
Sm_25_4E_41	1437	4.06	0.0237	3.1	0.88	-	-
Sm_25_4E_42	1461	4.05	0.0237	2.5	0.91	-	-
Sm_25_4E_43	1485	4.03	0.0238	3.5	0.86	-	-
Sm_25_4E_44	1514	4.12	0.0238	3.0	0.93	-	-
Sm_25_4E_45	1581	4.09	0.0237	2.8	0.92	-	-
Sm_25_4E_46	1605	4.11	0.0238	3.2	1.09	2.89	0.44

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	1.56Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_4E_47	1629	4.07	0.0237	3.2	1.18	2.20	0.43
Sm_25_4E_48	1653	4.08	0.0238	2.9	1.07	2.54	0.35
Sm_25_4E_49	1681	4.08	0.0237	3.4	1.01	2.13	0.59
Sm_25_4E_50	1749	4.06	0.0236	2.9	1.01	2.26	0.51
Sm_25_4E_51	1773	4.08	0.0236	2.9	0.76	1.98	0.29
Sm_25_4E_52	1797	4.08	0.0237	2.9	0.88	1.86	0.27
Sm_25_4E_53	1821	4.10	0.0236	2.6	0.77	1.72	0.34
Sm_25_4E_54	1849	4.06	0.0237	3.1	0.83	1.81	0.41
Sm_25_4E_55	1941	4.04	0.0236	3.0	0.95	2.05	0.35
Sm_25_4E_56	1965	4.09	0.0237	2.7	0.81	1.80	0.24
Sm_25_4E_57	1989	4.06	0.0236	3.1	0.83	2.29	0.39
Sm_25_4E_58	2017	4.12	0.0236	2.6	0.95	-	-
Sm_25_4E_59	2085	4.07	0.0236	2.7	0.75	-	-
Sm_25_4E_60	2109	4.11	0.0237	3.3	0.94	-	-
Sm_25_4E_61	2134	4.06	0.0237	2.9	0.86	-	-
Sm_25_4E_62	2157	4.07	0.0237	2.5	0.77	-	-
Sm_25_4E_63	2185	4.05	0.0237	2.4	0.78	-	-
Sm_25_4E_64	2253	4.11	0.0237	2.4	0.86	-	-
Sm_25_4E_65	2281	4.02	0.0236	1.9	0.79	-	-
Sm_25_4E_66	2352	4.09	0.0234	2.1	0.75	-	-
Sm_25_4E_67	2422	4.12	0.0234	2.5	0.78	-	-
Sm_25_4E_68	2449	4.10	0.0232	2.1	0.70	-	-
Sm_25_4E_69	2522	4.10	0.0233	1.9	0.69	-	-
Sm_25_4E_70	2593	4.09	0.0230	2.1	0.71	-	-
Sm_25_4E_71	2637	4.15	0.0228	1.9	0.70	-	-

SmNa_25_4E masa 0.0908 g		Temperatura 25 °C Solución 0.01 M AcOH + 0.01 M NaNO ₃		pH inicial 3.99			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
SmNa_25_4E_1	16	4.72	0.0455	26.1	1.16	-	-
SmNa_25_4E_2	39	4.60	0.0366	37.5	0.78	-	-
SmNa_25_4E_3	65	4.54	0.0284	26.4	0.69	-	-
SmNa_25_4E_4	135	4.50	0.0291	14.6	0.60	-	-
SmNa_25_4E_5	160	4.27	0.0220	11.0	0.79	-	-
SmNa_25_4E_6	184	4.27	0.0217	13.0	0.97	-	-
SmNa_25_4E_7	208	4.27	0.0217	11.2	1.38	-	-
SmNa_25_4E_8	236	4.29	0.0217	12.5	1.19	-	-
SmNa_25_4E_9	304	4.40	0.0266	9.2	0.70	-	-
SmNa_25_4E_10	327	4.26	0.0219	7.0	1.10	-	-
SmNa_25_4E_11	352	4.25	0.0222	8.0	1.09	-	-
SmNa_25_4E_12	379	4.23	0.0185	7.1	1.11	-	-
SmNa_25_4E_13	403	4.25	0.0260	7.3	1.00	-	-
SmNa_25_4E_14	471	4.27	0.0219	6.2	1.50	-	-
SmNa_25_4E_15	495	4.31	0.0220	5.9	1.42	-	-
SmNa_25_4E_16	519	4.27	0.0221	5.5	0.85	-	-
SmNa_25_4E_17	543	4.33	0.0220	5.2	1.25	-	-
SmNa_25_4E_18	571	4.42	0.0220	5.1	1.10	-	-
SmNa_25_4E_19	639	4.53	0.0219	4.2	1.04	-	-
SmNa_25_4E_20	663	4.46	0.0220	4.4	0.86	-	-
SmNa_25_4E_21	687	4.42	0.0220	3.6	0.84	-	-
SmNa_25_4E_22	712	4.36	0.0220	3.3	0.78	-	-
SmNa_25_4E_23	739	4.39	0.0220	4.6	1.08	-	-
SmNa_25_4E_24	807	4.36	0.0218	4.0	1.13	-	-
SmNa_25_4E_25	831	4.30	0.0219	4.0	1.02	-	-
SmNa_25_4E_26	855	4.30	0.0219	3.5	1.05	-	-
SmNa_25_4E_27	879	4.32	0.0219	3.7	0.65	-	-
SmNa_25_4E_28	907	4.36	0.0219	3.6	0.97	-	-
SmNa_25_4E_29	975	4.40	0.0219	4.2	-	-	-
SmNa_25_4E_30	999	4.42	0.0219	4.0	0.92	-	-
SmNa_25_4E_31	1023	4.39	0.0219	4.0	1.10	-	-
SmNa_25_4E_32	1047	4.38	0.0219	4.3	1.13	-	-
SmNa_25_4E_33	1075	4.39	0.0219	3.8	1.04	-	-
SmNa_25_4E_34	1143	4.36	0.0218	3.9	0.74	-	-
SmNa_25_4E_35	1167	4.32	0.0219	3.5	1.12	-	-
SmNa_25_4E_36	1191	4.29	0.0218	3.3	1.04	-	-
SmNa_25_4E_37	1215	4.25	0.0206	3.2	1.08	-	-
SmNa_25_4E_38	1243	4.27	0.0218	3.5	0.76	-	-
SmNa_25_4E_39	1311	4.29	0.0216	3.3	1.48	-	-
SmNa_25_4E_40	1335	4.32	0.0217	3.0	1.26	-	-
SmNa_25_4E_41	1359	4.26	0.0218	2.9	1.24	-	-
SmNa_25_4E_42	1383	4.23	0.0217	2.6	1.27	-	-
SmNa_25_4E_43	1411	4.22	0.0218	3.1	1.31	-	-
SmNa_25_4E_44	1479	4.24	0.0213	2.7	1.20	-	-
SmNa_25_4E_45	1503	4.26	0.0217	2.5	1.05	-	-
SmNa_25_4E_46	1527	4.26	0.0217	2.6	1.12	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
SmNa_25_4E_47	1551	4.26	0.0217	2.4	0.93	-	-
SmNa_25_4E_48	1580	4.28	0.0218	3.4	0.97	-	-
SmNa_25_4E_49	1648	4.31	0.0215	2.7	1.06	-	-
SmNa_25_4E_50	1671	4.31	0.0216	2.6	1.35	-	-
SmNa_25_4E_51	1699	4.27	0.0217	2.4	0.89	0.28	-
SmNa_25_4E_52	1768	4.34	0.0216	2.4	0.84	0.30	-
SmNa_25_4E_53	1816	4.30	0.0215	1.9	0.99	0.42	-
SmNa_25_4E_54	1839	4.31	0.0216	2.0	0.92	0.20	-
SmNa_25_4E_55	1863	4.31	0.0216	2.9	0.93	0.18	-
SmNa_25_4E_56	1887	4.32	0.0216	2.6	0.87	0.22	-
SmNa_25_4E_57	1915	4.38	0.0217	2.5	0.94	0.20	-
SmNa_25_4E_58	1983	4.37	0.0215	2.2	0.92	0.26	-
SmNa_25_4E_59	2007	4.31	0.0217	2.2	0.96	0.35	-
SmNa_25_4E_60	2032	4.33	0.0216	2.1	1.05	0.30	-
SmNa_25_4E_61	2055	4.37	0.0218	2.8	1.16	1.71	-
SmNa_25_4E_62	2083	4.41	0.0216	2.6	1.19	1.02	-
SmNa_25_4E_63	2152	4.39	0.0216	2.3	0.95	0.73	-
SmNa_25_4E_64	2176	4.34	0.0216	2.2	1.10	0.26	-
SmNa_25_4E_65	2200	4.35	0.0217	2.4	1.32	-	-
SmNa_25_4E_66	2223	4.36	0.0216	2.3	1.19	-	-

Sm_25_5b masa 0.0903 g		Temperatura 25 °C solución 0.0004 M AcOH + 0.002 M KAcOH.1M + 0.05 M KNO3		pH inicial 5.15			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (mM)	Al (mM)	Mg (mM)	Fe (mM)
Sm_25_5b_1	23	5.33	0.0204	14.01	20.52	-	-
Sm_25_5b_2	91	5.41	0.0203	15.19	0.98	-	-
Sm_25_5b_3	115	5.47	0.0202	19.42	0.38	-	-
Sm_25_5b_4	139	5.51	0.0200	35.58	1.00	-	-
Sm_25_5b_5	163	5.40	0.0206	69.46	0.66	-	-
Sm_25_5b_6	190	5.38	0.0201	10.93	0.87	-	-
Sm_25_5b_7	259	5.36	0.0202	8.88	1.06	-	-
Sm_25_5b_8	283	5.37	0.0201	7.90	2.75	-	-
Sm_25_5b_9	307	5.40	0.0202	6.56	1.59	-	-
Sm_25_5b_10	331	5.42	0.0200	6.53	2.48	-	-
Sm_25_5b_11	358	5.71	0.0201	6.11	2.53	-	-
Sm_25_5b_12	427	5.52	0.0200	5.38	1.59	-	-
Sm_25_5b_13	451	5.45	0.0201	5.04	1.91	-	-
Sm_25_5b_14	475	5.49	0.0201	4.94	2.17	-	-
Sm_25_5b_15	499	5.57	0.0204	5.08	1.91	-	-
Sm_25_5b_16	523	5.48	0.0201	4.92	1.20	-	-
Sm_25_5b_17	596	5.78	0.0200	4.74	1.07	-	-
Sm_25_5b_18	619	5.65	0.0201	4.08	1.34	-	-
Sm_25_5b_19	643	5.63	0.0199	3.81	1.50	-	-
Sm_25_5b_20	671	5.83	0.0201	3.64	1.28	-	-
Sm_25_5b_21	763	5.52	0.0192	3.68	0.92	-	-
Sm_25_5b_22	787	5.47	0.0198	3.74	0.98	-	-
Sm_25_5b_23	811	5.52	0.0202	3.46	0.95	-	-
Sm_25_5b_24	835	5.52	0.0202	3.27	0.96	-	-
Sm_25_5b_25	862	5.49	0.0200	2.75	0.95	-	-
Sm_25_5b_26	931	5.49	0.0202	2.68	0.65	-	-
Sm_25_5b_27	955	5.64	0.0201	2.75	0.59	-	-
Sm_25_5b_28	982	5.61	0.0201	2.56	0.71	-	-
Sm_25_5b_29	1031	5.92	0.0200	2.43	0.37	-	-
Sm_25_5b_30	1099	5.62	0.0204	2.20	0.59	-	-
Sm_25_5b_31	1123	5.67	0.0200	2.29	0.60	-	-
Sm_25_5b_32	1147	5.68	0.0199	2.19	0.52	-	-
Sm_25_5b_33	1199	5.79	0.0200	2.03	0.57	-	-
Sm_25_5b_34	1269	5.78	0.0200	1.88	0.45	-	-
Sm_25_5b_35	1291	5.91	0.0200	1.79	0.55	-	-
Sm_25_5b_36	1315	5.80	0.0199	1.79	0.53	-	-
Sm_25_5b_37	1339	5.73	0.0183	1.99	0.00	-	-
Sm_25_5b_38	1370	5.60	0.0200	1.86	0.66	-	-
Sm_25_5b_39	1435	5.74	0.0199	1.60	0.71	-	-
Sm_25_5b_40	1459	5.60	0.0197	1.69	0.73	-	-
Sm_25_5b_41	1483	5.55	0.0200	1.69	0.58	-	-
Sm_25_5b_42	1507	5.74	0.0199	2.17	0.76	-	-
Sm_25_5b_43	1534	5.93	0.0200	1.71	0.64	-	-
Sm_25_5b_44	1603	5.89	0.0200	1.58	0.50	0.58	0.02
Sm_25_5b_45	1627	5.60	0.0199	1.45	0.54	-	-
Sm_25_5b_46	1651	6.06	0.0200	1.49	0.54	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_5b_48	1707	5.98	0.0200	1.77	0.42	0.46	0.14
Sm_25_5b_49	1771	6.43	0.0199	1.56	0.48	-	-
Sm_50_5b_50	1796	6.04	0.0200	1.42	0.39	0.51	0.15
Sm_50_5b_51	1819	5.95	0.0201	1.48	0.40	-	-
Sm_50_5b_52	1843	6.54	0.0196	1.51	0.43	0.69	0.19
Sm_50_5b_53	1871	6.44	0.0198	1.49	0.42	-	-
Sm_50_5b_54	1939	6.60	0.0196	1.35	0.39	0.55	0.16
Sm_50_5b_55	1963	6.26	0.0198	1.34	0.40	-	-
Sm_50_5b_56	1992	6.43	0.0196	1.33	0.28	-	-
Sm_50_5b_57	2039	6.11	0.0196	1.35	0.20	0.43	0.10
Sm_50_5b_58	2107	6.07	0.0198	1.54	0.44	-	-
Sm_50_5b_59	2131	6.14	0.0197	1.41	0.25	-	-
Sm_50_5b_60	2156	6.22	0.0198	1.49	0.21	-	-
Sm_50_5b_61	2179	6.22	0.0209	2.04	0.95	-	-
Sm_50_5b_62	2208	6.28	0.0210	1.76	1.03	0.60	0.15

Sm_25_5c masa 0.0908 g		Temperatura 25 °C solución 0.0004 M AcOH + 0.002 M KAcOH 0.1M + 0.05 M KNO3		pH inicial 5.00			
Serie	Duración (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
Sm-25-5c_1	70	5.36	0.0200	37.29	0.28	-	-
Sm-25-5c_2	69	5.25	0.0201	22.98	0.28	-	-
Sm-25-5c_3	93	5.24	0.0200	16.94	0.20	-	-
Sm-25-5c_4	118	5.35	0.0201	13.82	0.18	-	-
Sm-25-5c_5	145	5.37	0.0199	11.87	0.11	-	-
Sm-25-5c_6	214	5.33	0.0199	9.77	0.21	-	-
Sm-25-5c_7	237	5.31	0.0203	8.30	0.26	-	-
Sm-25-5c_8	262	5.33	0.0202	9.45	0.38	-	-
Sm-25-5c_9	286	5.33	0.0202	7.27	0.46	-	-
Sm-25-5c_10	313	5.35	0.0125	7.14	0.52	-	-
Sm-25-5c_11	382	5.37	0.0198	7.00	0.53	-	-
Sm-25-5c_12	406	5.33	0.0203	5.49	0.52	-	-
Sm-25-5c_13	430	5.39	0.0202	5.15	0.44	-	-
Sm-25-5c_14	454	5.35	0.0203	4.97	0.48	-	-
Sm-25-5c_15	482	5.41	0.0202	4.73	0.52	-	-
Sm-25-5c_16	550	5.40	0.0201	4.42	0.47	-	-
Sm-25-5c_17	574	5.35	0.0203	4.07	0.46	-	-
Sm-25-5c_18	597	5.37	0.0202	3.89	0.46	-	-
Sm-25-5c_19	621	5.46	0.0203	3.77	0.47	0.99	0.78
Sm-25-5c_20	649	5.33	0.0203	3.74	0.55	-	-
Sm-25-5c_21	718	5.42	0.0202	3.47	0.54	0.47	1.15
Sm-25-5c_22	741	5.36	0.0202	3.26	0.65	-	-
Sm-25-5c_23	765	5.41	0.0202	3.16	0.53	0.39	1.30
Sm-25-5c_24	790	5.50	0.0204	2.96	0.51	-	-
Sm-25-5c_25	817	5.47	0.0203	2.96	0.64	0.49	1.39
Sm-25-5c_26	885	5.46	0.0201	2.80	0.46	0.49	1.35
Sm-25-5c_27	910	5.46	0.0203	2.73	0.52	-	-
Sm-25-5c_28	933	5.43	0.0204	2.61	0.51	-	-
Sm-25-5c_29	957	5.38	0.0203	2.52	0.52	-	-
Sm-25-5c_30	985	5.41	0.0203	2.50	0.51	-	-
Sm-25-5c_31	1055	5.54	0.0202	2.43	0.57	-	-
Sm-25-5c_32	1077	5.41	0.0203	2.36	0.55	-	-
Sm-25-5c_33	1101	5.46	0.0202	2.26	0.53	-	-
Sm-25-5c_34	1125	5.49	0.0203	2.21	0.53	-	-
Sm-25-5c_35	1153	5.49	0.0200	2.19	0.56	-	-
Sm-25-5c_36	1221	5.49	0.0201	2.14	0.47	-	-
Sm-25-5c_37	1245	5.52	0.0202	1.95	0.42	-	-
Sm-25-5c_38	1269	5.46	0.0202	1.77	0.47	-	-
Sm-25-5c_39	1294	5.52	0.0203	1.93	0.40	-	-
Sm-25-5c_40	1321	5.53	0.0201	1.69	0.38	-	-
Sm-25-5c_41	1389	5.60	0.0201	-	0.47	-	-
Sm-25-5c_42	1414	5.58	0.0202	-	0.35	-	-
Sm-25-5c_43	1437	5.68	0.0202	-	0.33	-	-
Sm-25-5c_44	1461	5.69	0.0200	1.53	0.36	0.54	1.29
Sm-25-5c_45	1489	5.60	0.0201	2.18	0.35	-	-
Sm-25-5c_46	1557	5.70	0.0203	1.99	0.30	0.43	1.28
Sm-25-5c_47	1581	5.71	0.0202	1.53	0.32	-	-
Sm-25-5c_48	1605	5.70	0.0197	-	0.37	0.49	1.24
Sm-25-5c_49	1639	5.68	0.0203	-	0.34	-	-
Sm_25_5c_50	1725	5.76	0.0200	-	0.41	0.81	1.26

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_5c_51	1749	5.71	0.0201	1.64	0.33	0.72	1.22
Sm-25-5c_52	1773	5.70	0.0198	1.77	0.30	0.72	1.25
Sm-25-5c_53	1797	5.73	0.0199	1.29	0.33	0.72	1.25
Sm-25-5c_54	1826	5.74	0.0200	1.31	0.30	-	-
Sm-25-5c_55	1894	5.80	0.0197	1.37	0.26	-	-
Sm-25-5c_56	1917	5.60	0.0200	0.91	0.34	-	-
Sm-25-5c_57	1941	5.78	0.0201	1.47	0.31	-	-
Sm-25-5c_58	1965	5.76	0.0204	0.83	0.35	-	-
Sm-25-5c_59	1993	5.82	0.0199	1.04	0.28	-	-
Sm-25-5c_60	2062	5.92	0.0200	2.42	0.37	-	-
Sm-25-5c_61	2085	5.90	0.0201	1.15	0.28	-	-
Sm-25-5c_62	2109	5.83	0.0199	1.02	0.38	-	-
Sm-25-5c_63	2134	5.77	0.0199	1.10	0.35	-	-
Sm-25-5c_64	2161	5.85	0.0197	1.72	0.29	-	-
Sm-25-5c_65	2229	5.92	0.0199	0.45	0.23	-	-
Sm-25-5c_66	2254	5.90	0.0183	0.58	0.28	-	-
Sm-25-5c_67	2277	5.96	0.0198	0.72	0.30	-	-
Sm-25-5c_68	2302	5.98	0.0199	-	0.22	-	-
Sm-25-5c_69	2329	6.00	0.0199	-	0.19	-	-
Sm-25-5c_70	2398	6.08	0.0199	-	0.21	-	-
Sm-25-5c_71	2421	6.04	0.0198	-	0.24	-	-
Sm-25-5c_72	2445	6.06	0.0199	-	0.18	-	-
Sm-25-5c_73	2469	6.12	0.0227	-	0.17	-	-

Sm_25_9b masa 0.0902 g		Temperatura 25 °C		pH inicial 9.24			
		Solución 0.0015 M KHCO ₃ + 0.0004 M K ₂ CO ₃ + 0.05 M KNO ₃					
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_9b_1	23	8.20	0.0212	40.0	6.38	-	-
Sm_25_9b_2	91	8.50	0.0207	37.4	1.73	-	-
Sm_25_9b_3	115	8.36	0.0206	25.9	1.41	-	-
Sm_25_9b_4	139	8.48	0.0207	21.9	1.47	-	-
Sm_25_9b_5	163	8.42	0.0206	19.4	1.39	-	-
Sm_25_9b_6	190	8.36	0.0204	17.1	0.94	-	-
Sm_25_9b_7	259	8.45	0.0204	15.0	0.82	-	-
Sm_25_9b_8	283	8.37	0.0205	13.3	0.75	-	-
Sm_25_9b_9	307	8.41	0.0205	13.1	0.73	-	-
Sm_25_9b_10	331	8.31	0.0205	13.2	0.67	-	-
Sm_25_9b_11	358	8.41	0.0206	12.7	0.75	-	-
Sm_25_9b_12	427	8.37	0.0204	11.6	0.80	-	-
Sm_25_9b_13	451	8.33	0.0205	11.2	0.74	-	-
Sm_25_9b_14	475	8.37	0.0204	11.2	1.02	-	-
Sm_25_9b_15	499	8.44	0.0207	11.3	0.74	-	-
Sm_25_9b_16	523	8.32	0.0204	11.2	0.74	-	-
Sm_25_9b_17	596	8.48	0.0202	10.9	0.85	-	-
Sm_25_9b_18	619	8.45	0.0204	11.2	0.85	-	-
Sm_25_9b_19	643	8.41	0.0203	11.3	0.77	-	-
Sm_25_9b_20	671	8.40	0.0203	11.5	0.70	-	-
Sm_25_9b_21	763	8.74	0.0194	8.7	1.61	-	-
Sm_25_9b_22	787	8.82	0.0201	7.2	1.89	-	-
Sm_25_9b_23	811	8.72	0.0204	6.5	1.70	-	-
Sm_25_9b_24	835	8.78	0.0204	6.5	1.70	-	-
Sm_25_9b_25	862	8.78	0.0202	4.8	0.94	-	-
Sm_25_9b_26	931	8.79	0.0204	5.1	1.36	-	-
Sm_25_9b_27	955	8.73	0.0203	5.2	1.24	-	-
Sm_25_9b_28	982	8.63	0.0203	5.0	1.31	-	-
Sm_25_9b_29	1031	8.84	0.0202	4.7	1.14	-	-
Sm_25_9b_30	1099	8.84	0.0205	4.4	1.11	-	-
Sm_25_9b_31	1123	8.64	0.0203	4.0	1.14	-	-
Sm_25_9b_32	1147	8.70	0.0202	3.8	0.98	-	-
Sm_25_9b_33	1199	8.84	0.0201	3.5	0.92	-	-
Sm_25_9b_34	1269	8.74	0.0201	3.6	0.00	-	-
Sm_25_9b_35	1291	8.65	0.0202	3.5	0.58	-	-
Sm_25_9b_36	1315	8.78	0.0201	3.5	0.86	-	-
Sm_25_9b_37	1339	8.79	0.0184	3.4	0.57	-	-
Sm_25_9b_38	1370	8.75	0.0202	3.4	0.90	-	-
Sm_25_9b_39	1435	8.73	0.0203	3.1	0.86	-	-
Sm_25_9b_40	1459	8.71	0.0200	3.0	0.87	-	-
Sm_25_9b_41	1483	8.69	0.0202	2.9	0.86	-	-
Sm_25_9b_42	1507	8.64	0.0201	2.8	0.79	-	-
Sm_25_9b_43	1534	8.69	0.0202	2.9	1.01	-	-
Sm_25_9b_44	1603	8.79	0.0202	2.8	0.73	0.69	0.12
Sm_25_9b_45	1627	8.70	0.0202	2.7	0.70	-	-
Sm_25_9b_46	1651	8.62	0.0202	2.8	0.58	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_9b_47	1675	8.66	0.0202	2.9	0.43	-	-
Sm_25_9b_48	1707	8.73	0.0202	2.9	0.69	0.47	0.17
Sm_25_9b_49	1771	8.76	0.0201	2.9	0.73	-	-
Sm_25_9b_50	1796	8.95	0.0201	2.6	0.60	-	-
Sm_25_9b_51	1819	8.74	0.0203	2.7	0.42	-	-
Sm_25_9b_52	1843	8.74	0.0199	2.7	0.68	-	-
Sm_25_9b_53	1871	8.68	0.0201	2.6	0.71	-	-
Sm_25_9b_54	1939	8.78	0.0200	2.5	0.00	-	-
Sm_25_9b_55	1963	8.68	0.0201	2.8	0.75	0.46	0.12
Sm_25_9b_56	1992	8.66	0.0200	2.4	0.67	-	-
Sm_25_9b_57	2039	8.75	0.0201	2.4	0.63	-	-
Sm_25_9b_58	2107	8.66	0.0201	2.5	1.63	-	-
Sm_25_9b_59	2131	9.50	0.0200	3.1	1.53	-	-

Sm_25_10 masa 0.0901 g		Temperatura 25 °C		pH inicial 10.15			
		Solución 0.0005 M KHCO ₃ + 0.0015 M K ₂ CO ₃ + 0.01 M KNO ₃					
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_10_1	23	8.09	0.0210	48.34	6.39	-	-
Sm_25_10_2	91	9.00	0.0211	53.21	5.91	-	-
Sm_25_10_3	115	9.30	0.0208	27.01	6.69	-	-
Sm_25_10_4	139	9.34	0.0210	20.24	6.96	-	-
Sm_25_10_5	163	9.42	0.0208	16.90	5.59	-	-
Sm_25_10_6	190	9.26	0.0207	13.81	5.10	-	-
Sm_25_10_7	259	9.21	0.0208	10.07	1.77	-	-
Sm_25_10_8	283	9.21	0.0207	6.98	2.61	-	-
Sm_25_10_9	307	9.32	0.0209	6.29	2.09	-	-
Sm_25_10_10	331	9.43	0.0208	6.00	1.77	-	-
Sm_25_10_11	358	9.41	0.0208	5.82	1.38	-	-
Sm_25_10_12	427	9.45	0.0207	4.93	-	-	-
Sm_25_10_13	451	9.55	0.0207	4.28	1.02	-	-
Sm_25_10_14	475	9.51	0.0207	4.22	0.92	-	-
Sm_25_10_15	499	9.63	0.0210	4.16	0.90	-	-
Sm_25_10_16	523	9.59	0.0206	4.11	1.15	-	-
Sm_25_10_17	596	9.50	0.0205	3.83	1.31	-	-
Sm_25_10_18	619	9.63	0.0207	3.35	1.19	-	-
Sm_25_10_19	643	9.63	0.0206	3.24	2.06	-	-
Sm_25_10_20	671	9.68	0.0204	3.44	-	-	-
Sm_25_10_21	763	9.44	0.0198	3.48	-	-	-
Sm_25_10_22	787	9.51	0.0203	4.44	2.09	-	-
Sm_25_10_23	811	9.50	0.0208	4.52	-	-	-
Sm_25_10_24	835	9.50	0.0207	4.23	-	-	-
Sm_25_10_25	862	9.51	0.0205	3.20	1.20	-	-
Sm_25_10_26	931	9.50	0.0208	3.59	1.69	-	-
Sm_25_10_27	955	9.48	0.0207	3.60	1.64	-	-
Sm_25_10_28	982	9.43	0.0207	3.75	1.25	-	-
Sm_25_10_29	1030	9.47	0.0213	3.25	1.40	-	-
Sm_25_10_30	1099	9.41	0.0207	2.88	1.24	0.70	0.53
Sm_25_10_31	1123	9.38	0.0209	2.70	1.14	-	-
Sm_25_10_32	1147	9.37	0.0208	2.55	1.09	-	-
Sm_25_10_33	1199	9.41	0.0208	2.95	1.19	0.80	0.47
Sm_25_10_34	1269	9.40	0.0208	2.51	1.08	-	-
Sm_25_10_35	1291	9.39	0.0209	2.30	1.08	-	-
Sm_25_10_36	1315	9.46	0.0209	2.43	1.08	0.59	0.43
Sm_25_10_37	1339	9.51	0.0191	2.76	1.18	-	-
Sm_25_10_38	1370	9.59	0.0207	2.80	1.12	-	-
Sm_25_10_39	1435	9.50	0.0207	2.78	1.21	0.76	0.50
Sm_25_10_40	1459	9.52	0.0199	2.62	1.24	-	-
Sm_25_10_41	1483	9.56	0.0204	2.63	1.13	-	-
Sm_25_10_42	1507	9.40	0.0206	2.43	0.85	-	-
Sm_25_10_43	1534	9.49	0.0207	2.66	0.84	1.40	0.53
Sm_25_10_44	1603	9.56	0.0207	3.11	1.09	1.03	0.53
Sm_25_10_45	1627	9.49	0.0206	3.11	1.32	-	-
Sm_25_10_46	1651	9.36	0.0207	3.20	1.07	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_10_47	1675	9.49	0.0207	3.04	1.24	-	-
Sm_25_10_48	1707	9.45	0.0207	2.89	1.21	0.63	0.57
Sm_25_10_49	1771	9.46	0.0207	2.90	1.10	-	-
Sm_25_10_50	1796	9.48	0.0207	2.77	1.07	-	-
Sm_25_10_51	1819	9.45	0.0208	3.16	-	0.43	1.02
Sm_25_10_52	1843	9.50	0.0205	3.03	1.18	-	-
Sm_25_10_53	1871	9.45	0.0204	2.85	0.93	-	-
Sm_25_10_54	1939	9.43	0.0206	2.78	1.03	0.76	0.48
Sm_25_10_55	1963	9.39	0.0207	2.72	0.94	-	-
Sm_25_10_56	1992	9.47	0.0206	2.64	0.88	0.63	0.49
Sm_25_10_57	2039	9.42	0.0206	2.62	1.20	-	-
Sm_25_10_58	2107	9.42	0.0206	2.54	1.12	0.40	0.26
Sm_25_10_59	2131	9.53	0.0205	-	-	-	-
Sm_25_10_60	2135	8.63	0.0213	-	-	-	-
Sm_25_10_61	2179	8.50	0.0205	-	-	-	-

Sm_25_11.5 masa 0.0900 g		Temperatura 25 °C solución 0.005M KOH		pH inicial 11.77			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_25_11.5_1	25	9.87	0.0241	116.32	8.92	-	-
Sm_25_11.5_2	49	11.07	0.0212	102.50	17.22	-	-
Sm_25_11.5_3	73	11.09	0.0212	79.18	22.03	-	-
Sm_25_11.5_4	99	11.17	0.0212	63.21	27.43	-	-
Sm_25_11.5_5	122	11.17	0.0211	43.03	20.87	-	-
Sm_25_11.5_6	141	11.14	0.0211	30.31	9.69	-	-
Sm_25_11.5_7	164	11.19	0.0211	23.63	6.84	-	-
Sm_25_11.5_8	187	11.14	0.0210	20.34	6.16	-	-
Sm_25_11.5_9	212	11.21	0.0210	17.84	6.03	-	-
Sm_25_11.5_10	241	11.16	0.0210	15.52	4.32	-	-
Sm_25_11.5_11	303	11.42	0.0210	19.66	3.00	-	-
Sm_25_11.5_12	329	11.11	0.0209	11.69	3.83	-	-
Sm_25_11.5_13	353	11.03	0.0208	10.99	2.78	-	-
Sm_25_11.5_14	377	11.01	0.0209	8.19	3.98	-	-
Sm_25_11.5_15	412	10.92	0.0163	9.08	3.12	-	-
Sm_25_11.5_16	472	10.92	0.0234	5.20	1.60	-	-
Sm_25_11.5_17	496	11.13	0.0207	3.81	1.09	-	-
Sm_25_11.5_18	520	10.99	0.0208	4.00	0.73	-	-
Sm_25_11.5_19	544	11.00	0.0208	3.59	1.00	-	-
Sm_25_11.5_20	577	10.83	0.0208	3.69	1.16	-	-
Sm_25_11.5_21	640	11.07	0.0206	4.75	1.24	-	-
Sm_25_11.5_22	665	10.56	0.0209	6.95	1.47	-	-
Sm_25_11.5_23	688	10.44	0.0208	5.95	1.26	-	-
Sm_25_11.5_24	712	10.38	0.0208	3.77	0.78	-	-
Sm_25_11.5_25	740	10.18	0.0208	3.00	1.00	-	-
Sm_25_11.5_26	807	10.99	0.0211	6.74	1.14	-	-
Sm_25_11.5_27	832	11.34	0.0210	11.23	2.59	-	-
Sm_25_11.5_28	857	11.16	0.0209	11.44	2.00	-	-
Sm_25_11.5_29	880	11.24	0.0210	11.42	2.51	-	-
Sm_25_11.5_30	908	11.15	0.0209	11.32	2.76	-	-
Sm_25_11.5_31	977	11.16	0.0209	8.53	-	-	-
Sm_25_11.5_32	1001	11.31	0.0209	8.52	-	-	-
Sm_25_11.5_33	1025	10.73	0.0209	7.76	-	-	-
Sm_25_11.5_34	1049	10.85	0.0209	6.91	-	-	-
Sm_25_11.5_35	1076	11.34	0.0209	6.76	-	-	-
Sm_25_11.5_36	1145	0.00	0.0210	7.76	-	-	-
Sm_25_11.5_37	1171	10.35	0.0209	8.68	-	-	-
Sm_25_11.5_38	1217	9.58	0.0208	7.78	-	-	-
Sm_25_11.5_39	1244	10.74	0.0208	7.75	-	-	-
Sm_25_11.5_40	1311	10.24	0.0207	6.17	-	-	-
Sm_25_11.5_41	1336	10.99	0.0209	5.69	-	-	-
Sm_25_11.5_42	1360	10.71	0.0209	5.68	7.71	2.19	0.73
Sm_25_11.5_43	1384	10.60	0.0208	5.94	5.98	1.80	0.48
Sm_25_11.5_44	1413	10.58	0.0210	6.15	9.32	2.82	0.95
Sm_25_11.5_45	1480	10.52	0.0208	6.24	6.60	2.45	0.63
Sm_25_11.5_46	1505	10.21	0.0208	6.38	8.58	3.55	0.91
Sm_25_11.5_47	1529	10.15	0.0208	5.67	6.98	2.60	0.70

Anexo II

Sm_25_12.5 masa 0.0905 g		Temperatura 25 °C solución KOH 0.05M		pH inicial 12.47			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
Sm-25-12.5_1	68	12.30	0.0184	151.48	45.69	-	-
Sm-25-12.5_2	92	12.42	0.0207	68.52	28.19	-	-
Sm-25-12.5_3	116	12.49	0.0208	49.57	20.41	-	-
Sm-25-12.5_4	140	12.55	0.0206	38.77	14.70	-	-
Sm-25-12.5_5	167	12.42	0.0205	31.68	11.54	-	-
Sm-25-12.5_6	236	12.48	0.0207	26.56	8.99	-	-
Sm-25-12.5_7	260	12.41	0.0206	20.45	7.39	-	-
Sm-25-12.5_8	284	12.50	0.0206	18.93	7.02	-	-
Sm-25-12.5_9	308	12.43	0.0206	18.17	6.47	-	-
Sm-25-12.5_10	335	12.53	0.0206	18.36	6.21	-	-
Sm-25-12.5_11	404	12.37	0.0205	16.32	5.79	-	-
Sm-25-12.5_12	428	12.62	0.0205	15.35	5.28	-	-
Sm-25-12.5_13	452	12.40	0.0206	15.88	5.39	-	-
Sm-25-12.5_14	476	12.44	0.0208	15.84	5.32	-	-
Sm-25-12.5_15	500	12.49	0.0204	16.07	5.50	-	-
Sm-25-12.5_16	573	12.29	0.0202	14.24	5.45	-	-
Sm-25-12.5_17	596	12.48	0.0204	13.45	4.78	-	-
Sm-25-12.5_18	620	12.49	0.0206	13.70	4.77	-	-
Sm-25-12.5_19	648	12.60	0.0204	11.86	4.73	-	-
Sm-25-12.5_20	740	12.49	0.0195	12.22	5.60	-	-
Sm-25-12.5_21	764	12.59	0.0202	14.67	6.25	-	-
Sm-25-12.5_22	788	12.61	0.0205	14.12	5.75	-	-
Sm-25-12.5_23	812	12.59	0.0205	13.70	5.48	-	-
Sm-25-12.5_24	839	12.55	0.0204	10.44	4.69	-	-
Sm-25-12.5_25	908	12.49	0.0205	9.66	4.19	-	-
Sm-25-12.5_26	932	12.59	0.0205	12.31	5.05	-	-
Sm-25-12.5_27	959	12.52	0.0204	12.51	4.97	-	-
Sm-25-12.5_28	1008	12.47	0.0204	10.47	4.73	-	-
Sm-25-12.5_29	1077	12.45	0.0208	9.57	4.15	-	-
Sm-25-12.5_30	1100	12.25	0.0205	9.42	4.10	-	-
Sm-25-12.5_31	1124	12.31	0.0205	9.38	4.21	-	-
Sm-25-12.5_32	1176	12.26	0.0204	8.74	3.69	-	-
Sm-25-12.5_33	1246	12.22	0.0204	7.96	3.40	-	-
Sm-25-12.5_34	1268	12.42	0.0205	8.25	3.51	-	-
Sm-25-12.5_35	1292	12.38	0.0204	7.78	3.14	-	-
Sm-25-12.5_36	1316	0.00	0.0187	9.93	4.15	-	-
Sm-25-12.5_37	1347	12.73	0.0204	8.80	3.68	-	-
Sm-25-12.5_38	1412	12.65	0.0204	8.20	3.37	-	-
Sm-25-12.5_39	1436	12.64	0.0200	8.60	3.35	-	-
Sm-25-12.5_40	1460	12.53	0.0203	8.53	3.19	-	-
Sm-25-12.5_41	1484	12.35	0.0203	9.00	3.54	-	-
Sm-25-12.5_42	1511	12.69	0.0203	9.19	3.62	-	-
Sm-25-12.5_43	1580	12.80	0.0203	8.79	3.37	-	-
Sm-25-12.5_44	1605	12.62	0.0203	9.94	4.26	-	-
Sm-25-12.5_45	1628	12.35	0.0203	9.96	3.99	0.00	0.00
Sm-25-12.5_46	1652	12.53	0.0203	9.83	3.79	0.22	0.11

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25_12.5_46	1652	12.53	0.0203	9.83	3.79	2.39	0.72
Sm-25-12.5_47	1684	12.54	0.0203	9.89	4.29	3.87	1.21
Sm-25-12.5_48	1748	12.51	0.0202	10.04	3.54	2.79	0.76
Sm-25-12.5_49	1773	12.49	0.0202	9.31	3.46	-	-
Sm-25-12.5_50	1796	12.51	0.0203	9.24	3.25	2.58	0.78
Sm-25-12.5_51	1820	12.51	0.0203	9.76	3.32	2.60	0.78
Sm-25-12.5_52	1848	12.45	0.0203	9.82	3.47	2.87-	1.19
Sm-25-12.5_53	1916	12.50	0.0268	-	-	-	-
Sm-25-12.5_54	1940	12.45	0.0203	-	-	-	-
Sm-25-12.5_55	1969	12.45	0.0203	8.75	2.94	-	-
Sm-25-12.5_56	2017	12.42	0.0201	7.41	-	-	-
Sm-25-12.5_57	2084	12.61	0.0202	8.19	4.00	-	-

Anexo II

Sm_25_13.5 masa 0.0900 g		Temperatura 25°C solución KOH 0.5M		pH inicial 13.50			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
Sm-25-13.5_1	38	12.86	0.0176	539.15	11.77	-	-
Sm-25-13.5_2	69	12.90	0.0212	103.57	11.15	-	-
Sm-25-13.5_3	96	13.29	0.0212	64.17	10.56	-	-
Sm-25-13.5_4	137	13.30	0.0069	95.62	9.27	-	-
Sm-25-13.5_5	161	13.26	0.0210	61.51	11.35	-	-
Sm-25-13.5_6	184	13.28	0.0210	40.26	11.61	-	-
Sm-25-13.5_7	209	13.39	0.0210	36.27	10.72	-	-
Sm-25-13.5_8	238	13.31	0.0204	33.49	9.32	-	-
Sm-25-13.5_9	300	13.33	0.0210	31.10	8.88	-	-
Sm-25-13.5_10	326	13.29	0.0211	29.67	10.37	-	-
Sm-25-13.5_11	350	13.25	0.0208	25.61	5.69	-	-
Sm-25-13.5_12	374	13.27	0.0210	17.72	5.03	-	-
Sm-25-13.5_13	400	13.24	0.0209	22.86	0.00	-	-
Sm-25-13.5_14	469	13.29	0.0209	10.99	5.77	-	-
Sm-25-13.5_15	493	13.35	0.0208	8.31	-	-	-
Sm-25-13.5_16	517	13.40	0.0210	8.56	-	-	-
Sm-25-13.5_17	541	13.35	0.0208	8.66	-	-	-
Sm-25-13.5_18	569	13.29	0.0209	7.79	5.14	-	-
Sm-25-13.5_19	637	13.28	0.0210	9.29	4.76	-	-
Sm-25-13.5_20	662	13.41	0.0208	19.32	6.17	-	-
Sm-25-13.5_21	685	13.34	0.0208	15.06	0.45	-	-
Sm-25-13.5_22	709	13.42	0.0208	9.65	2.84	-	-
Sm-25-13.5_23	737	13.31	0.0209	8.73	0.96	-	-
Sm-25-13.5_24	804	13.25	0.0210	15.22	5.29	-	-
Sm-25-13.5_25	829	13.30	0.0209	29.29	6.13	-	-
Sm-25-13.5_26	854	13.51	0.0210	28.18	4.80	-	-
Sm-25-13.5_27	877	13.66	0.0210	29.44	4.51	-	-
Sm-25-13.5_28	905	13.29	0.0209	14.83	5.60	-	-
Sm-25-13.5_29	974	13.27	0.0208	19.90	6.83	-	-
Sm-25-13.5_30	998	13.70	0.0208	21.73	0.24	-	-
Sm-25-13.5_31	1022	13.22	0.0208	19.39	2.01	-	-
Sm-25-13.5_32	1046	13.21	0.0209	17.76	2.33	-	-
Sm-25-13.5_33	1073	13.81	0.0208	17.01	5.35	-	-
Sm-25-13.5_34	1142	13.34	0.0208	20.66	0.29	-	-
Sm-25-13.5_35	1168	13.36	0.0207	20.04	5.10	-	-
Sm-25-13.5_36	1214	13.35	0.0208	22.14	1.66	-	-
Sm-25-13.5_37	1241	13.19	0.0207	19.93	3.97	-	-
Sm-25-13.5_38	1308	13.30	0.0202	15.20	1.70	-	-
Sm-25-13.5_39	1332	13.39	0.0208	15.90	2.21	-	-
Sm-25-13.5_40	1357	13.25	0.0208	16.29	-	-	-
Sm-25-13.5_41	1381	13.29	0.0200	19.59	4.46	-	-
Sm-25-13.5_42	1410	13.24	0.0204	18.14	3.32	-	-
Sm-25-13.5_43	1476	13.29	0.0211	21.26	3.46	-	-
Sm-25-13.5_44	1502	13.22	0.0206	23.56	3.96	-	-
Sm-25-13.5_45	1526	13.42	0.0207	19.16	3.60	-	-

Sm_25_13.5b masa 0.0904 g		Temperatura 25 °C solución KOH 0.5M		pH inicial 13.50			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (mM)	Al (mM)	Mg (mM)	Fe (mM)
Sm-25-13.5b_1	17	13.53	0.0213	539.15	11.77	-	-
Sm-25-13.5b_2	48	13.69	0.0211	103.57	11.15	-	-
Sm-25-13.5b_3	112	13.62	0.0208	64.17	10.56	-	-
Sm-25-13.5b_4	137	13.55	0.0209	95.62	9.27	-	-
Sm-25-13.5b_5	163	13.52	0.0207	61.51	11.35	-	-
Sm-25-13.5b_6	184	13.49	0.0212	40.26	11.61	-	-
Sm-25-13.5b_7	281	13.55	0.0206	36.27	10.72	-	-
Sm-25-13.5b_8	304	13.59	0.0209	33.49	9.32	-	-
Sm-25-13.5b_9	329	13.52	0.0204	31.10	8.88	-	-
Sm-25-13.5b_10	353	13.55	0.0211	29.67	10.37	-	-
Sm-25-13.5b_11	385	13.49	0.0209	25.61	5.69	-	-
Sm-25-13.5b_12	448	13.53	0.0203	17.72	5.03	-	-
Sm-25-13.5b_13	472	13.60	0.0207	22.86	0.00	-	-
Sm-25-13.5b_14	496	13.63	0.0206	10.99	5.77	-	-
Sm-25-13.5b_15	520	13.59	0.0206	8.31	0.00	-	-
Sm-25-13.5b_16	547	13.67	0.0205	8.56	0.00	-	-
Sm-25-13.5b_17	616	13.62	0.0206	8.66	0.00	-	-
Sm-25-13.5b_18	640	13.62	0.0206	7.79	5.14	-	-
Sm-25-13.5b_19	664	13.61	0.0206	9.29	4.76	-	-
Sm-25-13.5b_20	688	13.62	0.0205	19.32	6.17	-	-
Sm-25-13.5b_21	714	13.72	0.0205	15.06	0.45	-	-
Sm-25-13.5b_22	784	13.77	0.0204	9.65	2.84	-	-
Sm-25-13.5b_23	808	13.48	0.0207	8.73	0.96	-	-
Sm-25-13.5b_24	832	13.51	0.0207	15.22	5.29	-	-
Sm-25-13.5b_25	856	13.59	0.0206	29.29	6.13	-	-
Sm-25-13.5b_26	884	13.47	0.0207	28.18	4.80	-	-
Sm-25-13.5b_27	952	13.69	0.0205	29.44	4.51	-	-
Sm-25-13.5b_28	977	13.51	0.0206	14.83	5.60	-	-
Sm-25-13.5b_29	1000	13.51	0.0207	19.90	6.83	-	-
Sm-25-13.5b_30	1024	13.57	0.0207	21.73	0.24	-	-
Sm-25-13.5b_31	1119	13.63	0.0209	19.39	2.01	-	-
Sm-25-13.5b_32	1144	13.61	0.0214	17.76	2.33	-	-
Sm-25-13.5b_33	1168	13.57	0.0208	17.01	5.35	-	-
Sm-25-13.5b_34	1192	13.55	0.0207	20.66	0.29	0.50	9.18
Sm-25-13.5b_35	1220	13.53	0.0183	20.04	5.10	0.52	8.27
Sm-25-13.5b_36	1289	13.48	0.0204	22.14	1.66	0.40	7.27
Sm-25-13.5b_37	1313	13.48	0.0206	19.93	3.97	0.34	7.12
Sm-25-13.5b_38	1336	13.50	0.0207	15.20	1.70	0.39	7.52
Sm-25-13.5b_39	1361	13.47	0.0206	15.90	2.21	0.62	7.06
Sm-25-13.5b_40	1388	13.54	0.0203	16.29	0.00	-	-
Sm-25-13.5b_41	1456	13.33	0.0202	19.59	4.46	0.69	6.33
Sm-25-13.5b_42	1480	13.39	0.0206	18.14	3.32	-	-
Sm-25-13.5b_43	1504	13.42	0.0205	21.26	3.46	-	-
Sm-25-13.5b_44	1532	13.42	0.0205	23.56	3.96	-	-
Sm-25-13.5b_45	1624	13.49	0.0204	19.16	3.60	-	-

Anexo II

Sm_25_13.5c masa 0.0905 g		Temperatura 25 °C solución KOH 0.5M		pH inicial 13.65			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
Sm-25-13.5c_1	24	13.64	0.0232	258.59	63.10	-	-
Sm-25-13.5c_2	48	13.65	0.0232	164.93	36.12	-	-
Sm-25-13.5c_3	76	13.55	0.0233	74.18	20.07	-	-
Sm-25-13.5c_4	144	13.50	0.0230	47.20	13.32	-	-
Sm-25-13.5c_5	168	13.57	0.0231	36.35	10.56	-	-
Sm-25-13.5c_6	192	13.59	0.0230	31.99	9.63	-	-
Sm-25-13.5c_7	216	13.53	0.0230	32.41	9.82	-	-
Sm-25-13.5c_8	244	13.61	0.0230	32.74	10.16	-	-
Sm-25-13.5c_9	312	13.57	0.0228	30.77	9.15	-	-
Sm-25-13.5c_10	336	13.60	0.0230	23.75	7.70	-	-
Sm-25-13.5c_11	360	13.55	0.0228	26.70	7.69	-	-
Sm-25-13.5c_12	384	13.55	0.0229	23.50	7.54	-	-
Sm-25-13.5c_13	412	13.67	0.0229	26.86	7.90	-	-
Sm-25-13.5c_14	480	13.53	0.0227	23.85	7.54	-	-
Sm-25-13.5c_15	504	13.63	0.0227	26.29	6.53	-	-
Sm-25-13.5c_16	528	13.61	0.0228	10.00	6.73	-	-
Sm-25-13.5c_17	552	13.51	0.0227	22.95	6.72	-	-
Sm-25-13.5c_18	580	13.53	0.0228	22.73	6.77	-	-
Sm-25-13.5c_19	648	13.57	0.0224	20.09	6.34	-	-
Sm-25-13.5c_20	672	13.58	0.0227	17.59	5.54	-	-
Sm-25-13.5c_21	696	13.57	0.0229	17.50	5.42	-	-
Sm-25-13.5c_22	720	13.53	0.0228	18.59	5.77	-	-
Sm-25-13.5c_23	749	13.57	0.0228	19.24	6.28	-	-
Sm-25-13.5c_24	817	13.49	0.0227	19.42	5.80	-	-
Sm-25-13.5c_25	840	13.57	0.0228	17.39	5.38	-	-
Sm-25-13.5c_26	868	13.55	0.0228	18.94	5.68	-	-
Sm-25-13.5c_27	937	13.58	0.0227	25.04	8.54	-	-
Sm-25-13.5c_28	985	13.49	0.0226	23.46	8.57	-	-
Sm-25-13.5c_29	1008	13.59	0.0228	13.91	4.50	-	-
Sm-25-13.5c_30	1032	13.64	0.0228	14.75	4.45	-	-
Sm-25-13.5c_31	1056	13.61	0.0228	15.36	3.62	-	-
Sm-25-13.5c_32	1084	13.36	0.0229	18.38	5.48	-	-
Sm-25-13.5c_33	1152	13.65	0.0227	20.58	5.69	-	-
Sm-25-13.5c_34	1176	13.67	0.0228	15.00	3.72	-	-
Sm-25-13.5c_35	1201	13.75	0.0229	16.39	5.31	-	-
Sm-25-13.5c_36	1224	13.65	0.0230	16.39	5.35	-	-
Sm-25-13.5c_37	1252	13.48	0.0230	18.78	5.49	-	-
Sm-25-13.5c_38	1321	13.47	0.0228	23.92	4.96	-	-
Sm-25-13.5c_39	1345	13.66	0.0229	17.55	5.01	-	-
Sm-25-13.5c_40	1369	13.66	0.0221	15.78	4.96	-	-
Sm-25-13.5c_41	1392	13.65	0.0229	15.41	4.98	-	-
Sm-25-13.5c_42	1420	13.61	0.0229	14.64	4.93	-	-
Sm-25-13.5c_43	1492	13.64	0.0227	15.16	5.02	-	-
Sm-25-13.5c_44	1513	13.64	0.0240	13.99	4.54	-	-
Sm-25-13.5c_45	1537	13.41	0.0227	22.02	4.59	-	-
Sm-25-13.5c_46	1561	13.47	0.0228	6.93	4.52	-	-

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-25-13.5c_47	1592	13.49	0.0228	15.15	5.01	-	-
Sm-25-13.5c_48	1657	13.76	0.0228	15.70	4.88	-	-
Sm-25-13.5c_49	1681	13.84	0.0227	13.51	4.63	-	-
Sm-25-13.5c_50	1704	13.65	0.0228	14.64	4.63	-	-
Sm-25-13.5c_51	1729	13.77	0.0228	15.48	4.80	-	-
Sm-25-13.5c_52	1756	13.77	0.0227	15.74	4.97	-	-
Sm-25-13.5c_53	1824	13.71	0.0227	14.05	4.75	-	-
Sm-25-13.5c_54	1849	13.71	0.0225	13.69	4.80	-	-
Sm-25-13.5c_55	1872	13.73	0.0227	14.44	4.63	-	-
Sm-25-13.5c_56	1896	13.77	0.0225	15.80	4.90	-	-
Sm-25-13.5c_57	1924	13.80	0.0225	16.53	4.85	-	-
Sm-25-13.5c_58	1992	13.76	0.0225	14.68	4.85	-	-
Sm-25-13.5c_59	2016	13.77	0.0225	16.37	5.11	-	-
Sm-25-13.5c_60	2041	13.75	0.0226	15.45	5.08	-	-
Sm-25-13.5c_61	2064	13.81	0.0224	13.89	5.08	-	-
Sm-25-13.5c_62	2092	13.86	0.0225	11.53	4.04	0.37	1.35
Sm-25-13.5c_63	2160	13.86	0.0225	11.91	4.41	0.45	1.57
Sm-25-13.5c_64	2184	13.61	0.0226	14.71	5.02	0.44	1.77
Sm-25-13.5c_65	2208	13.66	0.0225	17.58	5.38	0.57	1.79
Sm-25-13.5c_66	2232	13.55	0.0226	13.67	6.11	0.41	1.79
Sm-25-13.5c_67	2260	13.56	0.0225	15.08	6.82	0.57	1.12
Sm-25-13.5c_68	2328	13.64	0.0225	17.05	6.91	0.64	1.51
Sm-25-13.5c_69	2352	13.70	0.0216	15.25	6.82	0.66	1.95
Sm-25-13.5c_70	2379	13.68	0.0227	12.95	6.57	-	-

Sm_50_1E masa 0.0909 g		Temperatura 50 °C solución HCl 0.1 M + 0.01 M KNO3		pH inicial 1.19			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-1E_1	20	1.19	0.0352	379.39	112.42	-	<L.D.
Sm-50-1E_2	44	1.08	0.0234	852.94	292.01	-	-
Sm-50-1E_3	68	0.97	0.0217	692.15	310.03	-	-
Sm-50-1E_4	96	0.93	0.0212	637.69	294.93	-	-
Sm-50-1E_5	164	0.88	0.0206	593.95	266.35	-	-
Sm-50-1E_6	188	0.96	0.0208	534.96	255.67	-	-
Sm-50-1E_7	212	0.93	0.0208	509.05	246.23	-	-
Sm-50-1E_8	236	0.96	0.0207	492.07	312.17	-	-
Sm-50-1E_9	264	0.88	0.0205	480.85	228.11	-	-
Sm-50-1E_10	332	0.97	0.0202	474.95	219.07	-	-
Sm-50-1E_11	356	0.98	0.0204	446.02	211.32	-	-
Sm-50-1E_12	380	0.93	0.0204	432.79	205.95	-	-
Sm-50-1E_13	404	0.98	0.0204	427.89	199.40	-	-
Sm-50-1E_14	432	0.87	0.0205	418.87	185.70	-	-
Sm-50-1E_15	500	0.94	0.0203	391.60	179.09	-	-
Sm-50-1E_16	524	0.94	0.0205	368.73	173.86	-	-
Sm-50-1E_17	548	0.95	0.0198	371.35	170.13	-	-
Sm-50-1E_18	572	1.00	0.0201	363.26	172.32	-	-
Sm-50-1E_19	599	0.95	0.0203	340.12	155.15	-	-
Sm-50-1E_20	668	0.97	0.0203	317.43	145.67	-	-
Sm-50-1E_21	692	1.12	0.0204	295.33	133.94	-	-
Sm-50-1E_22	716	1.1	0.0206	287.31	131.64	-	-
Sm-50-1E_23	740	1.07	0.0207	277.20	129.06	-	-
Sm-50-1E_24	768	1.01	0.0207	268.69	125.94	-	-
Sm-50-1E_25	836	1.07	0.0203	250.25	114.93	-	-
Sm-50-1E_26	860	1.08	0.0205	268.38	124.12	-	-
Sm-50-1E_27	884	1.00	0.0206	241.82	109.30	-	-
Sm-50-1E_28	908	1.03	0.0200	256.97	111.08	-	-
Sm-50-1E_29	931	0.94	0.0203	249.55	120.42	-	-
Sm-50-1E_30	1004	1.02	0.0201	217.12	114.14	-	-
Sm-50-1E_31	1028	1.00	0.0203	231.48	99.11	-	-
Sm-50-1E_32	1053	0.94	0.0201	211.48	100.77	-	-
Sm-50-1E_33	1076	1.02	0.0201	206.67	95.68	-	-
Sm-50-1E_34	1104	0.95	0.0200	252.39	91.44	-	-
Sm-50-1E_35	1172	0.97	0.0201	240.16	92.81	-	-
Sm-50-1E_36	1196	1.04	0.0201	231.14	93.77	-	-
Sm-50-1E_37	1220	1.12	0.0200	181.75	90.06	-	-
Sm-50-1E_38	1244	1.07	0.0195	181.02	89.30	-	-
Sm-50-1E_39	1272	1.02	0.0204	171.27	80.56	-	-
Sm-50-1E_40	1340	1.06	0.0208	159.97	84.68	-	-
Sm-50-1E_41	1364	1.11	0.0222	144.84	74.02	-	-
Sm-50-1E_42	1388	1.1	0.0218	145.84	78.62	-	-
Sm-50-1E_43	1412	1.06	0.0214	145.34	66.62	-	-
Sm-50-1E_44	1440	1.21	0.0211	145.30	66.40	-	-
Sm-50-1E_45	1511	1.10	0.0204	142.38	65.77	-	-
Sm-50-1E_46	1532	1.15	0.0206	138.37	62.90	-	-

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-1E_47	1556	1.12	0.0204	136.14	72.88	-	-
Sm-50-1E_48	1580	1.01	0.0200	132.31	62.77	-	-
Sm-50-1E_49	1608	1.11	0.0185	146.62	69.44	-	-
Sm-50-1E_50	1700	1.07	0.0033	0.00	234.95	-	-
Sm-50-1E_51	1724	0.68	0.0208	212.60	116.67	-	-
Sm-50-1E_52	1748	0.62	0.0206	213.79	109.36	-	-
Sm-50-1E_53	1776	0.64	0.0204	213.38	108.79	-	-
Sm-50-1E_54	1844	0.66	0.0200	207.68	96.95	-	-
Sm-50-1E_55	1870	0.56	0.0204	196.93	97.54	-	-
Sm-50-1E_56	1892	0.70	0.0204	169.57	90.83	-	-
Sm-50-1E_57	1916	0.67	0.0204	163.79	88.26	-	-
Sm-50-1E_58	1944	0.55	0.0203	157.85	86.90	-	-
Sm-50-1E_59	2012	0.65	0.0200	152.48	85.38	-	-
Sm-50-1E_60	2036	0.55	0.0198	144.04	84.21	-	-
Sm-50-1E_61	2060	0.62	0.0198	152.96	79.18	-	-
Sm-50-1E_62	2084	0.75	0.0180	151.35	77.77	-	-
Sm-50-1E_63	2112	0.54	0.0198	156.75	74.51	-	-
Sm-50-1E_64	2180	0.66	0.0197	137.41	76.54	-	-
Sm-50-1E_65	2204	0.62	0.0198	126.88	61.51	-	-
Sm-50-1E_66	2228	0.63	0.0198	125.17	61.35	-	-
Sm-50-1E_67	2252	0.64	0.0198	129.44	58.41	-	-
Sm-50-1E_68	2280	0.60	0.0198	100.60	57.84	-	-
Sm-50-1E_69	2347	0.64	0.0197	93.85	52.59	-	-
Sm-50-1E_70	2372	0.61	0.0197	91.36	54.23	-	-
Sm-50-1E_71	2396	0.68	0.0195	90.13	51.40	-	-
Sm-50-1E_72	2420	0.64	0.0212	90.38	47.62	-	-
Sm-50-1E_73	2448	0.63	0.0198	84.50	47.07	-	-
Sm-50-1E_74	2516	0.64	0.0197	80.94	45.68	-	-
Sm-50-1E_75	2541	0.66	0.0196	76.68	43.03	-	-

Anexo II

Sm_50_2bE masa 0.0910 g		Temperatura 50 °C solución 0.1 M HCl + 0.01 M KNO3		pH inicial 2.23			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-2bE_1	12	2.04	0.0624	61.73	5.97	-	-
Sm-50-2bE_2	23	2.08	0.0657	81.11	10.27	-	-
Sm-50-2bE_3	30	2.05	0.0654	63.54	11.80	-	-
Sm-50-2bE_4	36	2.06	0.0622	67.78	11.91	-	-
Sm-50-2bE_5	47	2.07	0.0616	75.38	13.70	-	-
Sm-50-2bE_6	53	2.05	0.0617	52.74	16.55	-	-
Sm-50-2bE_7	60	2.06	0.0617	64.55	16.98	-	-
Sm-50-2bE_8	71	2.05	0.0612	63.02	17.98	-	-
Sm-50-2bE_9	77	2.05	0.0615	58.38	18.43	-	-
Sm-50-2bE_10	84	2.03	0.0612	57.18	18.28	-	-
Sm-50-2bE_11	96	2.03	0.0610	54.93	17.35	-	-
Sm-50-2bE_12	101	2.05	0.0535	56.23	17.73	-	-
Sm-50-2bE_13	108	2.06	0.0613	53.09	17.28	-	-
Sm-50-2bE_14	120	2.04	0.0605	49.81	17.19	-	-
Sm-50-2bE_15	125	2.02	0.0605	50.22	17.60	-	-
Sm-50-2bE_16	132	2.04	0.0613	50.63	17.89	-	-
Sm-50-2bE_17	144	2.05	0.0600	50.11	18.13	-	-
Sm-50-2bE_18	149	2.04	0.0611	48.78	17.81	-	-
Sm-50-2bE_19	156	2.04	0.0596	47.38	17.85	-	-
Sm-50-2bE_20	167	2.06	0.0606	48.04	16.97	-	-
Sm-50-2bE_21	172	1.98	0.0660	46.13	16.94	-	-
Sm-50-2bE_22	180	2.08	0.0560	46.95	17.50	-	-
Sm-50-2bE_23	192	2.02	0.0601	46.70	16.86	-	-
Sm-50-2bE_24	196	2.02	0.0602	45.25	16.08	-	-
Sm-50-2bE_25	204	2.02	0.0605	45.66	16.04	-	-
Sm-50-2bE_26	216	2.00	0.0598	44.30	15.47	-	-
Sm-50-2bE_27	221	2.02	0.0600	43.21	16.12	-	-
Sm-50-2bE_28	228	2.02	0.0602	43.81	15.43	-	-
Sm-50-2bE_29	240	2.04	0.0594	43.29	14.90	-	-
Sm-50-2bE_30	245	2.02	0.0616	42.52	14.86	-	-
Sm-50-2bE_31	252	2.04	0.0587	43.65	15.03	-	-
Sm-50-2bE_32	264	2.04	0.0597	42.44	15.60	-	-
Sm-50-2bE_33	268	2.06	0.0598	43.76	17.06	-	-
Sm-50-2bE_34	276	2.08	0.0596	41.94	14.54	-	-
Sm-50-2bE_35	288	2.09	0.0593	41.63	12.84	-	-
Sm-50-2bE_36	293	2.03	0.0602	40.69	13.80	-	-
Sm-50-2bE_37	300	2.02	0.0594	40.83	13.94	-	-
Sm-50-2bE_38	312	2.02	0.0596	41.58	13.82	-	-
Sm-50-2bE_39	317	2.01	0.0599	39.69	12.48	-	-
Sm-50-2bE_40	324	2.01	0.0592	40.15	13.75	-	-
Sm-50-2bE_41	336	2.01	0.0594	39.76	13.27	-	-
Sm-50-2bE_42	341	2.01	0.0592	38.74	13.58	-	-
Sm-50-2bE_43	348	2.01	0.0597	38.28	13.54	-	-
Sm-50-2bE_44	360	2.01	0.0576	38.14	13.16	-	-
Sm-50-2bE_45	365	2.02	0.0836	38.26	12.95	-	-

Sm_50_3E masa 0.0913 g		Temperatura 50°C solución 0.001 M HNO ₃ + 0.01M KNO ₃		pH inicial 3.13			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-3E_1	22	3.56	0.0197	100.87	2.79	*faltan estos	datos
Sm-50-3E_2	46	3.43	0.0199	143.50	2.14	-	-
Sm-50-3E_3	70	3.28	0.0197	120.11	2.73	-	-
Sm-50-3E_4	98	3.21	0.0196	87.04	3.35	-	-
Sm-50-3E_5	166	3.14	0.0194	70.66	4.48	-	-
Sm-50-3E_6	190	3.16	0.0198	67.47	5.61	-	-
Sm-50-3E_7	214	3.15	0.0199	61.35	6.14	-	-
Sm-50-3E_8	238	3.10	0.0197	57.53	6.54	-	-
Sm-50-3E_9	266	3.03	0.0197	53.05	6.91	-	-
Sm-50-3E_10	334	3.09	0.0198	47.93	7.75	-	-
Sm-50-3E_11	358	3.06	0.0199	43.49	8.59	-	-
Sm-50-3E_12	382	3.13	0.0200	41.29	8.99	-	-
Sm-50-3E_13	406	3.08	0.0200	39.43	9.54	-	-
Sm-50-3E_14	434	3.12	0.0201	37.41	9.60	-	-
Sm-50-3E_15	502	3.14	0.0199	34.90	10.32	-	-
Sm-50-3E_16	526	3.11	0.0201	32.96	10.66	-	-
Sm-50-3E_17	550	3.15	0.0200	32.58	10.12	-	-
Sm-50-3E_18	574	3.12	0.0201	31.39	10.37	-	-
Sm-50-3E_19	602	3.06	0.0200	30.83	10.24	-	-
Sm-50-3E_20	670	3.10	0.0199	30.05	10.81	-	-
Sm-50-3E_21	694	3.13	0.0200	28.86	9.93	-	-
Sm-50-3E_22	718	3.10	0.0200	28.63	10.02	-	-
Sm-50-3E_23	742	3.12	0.0201	28.09	9.61	-	-
Sm-50-3E_24	765	3.06	0.0200	27.78	9.81	-	-
Sm-50-3E_25	838	3.07	0.0201	27.00	10.20	-	-
Sm-50-3E_26	862	3.08	0.0201	26.24	9.57	-	-
Sm-50-3E_27	887	3.08	0.0199	26.56	9.68	-	-
Sm-50-3E_28	910	3.10	0.0198	26.42	9.67	-	-
Sm-50-3E_29	938	3.06	0.0199	25.71	9.75	3.81	1.33
Sm-50-3E_30	1006	3.11	0.0198	25.35	9.60	3.46	1.05
Sm-50-3E_31	1031	3.12	0.0199	24.44	9.56	3.60	1.09
Sm-50-3E_32	1054	3.11	0.0198	23.86	9.23	3.33	1.22
Sm-50-3E_33	1078	3.10	0.0200	24.49	9.49	3.47	1.25
Sm-50-3E_34	1106	3.10	0.0189	25.13	10.01	4.37	1.36
Sm-50-3E_35	1174	3.11	0.0193	23.57	9.14	3.67	1.19
Sm-50-3E_36	1198	3.15	0.0201	23.00	9.12	-	-
Sm-50-3E_37	1222	3.12	0.0200	23.05	4.94	-	-
Sm-50-3E_38	1246	3.13	0.0201	22.88	4.93	-	-
Sm-50-3E_39	1274	3.17	0.0199	22.89	9.27	-	-
Sm-50-3E_40	1345	3.16	0.0200	22.44	8.98	-	-
Sm-50-3E_41	1366	3.19	0.0200	21.87	8.45	-	-
Sm-50-3E_42	1390	3.14	0.0200	22.48	8.65	-	-
Sm-50-3E_43	1415	3.16	0.0201	21.92	8.65	-	-
Sm-50-3E_44	1442	3.14	0.0199	21.79	8.77	-	-
Sm-50-3E_45	1510	3.18	0.0198	21.93	8.65	-	-
Sm-50-3E_46	1534	3.23	0.0200	21.67	8.39	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-3E_47	1558	3.18	0.0200	21.73	8.41	-	-
Sm-50-3E_48	1582	3.13	0.0199	21.93	8.64	-	-
Sm-50-3E_49	1611	3.17	0.0199	21.74	8.70	-	-
Sm-50-3E_50	1679	3.17	0.0198	21.63	8.45	-	-
Sm-50-3E_51	1704	3.11	0.0200	21.21	8.35	-	-
Sm-50-3E_52	1726	3.14	0.0199	21.17	7.98	-	-
Sm-50-3E_53	1750	3.10	0.0200	21.06	8.22	-	-
Sm-50-3E_54	1778	3.04	0.0199	20.87	8.22	-	-
Sm-50-3E_55	1846	3.16	0.0199	20.87	8.30	-	-
Sm-50-3E_56	1870	3.11	0.0199	20.48	8.27	-	-
Sm-50-3E_57	1894	3.11	0.0199	20.66	8.33	-	-
Sm-50-3E_58	1918	3.11	0.0200	20.15	7.97	-	-
Sm-50-3E_59	1946	3.09	0.0198	20.27	8.06	-	-
Sm-50-3E_60	2014	3.14	0.0198	20.26	8.09	-	-
Sm-50-3E_61	2038	3.12	0.0199	20.43	8.25	-	-
Sm-50-3E_62	2062	3.10	0.0198	20.02	9.24	-	-
Sm-50-3E_63	2086	3.07	0.0199	19.89	8.06	-	-
Sm-50-3E_64	2114	3.03	0.0199	19.77	8.03	-	-
Sm-50-3E_65	2181	3.12	0.0197	19.73	7.99	-	-
Sm-50-3E_66	2206	3.06	0.0199	19.43	7.94	-	-
Sm-50-3E_67	2230	3.16	0.0196	19.28	7.74	-	-
Sm-50-3E_68	2254	3.11	0.0199	19.59	7.64	-	-
Sm-50-3E_69	2282	3.10	0.0199	19.46	7.64	-	-
Sm-50-3E_70	2350	3.13	0.0197	19.30	7.72	-	-
Sm-50-3E_71	2375	3.11	0.0199	18.92	7.57	-	-
Sm-50-3E_72	2398	3.14	0.0200	18.88	7.35	-	-
Sm-50-3E_73	2422	3.17	0.0199	18.85	7.76	-	-
Sm-50-3E_74	2450	3.16	0.0198	18.97	7.66	-	-
Sm-50-3E_75	2518	2.89	0.0197	18.97	7.50	-	-
Sm-50-3E_76	2542	3.20	0.0196	18.98	7.70	-	-

Sm_50_4E masa 0.0913 g		Temperatura 50 °C solución 0.001 M AcOH + 0.01 M KNO3		pH inicial 4.45			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-4E_1	24	3.50	0.0191	112.61	2.61	*faltan estos	datos
Sm-50-4E_2	27	4.96	0.1948	106.45	0.81	-	-
Sm-50-4E_3	96	4.90	0.0226	47.69	0.81	-	-
Sm-50-4E_4	120	4.78	0.0227	29.70	0.74	-	-
Sm-50-4E_5	144	4.75	0.0228	25.36	0.44	-	-
Sm-50-4E_6	171	4.64	0.0227	21.41	0.58	-	-
Sm-50-4E_7	196	4.61	0.0219	18.60	0.34	-	-
Sm-50-4E_8	264	4.57	0.0225	15.90	0.43	-	-
Sm-50-4E_9	288	4.52	0.0226	13.74	0.68	-	-
Sm-50-4E_10	312	4.50	0.0226	13.33	0.58	-	-
Sm-50-4E_11	335	4.46	0.0227	12.55	0.54	-	-
Sm-50-4E_12	364	4.45	0.0227	11.88	0.54	-	-
Sm-50-4E_13	432	4.45	0.0229	10.41	0.58	-	-
Sm-50-4E_14	455	4.48	0.0228	10.42	0.58	-	-
Sm-50-4E_15	480	4.48	0.0227	9.60	0.56	-	-
Sm-50-4E_16	504	4.46	0.0216	9.54	0.58	-	-
Sm-50-4E_17	535	4.44	0.0228	9.70	0.60	-	-
Sm-50-4E_18	600	4.45	0.0225	9.07	0.64	-	-
Sm-50-4E_19	623	4.43	0.0233	8.86	0.60	-	-
Sm-50-4E_20	647	4.44	0.0225	8.55	0.67	-	-
Sm-50-4E_21	672	4.40	0.0225	8.13	0.65	-	-
Sm-50-4E_22	700	4.38	0.0225	8.01	0.65	-	-
Sm-50-4E_23	768	4.36	0.0217	7.93	0.75	-	-
Sm-50-4E_24	791	4.40	0.0224	7.33	0.65	-	-
Sm-50-4E_25	815	4.39	0.0225	7.04	0.62	-	-
Sm-50-4E_26	839	4.38	0.0225	6.92	0.75	-	-
Sm-50-4E_27	867	4.37	0.0225	6.95	0.79	-	-
Sm-50-4E_28	936	4.31	0.0199	6.97	0.80	-	-
Sm-50-4E_29	960	4.37	0.0225	6.29	0.62	-	-
Sm-50-4E_30	984	4.39	0.0226	6.53	0.71	-	-
Sm-50-4E_31	1008	4.33	0.0226	6.19	0.64	-	-
Sm-50-4E_32	1039	4.37	0.0215	6.02	0.63	-	-
Sm-50-4E_33	1104	4.34	0.0222	6.25	0.60	-	-
Sm-50-4E_34	1128	4.40	0.0227	6.32	0.67	-	-
Sm-50-4E_35	1152	4.34	0.0225	6.07	0.70	-	-
Sm-50-4E_36	1176	4.34	0.0225	5.79	0.74	-	-
Sm-50-4E_37	1207	4.34	0.0225	5.51	0.66	-	-
Sm-50-4E_38	1272	4.39	0.0220	5.21	0.72	-	-
Sm-50-4E_39	1296	4.30	0.0232	5.85	0.73	-	-
Sm-50-4E_40	1320	4.26	0.0222	5.88	0.78	-	-
Sm-50-4E_41	1344	4.30	0.0222	5.62	0.81	-	-
Sm-50-4E_42	1371	4.21	0.0223	5.15	0.78	-	-
Sm-50-4E_43	1399	4.29	0.0221	5.37	0.79	-	-
Sm-50-4E_44	1464	4.34	0.0219	5.01	0.76	-	-
Sm-50-4E_45	1488	4.34	0.0220	4.64	0.70	-	-
Sm-50-4E_46	1512	4.28	0.0222	4.51	0.72	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-4E_47	1545	4.37	0.0222	4.71	0.76	-	-
Sm-50-4E_48	1608	4.37	0.0216	4.51	0.73	-	-
Sm-50-4E_49	1632	4.38	0.0220	4.52	0.79	-	-
Sm-50-4E_50	1656	4.34	0.0221	4.19	0.69	-	-
Sm-50-4E_51	1680	4.29	0.0220	4.27	0.67	-	-
Sm-50-4E_52	1704	4.34	0.0222	4.14	0.79	-	-
Sm-50-4E_53	1728	4.33	0.0225	4.41	0.70	-	-
Sm-50-4E_54	1752	4.33	0.0223	4.17	0.67	-	-
Sm-50-4E_55	1775	4.32	0.0223	4.13	0.75	-	-

Sm_50_5b masa 0.0902 g		Temperatura 50 °C		pH inicial 5.16			
		Solución 0.0004 M AcOH + 0.0018 M KAcO + 0.01 M KNO3					
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_50_5b_1	24	3.04	0.0191	317.87	11.30	-	-
Sm_50_5b_2	48	4.26	0.0137	33.11	4.20	-	-
Sm_50_5b_3	72	4.92	0.0153	16.59	2.17	-	-
Sm_50_5b_4	99	5.15	0.0203	7.26	2.97	-	-
Sm_50_5b_5	169	5.85	0.0205	6.16	5.64	-	-
Sm_50_5b_6	216	5.78	0.0204	4.56	7.16	-	-
Sm_50_5b_7	240	5.93	0.0198	3.88	6.86	-	-
Sm_50_5b_8	267	5.75	0.0203	3.30	6.16	-	-
Sm_50_5b_9	337	5.73	0.0204	2.90	5.93	-	-
Sm_50_5b_10	408	5.92	0.0203	2.44	6.23	-	-
Sm_50_5b_11	436	5.89	0.0207	2.32	5.94	-	-
Sm_50_5b_12	528	5.84	0.0207	2.18	4.75	-	-
Sm_50_5b_13	552	5.69	0.0207	1.94	3.87	-	-
Sm_50_5b_14	576	5.73	0.0207	2.08	4.29	-	-
Sm_50_5b_15	603	5.79	0.0207	2.09	4.28	-	-
Sm_50_5b_16	672	5.69	0.0194	2.20	3.61	-	-
Sm_50_5b_17	696	5.59	0.0208	2.25	2.52	-	-
Sm_50_5b_18	720	5.68	0.0207	2.07	2.81	-	-
Sm_50_5b_19	744	5.73	0.0206	2.11	3.00	-	-
Sm_50_5b_20	772	5.64	0.0206	2.48	3.86	-	-
Sm_50_5b_21	840	5.81	0.0207	2.13	2.53	-	-
Sm_50_5b_22	864	5.70	0.0207	2.05	2.11	-	-
Sm_50_5b_23	888	5.77	0.0208	2.08	2.09	-	-
Sm_50_5b_24	912	5.76	0.0209	2.13	2.16	-	-
Sm_50_5b_25	940	5.77	0.0207	2.06	2.04	-	-
Sm_50_5b_26	1008	5.70	0.0208	2.04	1.82	-	-
Sm_50_5b_27	1032	5.76	0.0207	2.52	1.56	-	-
Sm_50_5b_28	1056	5.67	0.0207	2.18	1.66	-	-
Sm_50_5b_29	1080	5.90	0.0206	2.23	1.91	-	-
Sm_50_5b_30	1107	5.82	0.0208	2.09	1.72	-	-
Sm_50_5b_31	1176	6.16	0.0206	2.10	1.79	-	-
Sm_50_5b_32	1200	5.88	0.0207	2.07	1.34	-	-
Sm_50_5b_33	1224	5.82	0.0206	2.11	1.42	-	-
Sm_50_5b_34	1248	5.80	0.0207	2.11	1.41	-	-
Sm_50_5b_35	1276	5.83	0.0208	2.12	1.26	-	-
Sm_50_5b_36	1344	5.85	0.0208	2.05	1.21	-	-
Sm_50_5b_37	1369	5.85	0.0209	2.24	1.17	-	-
Sm_50_5b_38	1392	5.74	0.0207	2.03	1.26	-	-
Sm_50_5b_39	1416	5.85	0.0206	2.14	1.10	-	-
Sm_50_5b_40	1443	5.82	0.0207	2.06	0.92	-	-
Sm_50_5b_41	1512	5.93	0.0205	2.07	0.95	-	-
Sm_50_5b_42	1536	5.71	0.0204	2.08	1.04	-	-
Sm_50_5b_43	1560	5.72	0.0204	2.02	1.06	-	-
Sm_50_5b_44	1584	5.70	0.0202	2.08	1.22	-	-
Sm_50_5b_45	1611	5.75	0.0204	2.12	-	-	-
Sm_50_5b_46	1680	5.72	0.0201	2.09	1.10	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_50_5b_47	1704	5.85	0.0196	2.21	1.18	-	-
Sm_50_5b_48	1730	5.81	0.0205	2.06	1.00	-	-
Sm_50_5b_49	1778	5.75	0.0206	2.15	0.89	-	-
Sm_50_5b_50	1848	5.77	0.0204	2.10	0.85	-	-
Sm_50_5b_51	1872	5.72	0.0206	2.01	0.89	-	-
Sm_50_5b_52	1895	5.70	0.0204	2.11	0.88	-	-
Sm_50_5b_53	1920	5.82	0.0203	2.05	0.81	-	-
Sm_50_5b_54	1947	5.91	0.0120	2.34	-	-	-
Sm_50_5b_55	2016	5.77	0.0199	2.35	0.48	-	-
Sm_50_5b_56	2040	5.70	0.0201	2.17	0.82	-	-
Sm_50_5b_57	2064	5.73	0.0206	2.07	0.81	-	-
Sm_50_5b_58	2088	5.88	0.0202	2.13	1.31	-	-
Sm_50_5b_59	2115	5.89	0.0202	2.81	0.88	-	-
Sm_50_5b_60	2184	5.89	0.0203	2.23	0.69	-	-
Sm_50_5b_61	2208	5.80	0.0203	2.39	0.80	-	-
Sm_50_5b_62	2232	5.92	0.0203	2.43	0.81	-	-
Sm_50_5b_63	2256	5.86	0.0203	2.10	0.59	-	-
Sm_50_5b_64	2283	5.80	0.0205	2.13	0.55	-	-
Sm_50_5b_65	2352	5.84	0.0206	2.16	0.59	-	-
Sm_50_5b_66	2379	5.85	0.0196	2.16	0.60	-	-
Sm_50_5b_67	2402	5.89	0.0216	2.33	0.53	-	-
Sm_50_5b_68	2451	5.97	0.0200	2.11	0.70	-	-
Sm_50_5b_69	2521	5.82	0.0202	2.04	0.68	-	-
Sm_50_5b_70	2544	5.79	0.0205	1.92	0.58	-	-
Sm_50_5b_71	2568	5.80	0.0206	1.93	0.47	-	-
Sm_50_5b_72	2592	5.80	0.0055	-	-	-	-

Sm_50_9b masa 0.0891 g		Temperatura 50 °C Solución 0.0004 M K ₂ CO ₃ + 0.0015 M KHCO ₃ + 0.01 M KNO ₃		pH inicial 8.96			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_50_9b_1	21	8.43	0.0201	167.40	32.28	-	-
Sm_50_9b_2	44	7.24	0.0206	142.32	0.97	-	-
Sm_50_9b_3	63	7.03	0.0189	127.50	0.52	-	-
Sm_50_9b_4	85	7.31	0.0202	136.30	0.15	-	-
Sm_50_9b_5	109	6.99	0.0207	112.32	0.26	-	-
Sm_50_9b_6	133	6.89	0.0206	107.79	0.10	-	-
Sm_50_9b_7	163	7.04	0.0206	102.76	0.16	-	-
Sm_50_9b_8	225	6.84	0.0206	98.81	0.35	-	-
Sm_50_9b_9	251	7.04	0.0205	91.37	0.20	-	-
Sm_50_9b_10	275	7.27	0.0205	91.22	0.29	-	-
Sm_50_9b_11	299	7.18	0.0205	93.64	0.51	-	-
Sm_50_9b_12	326	6.54	0.0206	93.97	0.23	-	-
Sm_50_9b_13	394	6.87	0.0196	95.81	0.25	-	-
Sm_50_9b_14	418	6.67	0.0205	94.89	0.18	-	-
Sm_50_9b_15	442	7.18	0.0206	95.29	0.38	-	-
Sm_50_9b_16	466	7.07	0.0206	94.34	0.41	-	-
Sm_50_9b_17	498	6.70	0.0205	83.82	0.12	-	-
Sm_50_9b_18	561	6.63	0.0206	90.82	0.28	-	-
Sm_50_9b_19	587	6.59	0.0206	90.24	0.25	-	-
Sm_50_9b_20	610	6.64	0.0206	88.23	0.32	-	-
Sm_50_9b_21	634	6.50	0.0206	87.65	-	-	-
Sm_50_9b_22	662	6.53	0.0207	89.39	-	-	-
Sm_50_9b_23	729	6.60	0.0206	89.54	0.03	-	-
Sm_50_9b_24	754	6.60	0.0173	85.55	0.03	-	-
Sm_50_9b_25	778	6.49	0.0139	78.22	0.52	-	-
Sm_50_9b_26	802	6.29	0.0207	68.25	0.29	-	-
Sm_50_9b_27	830	6.64	0.0207	49.48	0.26	-	-
Sm_50_9b_28	899	6.01	0.0206	51.04	0.03	-	-
Sm_50_9b_29	923	6.17	0.0207	53.36	0.24	-	-
Sm_50_9b_30	947	5.64	0.0208	55.09	0.22	-	-
Sm_50_9b_31	970	5.60	0.0208	56.99	-	-	-
Sm_50_9b_32	998	6.32	0.0208	57.95	0.18	-	-
Sm_50_9b_33	1067	6.27	0.0207	59.04	0.22	-	-
Sm_50_9b_34	1092	6.31	0.0207	61.42	0.15	-	-
Sm_50_9b_35	1138	6.41	0.0206	62.15	0.15	-	-
Sm_50_9b_36	1166	6.38	0.0208	62.12	0.20	-	-
Sm_50_9b_37	1233	6.44	0.0207	62.41	0.22	-	-
Sm_50_9b_38	1257	6.11	0.0208	60.42	0.09	-	-
Sm_50_9b_39	1281	6.28	0.0201	63.63	0.00	-	-
Sm_50_9b_40	1306	6.30	0.0208	63.34	0.03	-	-
Sm_50_9b_41	1335	6.18	0.0207	63.24	0.15	-	-
Sm_50_9b_42	1401	6.29	0.0207	64.21	0.09	-	-
Sm_50_9b_43	1427	6.35	0.0207	63.95	0.09	-	-
Sm_50_9b_44	1450	6.35	0.0207	63.50	0.20	-	-

Anexo II

Sm_50_10b masa 0.0891 g		Temperatura 50 °C Solución 0.0025 M $K_2B_4O_7 \times 4H_2O$ + 0.01 M KNO_3		pH inicial 8.96			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μ M)	Al (μ M)	Mg (μ M)	Fe (μ M)
Sm_50_10b_1	29	4.13	0.0206	181.32	5.99	* faltan estos	datos
Sm_50_10b_2	96	3.91	0.0201	136.53	1.90	-	-
Sm_50_10b_3	120	6.32	0.0207	21.08	0.56	-	-
Sm_50_10b_4	144	7.65	0.0207	10.88	0.66	-	-
Sm_50_10b_5	168	8.16	0.0209	9.19	0.77	-	-
Sm_50_10b_6	196	8.19	0.0208	8.40	1.01	-	-
Sm_50_10b_7	266	8.21	0.0208	6.63	1.49	-	-
Sm_50_10b_8	312	7.34	0.0206	4.89	1.35	-	-
Sm_50_10b_9	337	8.02	0.0206	4.56	1.55	-	-
Sm_50_10b_10	364	8.39	0.0190	3.88	1.91	-	-
Sm_50_10b_11	433	8.16	0.0213	3.42	1.65	-	-
Sm_50_10b_12	504	8.62	0.0203	2.94	1.95	-	-
Sm_50_10b_13	532	8.33	0.0219	2.89	3.11	-	-
Sm_50_10b_14	625	7.92	0.0207	2.67	1.82	-	-
Sm_50_10b_15	649	7.37	0.0207	2.70	1.89	-	-
Sm_50_10b_16	672	7.6	0.0207	2.83	1.74	-	-
Sm_50_10b_17	700	7.4	0.0206	2.71	1.85	-	-
Sm_50_10b_18	768	8.26	0.0206	2.49	1.69	-	-
Sm_50_10b_19	793	8.15	0.0206	2.50	1.71	-	-
Sm_50_10b_20	816	7.76	0.0204	2.75	2.25	-	-
Sm_50_10b_21	840	7.85	0.0205	2.68	1.95	-	-
Sm_50_10b_22	868	8.22	0.0206	2.51	2.28	-	-
Sm_50_10b_23	936	8.12	0.0206	2.58	1.84	-	-
Sm_50_10b_24	960	7.8	0.0206	2.51	1.71	-	-
Sm_50_10b_25	984	8.09	0.0208	2.57	1.69	-	-
Sm_50_10b_26	1008	8.15	0.0206	3.03	1.65	-	-
Sm_50_10b_27	1036	7.78	0.0203	2.58	1.91	-	-
Sm_50_10b_28	1104	7.72	0.0205	2.59	1.58	-	-
Sm_50_10b_29	1129	7.68	0.0203	2.52	1.63	-	-
Sm_50_10b_30	1152	7.93	0.0205	2.59	1.45	-	-
Sm_50_10b_31	1176	7.87	0.0205	2.54	1.51	-	-
Sm_50_10b_32	1203	7.75	0.0206	2.69	1.64	-	-
Sm_50_10b_33	1272	8.26	0.0203	2.61	1.50	-	-
Sm_50_10b_34	1296	7.78	0.0205	2.56	1.61	-	-
Sm_50_10b_35	1320	8.11	0.0204	2.81	1.59	-	-
Sm_50_10b_36	1345	8.17	0.0206	2.92	1.95	-	-
Sm_50_10b_37	1372	7.99	0.0206	2.82	1.62	-	-
Sm_50_10b_38	1440	7.87	0.0206	2.58	1.51	-	-
Sm_50_10b_39	1465	8.31	0.0206	2.55	1.46	-	-
Sm_50_10b_40	1488	8.2	0.0206	2.58	1.47	-	-
Sm_50_10b_41	1512	8	0.0206	2.93	1.61	-	-
Sm_50_10b_42	1539	7.96	0.0207	2.66	1.67	-	-
Sm_50_10b_43	1609	8.21	0.0206	2.64	1.66	-	-
Sm_50_10b_44	1633	8.2	0.0205	2.58	1.66	-	-
Sm_50_10b_45	1657	8.01	0.0205	2.56	1.34	-	-
Sm_50_10b_46	1680	8.19	0.0203	2.72	1.65	-	-

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_50_10b_47	1707	7.93	0.0205	2.55	1.40	-	-
Sm_50_10b_48	1777	8.16	0.0204	2.65	1.38	-	-
Sm_50_10b_49	1800	8.3	0.0206	2.73	1.58	-	-
Sm_50_10b_50	1827	8.09	0.0204	2.65	1.33	-	-
Sm_50_10b_51	1875	8.21	0.0207	2.71	1.34	-	-
Sm_50_10b_52	1944	8.18	0.0205	2.62	1.25	-	-
Sm_50_10b_53	1969	8.31	0.0206	2.89	1.59	-	-
Sm_50_10b_54	1992	8.23	0.0205	2.62	1.37	-	-
Sm_50_10b_55	2016	8.26	0.0205	2.61	1.33	-	-
Sm_50_10b_56	2045	8.13	0.0117	2.79	1.72	-	-
Sm_50_10b_57	2113	8.36	0.0204	2.89	1.29	-	-
Sm_50_10b_58	2136	8.24	0.0203	2.66	1.34	-	-
Sm_50_10b_59	2160	8.22	0.0208	2.66	1.30	-	-
Sm_50_10b_60	2184	8.2	0.0205	2.93	1.34	-	-
Sm_50_10b_61	2211	8.1	0.0205	2.74	1.46	-	-
Sm_50_10b_62	2280	8.22	0.0205	2.84	1.51	-	-
Sm_50_10b_63	2305	8.04	0.0204	2.79	1.95	-	-
Sm_50_10b_64	2328	8.31	0.0205	3.01	1.53	-	-
Sm_50_10b_65	2352	7.85	0.0204	2.80	1.55	-	-
Sm_50_10b_66	2379	8.23	0.0205	2.70	1.32	-	-
Sm_50_10b_67	2449	7.41	0.0204	2.81	1.66	-	-
Sm_50_10b_68	2475	7.52	0.0202	2.76	1.62	-	-
Sm_50_10b_69	2498	8.08	0.0204	2.70	1.18	-	-
Sm_50_10b_70	2547	7.53	0.0201	2.75	1.38	-	-
Sm_50_10b_71	2618	8.26	0.0201	2.65	1.24	-	-
Sm_50_10b_72	2640	7.93	0.0204	2.68	1.27	-	-
Sm_50_10b_73	2664	8.17	0.0205	3.13	1.24	-	-
Sm_50_10b_74	2688	8.09	0.0205	2.71	1.37	-	-
Sm_50_10b_75	2715	8.01	0.0205	2.67	1.27	-	-
Sm_50_10b_76	2785	8.22	0.0204	2.62	1.30	-	-
Sm_50_10b_77	2808	8.15	0.0204	2.88	1.30	-	-
Sm_50_10b_78	2833	8.05	0.0203	2.72	1.08	-	-
Sm_50_10b_79	2859	8.27	0.0204	2.95	1.25	-	-

Anexo II

Sm_50_10c masa 0.0905 g		Temperatura 50 °C		pH inicial 10.03			
		Solución 0.0015 M KHCO ₃ + 0.0004 M K ₂ CO ₃ 0.01 M KNO ₃					
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm_50_10c_1	12	9.84	0.0254	112.30	4.13	* faltan estos	datos
Sm_50_10c_2	23	9.91	0.0201	136.54	12.41	-	-
Sm_50_10c_3	36	9.81	0.0207	92.87	18.11	-	-
Sm_50_10c_4	47	9.98	0.0207	68.12	17.55	-	-
Sm_50_10c_5	60	9.95	0.0209	56.31	16.78	-	-
Sm_50_10c_6	71	9.95	0.0208	47.58	15.00	-	-
Sm_50_10c_7	84	9.88	0.0208	40.85	13.32	-	-
Sm_50_10c_8	96	9.92	0.0206	36.98	12.00	-	-
Sm_50_10c_9	108	9.89	0.0206	34.28	11.32	-	-
Sm_50_10c_10	120	9.94	0.0190	32.39	10.67	-	-
Sm_50_10c_11	132	9.92	0.0213	30.06	10.06	-	-
Sm_50_10c_12	144	9.88	0.0203	27.92	8.76	-	-
Sm_50_10c_13	156	9.84	0.0219	26.56	7.79	-	-
Sm_50_10c_14	167	9.85	0.0207	25.48	7.35	-	-
Sm_50_10c_15	180	9.88	0.0207	24.35	7.35	-	-
Sm_50_10c_16	191	9.86	0.0207	22.93	6.79	-	-
Sm_50_10c_17	204	9.85	0.0206	22.63	6.73	-	-
Sm_50_10c_18	216	9.84	0.0206	21.59	6.58	-	-
Sm_50_10c_19	228	9.87	0.0206	20.83	6.29	-	-
Sm_50_10c_20	240	9.85	0.0204	20.35	6.03	-	-
Sm_50_10c_21	252	9.83	0.0205	24.21	6.11	-	-
Sm_50_10c_22	263	9.78	0.0206	18.82	6.86	-	-
Sm_50_10c_23	276	9.73	0.0206	17.87	7.06	-	-
Sm_50_10c_24	288	9.84	0.0206	17.58	6.21	-	-
Sm_50_10c_25	300	9.82	0.0208	17.56	5.81	-	-
Sm_50_10c_26	312	9.83	0.0206	16.68	5.22	-	-
Sm_50_10c_27	324	9.76	0.0203	16.14	5.28	-	-
Sm_50_10c_28	336	9.83	0.0205	15.51	5.42	-	-
Sm_50_10c_29	348	9.83	0.0203	14.77	6.00	-	-
Sm_50_10c_30	360	9.82	0.0205	15.17	4.00	-	-

Sm_50_11.5 masa 0.2708 g		Temperatura 50 °C solución 0.005M KOH		pH inicial 11.77			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-11.5_1	69	10.12	0.0192	110.37	28.40	-	-
Sm-50-11.5_2	93	11.32	0.0193	64.91	22.63	-	-
Sm-50-11.5_3	117	10.89	0.0192	59.74	20.44	-	-
Sm-50-11.5_4	145	11.23	0.0193	56.12	17.18	-	-
Sm-50-11.5_5	237	10.12	0.0192	50.03	13.42	-	-
Sm-50-11.5_6	261	11.11	0.0187	32.68	10.01	-	-
Sm-50-11.5_7	285	11.25	0.0199	29.36	8.28	-	-
Sm-50-11.5_8	309	10.9	0.0194	37.95	9.76	-	-
Sm-50-11.5_9	337	10.84	0.0192	40.86	9.69	-	-
Sm-50-11.5_10	405	10.1	0.0192	39.82	9.45	-	-
Sm-50-11.5_11	429	10.98	0.0192	35.50	8.61	-	-
Sm-50-11.5_12	453	11.02	0.0194	33.38	8.62	-	-
Sm-50-11.5_13	477	11.333	0.0193	33.34	9.00	-	-
Sm-50-11.5_14	505	10.91	0.0193	28.49	7.86	-	-
Sm-50-11.5_15	573	10.06	0.0189	30.79	7.64	-	-
Sm-50-11.5_16	597	11.17	0.0198	27.75	7.28	-	-
Sm-50-11.5_17	621	11.35	0.0194	28.43	7.29	-	-
Sm-50-11.5_18	646	11.26	0.0193	30.33	7.23	-	-
Sm-50-11.5_19	673	11.25	0.0195	26.35	6.84	-	-
Sm-50-11.5_20	741	10.09	0.0192	29.57	6.49	-	-
Sm-50-11.5_21	766	11.39	0.0193	25.64	6.26	-	-
Sm-50-11.5_22	790	11.23	0.0193	24.27	5.60	-	-
Sm-50-11.5_23	813	10.92	0.0185	21.45	5.74	-	-
Sm-50-11.5_24	841	10.86	0.0193	8.70	2.84	-	-
Sm-50-11.5_25	909	10.38	0.0192	5.34	2.44	-	-
Sm-50-11.5_26	934	11.24	0.0201	14.08	3.35	-	-
Sm-50-11.5_27	958	11.25	0.0194	30.79	6.35	-	-
Sm-50-11.5_28	981	11.26	0.0186	27.46	6.34	-	-
Sm-50-11.5_29	1009	11.26	0.0193	0.00	0.00	-	-
Sm-50-11.5_30	1077	9.99	0.0184	28.96	6.27	-	-
Sm-50-11.5_31	1101	11.16	0.0197	22.55	5.89	-	-
Sm-50-11.5_32	1125	11.07	0.0193	24.32	5.98	-	-
Sm-50-11.5_33	1150	10.75	0.0193	24.36	6.01	-	-
Sm-50-11.5_34	1176	10.52	0.0193	24.07	6.13	-	-
Sm-50-11.5_35	1247	10.83	0.0189	13.14	0.00	-	-
Sm-50-11.5_36	1269	10.98	0.0192	22.53	5.57	-	-
Sm-50-11.5_37	1293	10.41	0.0193	21.64	5.29	-	-
Sm-50-11.5_38	1317	10.35	0.0192	21.67	5.31	-	-
Sm-50-11.5_39	1345	10.52	0.0192	21.86	5.28	-	-
Sm-50-11.5_40	1413	9.88	0.0189	20.66	5.31	-	-
Sm-50-11.5_41	1437	10.53	0.0191	20.10	4.85	-	-
Sm-50-11.5_42	1462	10.64	0.0194	21.57	4.77	-	-
Sm-50-11.5_43	1486	10.45	0.0193	19.68	4.73	-	-
Sm-50-11.5_44	1512	10.43	0.0193	19.23	4.89	-	-
Sm-50-11.5_45	1606	10.01	0.0191	17.34	4.21	-	-
Sm-50-11.5_46	1629	10.23	0.0198	15.77	4.05	-	-

Anexo II

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-11.5_47	1653	10.19	0.0193	15.97	4.04	-	-
Sm-50-11.5_48	1681	10.19	0.0186	15.78	4.20	-	-
Sm-50-11.5_49	1749	9.86	0.0193	15.22	3.98	-	-
Sm-50-11.5_50	1774	10.36	0.0192	14.37	3.82	-	-
Sm-50-11.5_51	1798	10.05	0.0193	14.38	3.61	-	-
Sm-50-11.5_52	1822	10.04	0.0185	14.00	3.67	-	-
Sm-50-11.5_53	1849	10.03	0.0192	13.58	3.83	-	-
Sm-50-11.5_54	1917	9.96	0.0195	13.06	3.66	-	-
Sm-50-11.5_55	1941	10.06	0.0192	12.39	3.38	-	-
Sm-50-11.5_56	1966	9.92	0.0193	11.72	3.14	-	-
Sm-50-11.5_57	1989	9.92	0.0193	11.32	3.00	-	-

Sm_50_12.5 masa 0.0903 g		Temperatura 50 °C solución 0.05 M KOH		pH inicial 12.29			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-12.5_1	38	12.29	0.0190	187.55	79.84	-	-
Sm-50-12.5_2	74	12.37	0.0206	121.34	54.12	-	-
Sm-50-12.5_3	97	12.39	0.0205	114.30	45.13	-	-
Sm-50-12.5_4	116	12.39	0.0205	103.60	38.43	-	-
Sm-50-12.5_5	138	12.38	0.0205	97.39	40.35	-	-
Sm-50-12.5_6	162	12.39	0.0212	93.33	35.04	-	-
Sm-50-12.5_7	186	12.49	0.0205	92.41	34.17	-	-
Sm-50-12.5_8	216	12.43	0.0204	84.98	35.79	-	-
Sm-50-12.5_9	278	0	0.0000	-	-	-	-
Sm-50-12.5_10	304	12.36	0.0203	89.79	36.22	-	-
Sm-50-12.5_11	328	12.38	0.0205	74.06	29.83	-	-
Sm-50-12.5_12	352	12.38	0.0204	69.50	25.92	-	-
Sm-50-12.5_13	378	12.39	0.0204	68.80	22.39	-	-
Sm-50-12.5_14	447	12.36	0.0204	64.56	22.87	-	-
Sm-50-12.5_15	471	12.5	0.0203	60.06	23.82	-	-
Sm-50-12.5_16	495	12.6	0.0203	60.06	17.89	-	-
Sm-50-12.5_17	519	12.59	0.0203	61.02	18.16	-	-
Sm-50-12.5_18	547	12.41	0.0203	56.17	17.80	-	-
Sm-50-12.5_19	614	12.35	0.0203	71.35	20.49	-	-
Sm-50-12.5_20	640	12.52	0.0203	52.50	16.16	-	-
Sm-50-12.5_21	663	12.41	0.0203	47.93	16.65	-	-
Sm-50-12.5_22	687	12.49	0.0204	48.65	16.04	-	-
Sm-50-12.5_23	715	12.36	0.0203	48.30	16.01	-	-
Sm-50-12.5_24	782	12.35	0.0205	55.82	17.28	-	-
Sm-50-12.5_25	807	12.38	0.0205	53.97	13.59	-	-
Sm-50-12.5_26	831	12.58	0.0204	52.72	-	-	-
Sm-50-12.5_27	855	12.68	0.0204	51.71	12.83	-	-
Sm-50-12.5_28	882	12.38	0.0204	56.58	13.63	-	-
Sm-50-12.5_29	952	12.33	0.0206	54.19	16.31	-	-
Sm-50-12.5_30	976	12.74	0.0204	48.89	12.40	-	-
Sm-50-12.5_31	1000	12.31	0.0203	46.94	11.07	-	-
Sm-50-12.5_32	1023	12.28	0.0210	42.08	12.20	-	-
Sm-50-12.5_33	1051	12.81	0.0204	40.67	12.13	-	-
Sm-50-12.5_34	1120	12.38	0.0203	41.51	-	-	-
Sm-50-12.5_35	1145	12.42	0.0203	38.29	12.14	-	-
Sm-50-12.5_36	1191	12.43	0.0203	35.84	12.23	-	-
Sm-50-12.5_37	1219	12.3	0.0203	38.33	12.15	-	-
Sm-50-12.5_38	1286	12.45	0.0203	40.54	12.26	-	-
Sm-50-12.5_39	1310	12.52	0.0203	40.31	11.34	-	-
Sm-50-12.5_40	1334	12.37	0.0203	39.16	11.60	-	-
Sm-50-12.5_41	1358	12.38	0.0202	37.02	11.79	-	-
Sm-50-12.5_42	1388	12.39	0.0199	37.92	12.75	-	-
Sm-50-12.5_43	1454	12.07	0.0197	38.39	11.59	-	-
Sm-50-12.5_44	1480	12.32	0.0202	35.04	12.70	-	-
Sm-50-12.5_45	1503	12.48	0.0201	33.16	12.65	-	-

Anexo II

Sm_50_13.5 masa 0.0905 g		Temperatura 50 °C solución 0.5M KOH		pH inicial 13.32			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-13.5_1	67	13.19	0.0183	485.98	151.20	-	-
Sm-50-13.5_2	92	13.31	0.0212	312.50	93.50	-	-
Sm-50-13.5_3	115	13.35	0.0241	221.81	70.75	-	-
Sm-50-13.5_4	139	13.45	0.0220	221.19	67.95	-	-
Sm-50-13.5_5	166	13.33	0.0221	224.11	65.94	-	-
Sm-50-13.5_6	235	13.40	0.0210	177.09	50.28	-	-
Sm-50-13.5_7	259	13.30	0.0209	154.93	47.19	-	-
Sm-50-13.5_8	283	13.31	0.0210	149.20	45.59	-	-
Sm-50-13.5_9	307	13.34	0.0209	143.91	44.39	-	-
Sm-50-13.5_10	334	13.46	0.0208	136.10	39.86	-	-
Sm-50-13.5_11	403	13.36	0.0207	130.09	42.66	-	-
Sm-50-13.5_12	427	13.51	0.0207	126.21	36.21	-	-
Sm-50-13.5_13	452	13.22	0.0207	125.09	36.13	-	-
Sm-50-13.5_14	475	13.44	0.0210	124.33	24.97	-	-
Sm-50-13.5_15	499	13.35	0.0205	116.71	34.96	-	-
Sm-50-13.5_16	572	13.52	0.0204	110.73	37.52	-	-
Sm-50-13.5_17	596	13.40	0.0206	113.44	33.33	-	-
Sm-50-13.5_18	619	13.50	0.0207	111.37	33.97	-	-
Sm-50-13.5_19	647	13.50	0.0205	106.95	33.52	-	-
Sm-50-13.5_20	740	13.40	0.0197	107.78	32.69	-	-
Sm-50-13.5_21	763	13.41	0.0203	103.93	33.62	-	-
Sm-50-13.5_22	787	13.45	0.0207	98.45	33.33	-	-
Sm-50-13.5_23	812	13.48	0.0207	93.54	29.16	-	-
Sm-50-13.5_24	839	13.50	0.0205	88.47	30.07	-	-
Sm-50-13.5_25	907	13.40	0.0206	78.06	30.95	-	-
Sm-50-13.5_26	931	13.43	0.0206	84.47	28.50	-	-
Sm-50-13.5_27	959	13.39	0.0205	82.40	35.12	-	-
Sm-50-13.5_28	1007	13.28	0.0215	82.64	33.04	-	-
Sm-50-13.5_29	1076	13.34	0.0210	76.48	30.31	-	-
Sm-50-13.5_30	1099	13.20	0.0207	85.45	29.16	-	-
Sm-50-13.5_31	1123	13.30	0.0207	81.66	34.24	-	-
Sm-50-13.5_32	1175	13.36	0.0206	78.12	33.41	-	-
Sm-50-13.5_33	1245	13.35	0.0207	81.23	27.29	-	-
Sm-50-13.5_34	1267	13.46	0.0207	79.94	30.28	-	-
Sm-50-13.5_35	1291	13.39	0.0207	71.31	30.56	-	-
Sm-50-13.5_36	1315	13.40	0.0189	84.33	25.82	-	-
Sm-50-13.5_37	1346	13.67	0.0207	77.57	25.93	-	-
Sm-50-13.5_38	1411	13.53	0.0205	74.93	24.15	-	-
Sm-50-13.5_39	1435	13.52	0.0203	74.25	25.87	-	-
Sm-50-13.5_40	1459	13.41	0.0207	71.69	25.03	-	-
Sm-50-13.5_41	1483	13.22	0.0204	71.50	22.71	-	-
Sm-50-13.5_42	1510	13.39	0.0204	71.88	22.04	-	-
Sm-50-13.5_43	1579	13.63	0.0205	68.95	23.76	-	-
Sm-50-13.5_44	1604	13.52	0.0205	70.28	22.84	-	-
Sm-50-13.5_45	1627	13.26	0.0204	70.65	22.30	-	-
Sm-50-13.5_46	1652	13.41	0.0207	72.10	22.48	-	-

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-50-13.5_47	1683	13.42	0.0203	76.82	32.83	-	-
Sm-50-13.5_48	1747	13.44	0.0205	69.75	23.76	-	-
Sm-50-13.5_49	1772	13.41	0.0202	75.79	20.88	-	-
Sm-50-13.5_50	1795	13.32	0.0206	71.44	23.52	-	-
Sm-50-13.5_51	1819	13.43	0.0204	71.33	25.35	-	-
Sm-50-13.5_52	1847	13.38	0.0204	70.36	24.22	-	-
Sm-50-13.5_53	1916	13.46	0.0080	77.19	27.27	-	-

Anexo II

Sme_70_1c masa 0.0908 g		Temperatura 70 °C pH inicial 1.19 solución 0.1M HNO3 + 0.01M KNO3					
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-70-1c_1	0.333	1.21	0.9561	69.56	18.17	-	<L.D.
Sm-70-1c_2	0.500	1.20	1.5876	107.29	23.94	-	-
Sm-70-1c_3	0.667	1.21	1.6752	142.29	24.16	-	-
Sm-70-1c_4	0.833	1.19	1.6563	173.23	27.41	-	-
Sm-70-1c_5	1.000	1.19	1.6320	161.22	28.04	-	-
Sm-70-1c_6	1.167	1.19	1.6412	146.10	30.02	-	-
Sm-70-1c_7	1.333	1.19	1.6324	136.51	32.95	-	-
Sm-70-1c_8	1.500	1.19	1.6886	123.27	32.41	-	-
Sm-70-1c_9	1.667	1.19	1.6500	108.93	32.23	-	-
Sm-70-1c_10	1.833	1.19	1.6808	100.37	30.70	-	-
Sm-70-1c_11	2.000	1.18	1.6377	86.14	28.32	-	-
Sm-70-1c_12	2.167	1.18	1.6729	81.54	28.03	-	-
Sm-70-1c_13	2.333	1.16	1.6646	71.36	26.09	-	-
Sm-70-1c_14	2.500	1.18	1.6807	71.28	25.44	-	-
Sm-70-1c_15	2.667	1.16	1.6309	73.17	26.47	-	-
Sm-70-1c_16	2.833	1.15	1.6376	67.46	26.14	-	-
Sm-70-1c_17	3.000	1.15	1.6888	63.61	24.63	-	-
Sm-70-1c_18	3.167	1.15	1.6697	62.73	26.03	-	-
Sm-70-1c_19	3.333	1.14	1.6464	58.70	24.62	-	-
Sm-70-1c_20	3.500	1.14	1.6888	55.19	22.63	-	-
Sm-70-1c_21	3.667	1.14	1.6371	47.21	17.17	-	-
Sm-70-1c_22	3.833	1.15	1.6803	51.03	17.49	-	-
Sm-70-1c_23	4.000	1.14	1.6652	48.14	15.25	-	-
Sm-70-1c_24	4.167	1.14	1.6284	50.68	15.01	-	-
Sm-70-1c_25	4.333	1.14	1.6398	51.16	13.68	-	-
Sm-70-1c_26	4.500	1.14	1.6853	48.84	15.08	-	-
Sm-70-1c_27	4.667	1.13	1.6645	50.60	16.52	-	-
Sm-70-1c_28	4.833	1.14	1.6649	48.16	13.74	-	-
Sm-70-1c_29	5.017	1.13	1.4766	47.33	13.64	-	-
Sm-70-1c_30	5.167	1.13	1.9503	45.27	11.98	-	-
Sm-70-1c_31	5.350	1.13	1.3633	44.79	13.94	-	-
Sm-70-1c_32	5.517	1.13	1.6885	42.12	12.98	-	-
Sm-70-1c_33	5.683	1.13	1.6344	45.49	11.27	-	-
Sm-70-1c_34	5.850	1.12	1.6291	44.15	11.12	-	-
Sm-70-1c_35	6.017	1.12	1.6673	42.97	11.37	-	-
Sm-70-1c_36	6.183	1.12	1.6316	43.96	10.61	-	-
Sm-70-1c_37	6.350	1.12	1.6362	41.59	11.02	-	-
Sm-70-1c_38	6.517	1.12	1.6298	43.01	11.10	-	-
Sm-70-1c_39	6.683	1.11	1.6684	41.88	10.83	-	-
Sm-70-1c_40	6.850	1.11	1.5611	44.83	12.72	-	-
Sm-70-1c_41	7.017	1.11	1.6526	39.40	9.68	-	-
Sm-70-1c_42	7.250	1.11	1.1837	40.41	9.46	-	-
Sm-70-1c_43	7.417	1.11	2.3001	39.31	9.32	-	-
Sm-70-1c_44	7.567	1.11	1.8075	38.55	9.24	-	-
Sm-70-1c_45	7.733	1.11	1.4798	39.27	9.74	-	-
Sm-70-1c_46	7.900	1.10	1.6347	40.67	14.16	-	-
Sm-70-1c_47	8.067	1.11	1.6344	42.13	11.67	-	-

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-70-1c_50	8.567	1.09	1.6185	39.79	9.93	-	-
Sm-70-1c_51	8.733	1.10	1.6532	38.22	9.84	-	-
Sm-70-1c_52	8.900	1.10	1.6587	36.31	9.56	-	-
Sm-70-1c_53	9.050	1.09	1.6775	36.95	11.35	-	-
Sm-70-1c_54	9.217	1.09	1.6269	38.00	11.37	-	-
Sm-70-1c_55	9.383	1.08	1.6277	36.15	10.69	-	-

Anexo II

Sme_70_2b masa 0.0908 g		Temperatura 70 °C solución HNO3 0.1M + 0.01M KNO3		pH inicial 1.19			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (mM)	Al (mM)	Mg (mM)	Fe (mM)
Sme-70-2b_1	1.95	2.17	0.1140	412.99	5.19	-	-
Sme-70-2b_2	2.93	2.11	0.3528	278.93	6.54	-	-
Sme-70-2b_3	3.77	2.06	0.3665	189.73	8.27	-	-
Sme-70-2b_4	4.73	2.05	0.3613	160.78	9.76	-	-
Sme-70-2b_5	5.78	2.05	0.3384	177.43	9.63	-	-
Sme-70-2b_6	6.78	2.04	0.3688	184.18	9.79	-	-
Sme-70-2b_7	7.75	2.03	0.3520	136.33	13.65	-	-
Sme-70-2b_8	8.77	2.02	0.3446	93.24	16.85	13.77	5.14
Sme-70-2b_9	9.77	2.03	0.3787	78.77	14.46	-	-
Sme-70-2b_10	10.78	2.02	0.3402	88.42	14.14	-	-
Sme-70-2b_11	11.77	2.04	0.3497	70.53	15.09	-	-
Sme-70-2b_12	12.77	2.04	0.3173	64.57	16.14	-	-
Sme-70-2b_13	13.77	2.04	0.3598	63.78	15.82	-	-
Sme-70-2b_14	14.77	2.04	0.3485	62.15	15.79	5.48	3.19
Sme-70-2b_15	15.77	2.04	0.3625	71.62	15.27	-	-
Sme-70-2b_16	16.77	2.04	0.3535	69.39	15.28	-	-
Sme-70-2b_17	17.77	2.05	0.3685	60.30	15.52	-	-
Sme-70-2b_18	18.77	2.07	0.3548	63.94	17.76	4.07	3.12
Sme-70-2b_19	19.77	2.08	0.3385	74.03	20.31	-	-
Sme-70-2b_20	20.77	2.08	0.3530	60.02	19.65	-	-
Sme-70-2b_21	21.77	2.07	0.3530	51.95	17.81	3.51	3.16
Sme-70-2b_22	22.77	2.07	0.3511	47.45	16.30	-	-
Sme-70-2b_23	23.77	2.07	0.3547	48.12	16.48	-	-
Sme-70-2b_24	24.77	2.06	0.3522	47.47	15.97	-	-
Sme-70-2b_25	25.77	2.06	0.3502	46.02	15.57	2.90	3.05
Sme-70-2b_26	26.70	2.03	0.3265	46.35	14.89	2.85	3.01
Sme-70-2b_27	27.70	2.04	0.3465	47.45	15.31	2.98	3.17
Sme-70-2b_28	28.67	2.04	0.3275	45.30	14.64	2.84	3.15
Sme-70-2b_29	29.62	2.05	0.3559	43.94	14.54	2.75	3.06
Sme-70-2b_30	30.63	2.01	0.3570	44.94	13.41	2.64	3.01
Sme-70-2b_31	31.62	2.03	0.3599	46.42	13.54	2.80	3.17
Sme-70-2b_32	32.63	2.00	0.3487	47.07	14.30	2.97	3.28
Sme-70-2b_33	33.63	2.03	0.3583	46.31	14.63	2.96	3.49
Sme-70-2b_34	34.62	2.03	0.3529	42.86	13.83	-	-
Sme-70-2b_35	35.63	2.01	0.3519	42.22	12.81	-	-
Sme-70-2b_36	36.63	2.01	0.3593	47.45	13.22	3.00	3.64
Sme-70-2b_37	37.65	2.03	0.3236	46.40	13.91	-	-
Sme-70-2b_38	38.62	2.01	0.3519	48.61	14.30	-	-
Sme-70-2b_39	39.67	2.03	0.3482	42.69	11.66	2.58	3.44
Sme-70-2b_40	40.67	2.04	0.2908	39.22	5.91	-	-
Sme-70-2b_41	41.67	2.04	0.3526	34.15	7.51	-	-
Sme-70-2b_42	42.68	2.00	0.3523	39.94	7.10	-	-
Sme-70-2b_43	43.70	2.02	0.3468	39.76	7.38	-	-
Sme-70-2b_44	44.68	2.03	0.3351	40.38	7.71	-	-
Sme-70-2b_45	45.65	2.05	0.3730	40.32	7.93	-	-
Sme-70-2b_46	46.50	2.03	0.3444	48.74	8.65	-	-

Sm-70-3E masa 0.0913 g		Temperatura 70 °C solución 0.001 M HNO ₃ + 0.01M KNO ₃		pH inicial 3.13			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-70-3E_1	12	3.28	0.0693	157.40	2.96	-	-
Sm-70-3E_2	23	3.24	0.0447	130.13	3.31	-	-
Sm-70-3E_3	30	3.10	0.0689	91.01	3.66	-	-
Sm-70-3E_4	36	3.15	0.0645	114.51	4.25	-	-
Sm-70-3E_5	47	3.19	0.0636	104.43	4.97	-	-
Sm-70-3E_6	53	3.14	0.0633	86.86	4.64	-	-
Sm-70-3E_7	60	3.13	0.0636	79.10	5.44	-	-
Sm-70-3E_8	71	3.12	0.0637	71.61	5.11	-	-
Sm-70-3E_9	77	3.13	0.0629	70.96	5.28	-	-
Sm-70-3E_10	84	3.11	0.0634	89.78	5.35	-	-
Sm-70-3E_11	96	3.12	0.0630	61.72	6.10	-	-
Sm-70-3E_12	101	3.11	0.0621	52.58	6.49	-	-
Sm-70-3E_13	108	3.13	0.0632	47.67	6.98	-	-
Sm-70-3E_14	120	3.12	0.0624	48.06	7.17	-	-
Sm-70-3E_15	125	3.11	0.0623	44.47	7.47	-	-
Sm-70-3E_16	132	3.12	0.0516	44.23	7.76	-	-
Sm-70-3E_17	144	3.10	0.0611	40.10	7.48	-	-
Sm-70-3E_18	149	3.00	0.0623	34.52	8.03	-	-
Sm-70-3E_19	157	3.05	0.0608	37.99	8.16	-	-
Sm-70-3E_20	167	3.12	0.0622	33.57	8.18	-	-
Sm-70-3E_21	173	3.05	0.0613	32.72	8.13	-	-
Sm-70-3E_22	180	3.11	0.0614	31.76	8.29	-	-
Sm-70-3E_23	192	3.09	0.0613	31.14	7.37	-	-
Sm-70-3E_24	197	3.09	0.0613	28.39	8.62	-	-
Sm-70-3E_25	204	3.07	0.0620	27.39	8.16	-	-
Sm-70-3E_26	216	3.06	0.0608	29.42	8.37	-	-
Sm-70-3E_27	221	3.06	0.0605	27.08	8.57	-	-
Sm-70-3E_28	228	3.04	0.0623	30.87	8.25	-	-
Sm-70-3E_29	239	3.10	0.0092	31.61	8.21	-	-

Anexo II

Sm_70_4 masa 0.0903 g		Temperatura 70 °C solución 0.0001 M HNO ₃ + 0.01M KNO ₃		pH inicial 3.98			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
Sm-70-4_1	47	4.50	0.0201	176.80	1.55	-	-
Sm-70-4_2	112	3.92	0.0208	59.05	1.90	-	-
Sm-70-4_3	134	3.90	0.0208	36.02	2.26	-	-
Sm-70-4_4	158	3.89	0.0209	34.01	2.29	-	-
Sm-70-4_5	182	3.89	0.0207	28.12	2.53	-	-
Sm-70-4_6	208	3.84	0.0208	27.15	2.48	-	-
Sm-70-4_7	278	3.89	0.0204	22.19	2.61	-	-
Sm-70-4_8	304	3.92	0.0182	18.64	2.67	-	-
Sm-70-4_9	327	3.90	0.0205	21.25	2.68	-	-
Sm-70-4_10	352	3.93	0.0210	19.02	2.63	-	-
Sm-70-4_11	376	3.89	0.0207	14.37	2.63	-	-
Sm-70-4_12	446	3.90	0.0205	14.79	2.73	-	-
Sm-70-4_13	471	3.81	0.0206	14.16	2.55	-	-
Sm-70-4_14	496	3.87	0.0207	6.66	2.60	-	-
Sm-70-4_15	519	3.92	0.0207	12.32	2.69	-	-
Sm-70-4_16	550	3.91	0.0200	11.90	2.46	-	-
Sm-70-4_17	638	3.90	0.0052	11.38	2.74	-	-
Sm-70-4_18	662	3.80	0.0184	10.51	0.00	-	-
Sm-70-4_19	686	3.91	0.0206	10.85	0.00	-	-
Sm-70-4_20	714	3.92	0.0206	10.36	2.40	-	-
Sm-70-4_21	782	3.96	0.0203	10.19	2.24	-	-
Sm-70-4_22	806	3.93	0.0206	9.14	2.21	-	-
Sm-70-4_23	830	3.93	0.0206	9.13	2.13	-	-
Sm-70-4_24	854	3.93	0.0204	8.88	2.24	-	-
Sm-70-4_25	868	3.92	0.0393	8.77	2.14	-	-
Sm-70-4_26	950	3.93	0.0171	8.71	2.30	-	-
Sm-70-4_27	974	3.92	0.0205	8.17	2.38	-	-
Sm-70-4_28	998	3.93	0.0205	8.15	2.44	-	-
Sm-70-4_29	1022	3.96	0.0206	7.72	2.47	-	-
Sm-70-4_30	1049	3.94	0.0204	7.84	2.58	-	-
Sm-70-4_31	1118	3.98	0.0202	7.95	2.58	-	-
Sm-70-4_32	1142	3.99	0.0205	7.12	2.55	-	-
Sm-70-4_33	1166	3.93	0.0203	10.75	2.54	-	-
Sm-70-4_34	1190	0.00	0.0198	0.00	0.00	-	-
Sm-70-4_35	1216	3.98	0.0182	7.05	2.77	-	-
Sm-70-4_36	1286	3.93	0.0201	7.45	2.72	-	-
Sm-70-4_37	1310	3.97	0.0206	6.82	2.66	-	-
Sm-70-4_38	1334	3.99	0.0204	6.87	2.75	-	-
Sm-70-4_39	1358	3.97	0.0205	6.97	2.88	-	-
Sm-70-4_40	1385	3.97	0.0204	6.74	0.00	-	-
Sm-70-4_41	1454	4.02	0.0174	8.03	2.97	-	-
Sm-70-4_42	1478	4.02	0.0219	9.49	3.43	-	-
Sm-70-4_43	1502	3.98	0.0214	9.08	3.00	-	-
Sm-70-4_44	1526	3.98	0.0205	0.00	2.75	-	-
Sm-70-4_45	1554	4.04	0.0204	8.19	2.72	-	-
Sm-70-4_46	1622	4.03	0.0203	8.50	2.58	-	-

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-70-4_47	1646	3.97	0.0203	7.68	2.42	-	-
Sm-70-4_48	1646	3.97	0.0203	7.68	2.42	-	-

Anexo II

Sm_70_5 masa 0.2251 g		Temperatura 70 °C solución 0.0004 M AcOH + 0.002 M KAcO + 0.01 M KNO3		pH inicial 5.49			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)
Sm-70-5_1	88	5.49	0.0220	250.40	0.11	-	-
Sm-70-5_2	113	5.34	0.0194	83.33	0.21	-	-
Sm-70-5_3	136	5.33	0.0212	67.29	0.12	-	-
Sm-70-5_4	160	5.29	0.0225	74.31	0.12	-	-
Sm-70-5_5	187	5.30	0.0210	46.72	0.12	-	-
Sm-70-5_6	256	5.33	0.0213	38.24	0.17	-	-
Sm-70-5_7	280	5.27	0.0216	45.06	0.19	-	-
Sm-70-5_8	304	5.24	0.0216	34.41	0.00	-	-
Sm-70-5_9	328	5.18	0.0204	29.03	0.24	-	-
Sm-70-5_10	355	5.30	0.0215	26.33	0.26	-	-
Sm-70-5_11	424	5.29	0.0213	29.43	0.20	-	-
Sm-70-5_12	448	5.35	0.0219	27.51	0.28	-	-
Sm-70-5_13	474	5.27	0.0215	29.75	0.23	-	-
Sm-70-5_14	523	5.32	0.0218	24.00	0.27	-	-
Sm-70-5_15	592	5.26	0.0210	23.77	0.40	-	-
Sm-70-5_16	616	5.24	0.0218	24.57	0.59	-	-
Sm-70-5_17	639	5.22	0.0212	17.21	0.60	-	-
Sm-70-5_18	664	5.13	0.0217	18.42	0.51	-	-
Sm-70-5_19	692	5.32	0.0121	24.30	0.64	-	-
Sm-70-5_20	760	5.32	0.0212	14.51	0.38	-	-
Sm-70-5_21	784	5.32	0.0209	14.41	0.65	-	-
Sm-70-5_22	808	5.21	0.0220	13.72	0.62	-	-
Sm-70-5_23	832	5.25	0.0218	13.93	0.73	-	-
Sm-70-5_24	859	5.29	0.0210	13.86	0.89	-	-
Sm-70-5_25	880	5.30	0.0702	11.80	0.83	-	-
Sm-70-5_26	952	5.29	0.0071	11.86	0.95	-	-
Sm-70-5_27	976	5.19	0.0218	11.99	0.99	-	-
Sm-70-5_28	1000	5.40	0.0214	11.49	0.93	-	-
Sm-70-5_29	1027	5.42	0.0219	11.57	0.80	-	-
Sm-70-5_30	1096	5.54	0.0213	11.53	0.77	-	-
Sm-70-5_31	1122	5.52	0.0209	10.72	1.00	-	-
Sm-70-5_32	1146	5.42	0.0219	10.88	0.70	-	-
Sm-70-5_33	1195	5.45	0.0214	10.09	1.13	-	-
Sm-70-5_34	1265	5.40	0.0213	11.39	0.00	-	-
Sm-70-5_35	1288	5.30	0.0215	10.45	0.00	-	-
Sm-70-5_36	1312	5.37	0.0211	9.80	1.11	-	-
Sm-70-5_37	1336	5.47	0.0217	10.26	0.95	-	-
Sm-70-5_38	1363	5.48	0.0213	9.62	1.25	-	-
Sm-70-5_39	1432	5.52	0.0216	12.03	1.20	-	-
Sm-70-5_40	1456	5.48	0.0208	9.45	0.00	-	-
Sm-70-5_41	1481	5.41	0.0214	9.03	1.18	-	-
Sm-70-5_42	1506	5.43	0.0220	8.51	1.08	-	-
Sm-70-5_43	1532	5.45	0.0216	8.60	1.01	-	-
Sm-70-5_44	1600	5.45	0.0627	5.08	1.49	-	-
Sm-70-5_45	1624	5.42	0.0623	5.66	1.46	-	-
Sm-70-5_46	1648	5.65	0.0624	4.75	1.36	-	-

Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-70-5_47	1672	5.59	0.0622	4.35	1.50	-	-
Sm-70-5_48	1699	5.60	0.0624	4.42	0.76	-	-
Sm-70-5_49	1768	5.73	0.0620	3.52	0.83	-	-
Sm-70-5_50	1792	5.81	0.0606	8.56	-	-	-
Sm-70-5_51	1816	5.69	0.0662	3.08	0.68	-	-
Sm-70-5_52	1840	5.61	0.0607	5.19	1.48	-	-
Sm-70-5_53	1867	5.38	0.0620	4.21	1.24	-	-
Sm-70-5_54	1936	5.13	0.0616	4.57	1.39	-	-
Sm-70-5_55	1963	5.08	0.0607	6.57	-	-	-
Sm-70-5_56	2008	5.04	0.0615	4.68	1.27	-	-
Sm-70-5_57	2034	4.96	0.0611	4.24	5.32	-	-
Sm-70-5_58	2107	5.09	0.0606	5.51	0.00	-	-
Sm-70-5_59	2128	5.03	0.0614	4.57	0.00	-	-
Sm-70-5_60	2152	5.04	0.0610	5.33	1.48	-	-
Sm-70-5_61	2176	5.04	0.0600	18.80	-	-	-
Sm-70-5_62	2203	5.04	0.0614	5.95	-	-	-

Anexo II

Sm_70_9		Temperatura 70 °C		pH inicial 9.26			
masa 0.2252 g		solución 0.0015 M KHCO ₃ + 0.0004 M K ₂ CO ₃ + 0.01 M KNO ₃					
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo (mL/min)	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)
Sm-70-9_1	112	8.53	0.0119	191.18	8.85	-	-
Sm-70-9_2	137	3.92	0.0200	82.77	7.24	-	-
Sm-70-9_3	160	3.90	0.0196	62.71	6.55	-	-
Sm-70-9_4	184	3.89	0.0203	50.69	7.94	-	-
Sm-70-9_5	211	3.89	0.0186	46.89	8.44	-	-
Sm-70-9_6	281	3.84	0.0200	23.78	5.09	-	-
Sm-70-9_7	305	3.89	0.0198	30.37	5.57	-	-
Sm-70-9_8	329	3.92	0.0200	24.48	5.40	-	-
Sm-70-9_9	352	3.90	0.0198	23.57	6.01	-	-
Sm-70-9_10	379	3.93	0.0199	25.71	5.29	-	-
Sm-70-9_11	449	3.89	0.0200	22.92	5.44	-	-
Sm-70-9_12	472	3.90	0.0201	20.27	4.76	-	-
Sm-70-9_13	499	3.81	0.0199	26.94	4.82	-	-
Sm-70-9_14	547	3.87	0.0147	24.81	5.22	-	-
Sm-70-9_15	616	3.92	0.0198	22.23	5.53	-	-
Sm-70-9_16	641	3.91	0.0200	22.64	5.55	-	-
Sm-70-9_17	664	3.90	0.0200	21.41	4.76	-	-
Sm-70-9_18	688	3.80	0.0199	21.38	5.24	-	-
Sm-70-9_19	717	3.91	0.0114	24.31	4.63	-	-
Sm-70-9_20	785	3.92	0.0198	24.50	5.12	-	-
Sm-70-9_21	808	3.96	0.0198	19.91	5.84	-	-
Sm-70-9_22	832	3.93	0.0201	20.74	5.25	-	-
Sm-70-9_23	856	3.93	0.0199	20.85	5.98	-	-
Sm-70-9_24	883	3.93	0.0199	21.10	5.51	-	-
Sm-70-9_25	952	3.92	0.0199	21.99	5.57	-	-
Sm-70-9_26	977	3.93	0.0198	22.43	5.96	-	-
Sm-70-9_27	1000	3.92	0.0199	22.78	6.58	-	-
Sm-70-9_28	1024	3.93	0.0199	21.58	6.95	-	-
Sm-70-9_29	1051	3.96	0.0199	20.77	6.08	-	-
Sm-70-9_30	1121	3.94	0.0199	21.01	6.78	-	-
Sm-70-9_31	1147	3.98	0.0198	21.22	5.59	-	-
Sm-70-9_32	1170	3.99	0.0172	20.50	6.05	-	-
Sm-70-9_33	1219	3.93	0.0198	20.68	5.48	-	-
Sm-70-9_34	1290	0.00	0.0196	21.52	5.51	-	-
Sm-70-9_35	1312	3.98	0.0198	21.23	5.79	-	-
Sm-70-9_36	1336	3.93	0.0199	20.85	5.59	-	-
Sm-70-9_37	1360	3.97	0.0199	21.86	5.68	-	-
Sm-70-9_38	1387	3.99	0.0198	20.24	5.25	-	-
Sm-70-9_39	1457	3.97	0.0199	20.28	5.67	-	-
Sm-70-9_40	1480	3.97	0.0198	20.83	5.77	-	-
Sm-70-9_41	1505	4.02	0.0197	20.65	5.31	-	-
Sm-70-9_42	1531	4.02	0.0199	20.00	5.89	-	-
Sm-70-9_43	1556	3.98	0.0198	20.05	6.00	-	-

Sm_70_13b masa 0.0915g		Temperatura 70°C solución KOH 0.5M		pH inicial 13.53			
Serie	Tiempo (h)	pH	flujo mL/min	Si (mM)	Al (mM)	Mg (mM)	Fe (mM)
Sm-70-13b_1	2	13.38	0.0213	635.59	92.50		
Sm-70-13b_2	3	13.35	0.0211	281.44	49.31		
Sm-70-13b_3	4	13.36	0.0208	179.11	34.65		
Sm-70-13b_4	5	13.32	0.0209	191.29	40.51		
Sm-70-13b_5	6	13.34	0.0207	206.61	45.11		
Sm-70-13b_6	7	13.35	0.0212	204.72	55.95		
Sm-70-13b_7	8	13.34	0.0206	126.48	51.91		
Sm-70-13b_8	9	13.34	0.0209	123.61	35.53	0.51	6.25
Sm-70-13b_9	10	13.35	0.0204	128.22	39.77		
Sm-70-13b_10	11	13.34	0.0211	120.96	34.67		
Sm-70-13b_11	12	13.34	0.0209	107.61	24.41		
Sm-70-13b_12	13	13.35	0.0203	107.12	31.34	0.26	7.59
Sm-70-13b_13	14	13.35	0.0207	133.81	37.52		
Sm-70-13b_14	15	13.35	0.0206	106.15	30.39		
Sm-70-13b_15	16	13.33	0.0206	101.19	28.47		
Sm-70-13b_16	17	13.36	0.0205	117.81	33.59	0.28	7.47
Sm-70-13b_17	18	13.36	0.0206	99.51	28.65		
Sm-70-13b_18	19	13.36	0.0206	111.18	33.67		
Sm-70-13b_19	20	13.36	0.0206	111.66	30.81		
Sm-70-13b_20	21	13.38	0.0205	92.45	26.29	0.19	7.64
Sm-70-13b_21	22	13.38	0.0205	77.70	22.41		
Sm-70-13b_22	23	13.37	0.0204	75.37	21.18		
Sm-70-13b_23	24	13.39	0.0207	69.79	20.32		
Sm-70-13b_24	25	13.39	0.0207	68.43	19.46	0.24	7.88
Sm-70-13b_25	26	13.39	0.0206	71.60	19.79		
Sm-70-13b_26	27	13.38	0.0207	63.64	18.44	0.22	8.10
Sm-70-13b_27	28	13.40	0.0205	69.37	19.59	0.24	7.11
Sm-70-13b_28	29	13.41	0.0206	49.54	19.63	0.20	7.13
Sm-70-13b_29	30	13.42	0.0207	65.54	19.15	0.26	8.58
Sm-70-13b_30	31	13.43	0.0207	58.07	17.23	0.21	10.97
Sm-70-13b_31	32	13.44	0.0209	60.51	16.35		
Sm-70-13b_32	33	13.43	0.0214	68.55	19.04		
Sm-70-13b_33	34	13.44	0.0208	72.39	20.05		
Sm-70-13b_34	35	13.43	0.0207	62.61	17.75		
Sm-70-13b_35	36	13.44	0.0183	61.53	17.55		
Sm-70-13b_36	37	13.45	0.0204	62.75	18.04		
Sm-70-13b_37	38	13.47	0.0206	80.60	17.96		
Sm-70-13b_38	39	13.46	0.0207	62.40	17.77		
Sm-70-13b_39	40	13.47	0.0206	64.74	18.48		
Sm-70-13b_40	41	13.47	0.0203	63.69	19.41		
Sm-70-13b_41	42	13.47	0.0202	63.69	2.45		
Sm-70-13b_42	43	13.46	0.0206	78.47	21.83		
Sm-70-13b_43	44	13.46	0.0205	61.63	17.06		
Sm-70-13b_44	45	13.45	0.0205	73.65	21.37		
Sm-70-13b_45	46	13.47	0.0204	68.09	20.18		

ANEXO III

En la tabla se dan los minerales respecto a los cuales se ha obtenido la saturación de los experimentos tomados de la base de datos data0.cmp del programa EQ3/NR con su correspondiente fórmula y el logaritmo de la constante de equilibrio calculado a 25 °C.

Mineral	Fórmula	log K (25 °C)
Sílice amorfa	SiO ₂	-2.7136
Quarzo	SiO ₂	-3.9993
Bohemita	AlOOH	7.5642
Brucita	Mg(OH) ₂	5.6556
Gibsita	Al(OH) ₃	7.7560
Goetita	FeOOH	0.5345
Hematites	Fe ₂ O ₃	0.1086
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	6.8101
Moscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	13.5858
K-Nontronita	K _{0.33} Fe ₂ (Al _{0.33} Si _{3.67})O ₁₀ (OH) ₂	-11.8648
K-Saponita	K _{0.33} Mg ₃ (Al _{0.33} Si _{3.67})O ₁₀ (OH) ₂	26.0075

Estados de saturación de las soluciones de salida respecto a las fases seleccionadas, calculadas para cada extracción en cada una de las experiencias tipo batch. Los valores de ΔG_r se han dado en kcal mol⁻¹.

Reactor A-R01		ΔGr (kcal mol ⁻¹)														
Tiempo (días)	pH	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)	K-Mont	SiO ₂ (am)	Boehmita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hematita	Fe(OH) ₃	K-nontro
6	1.03	58.59	17.83	17.48	<L.D.	-33.134	-1.949	-13.992	-14.210	-27.865	46.942	-26.504	-5.441	-9.610	-12.402	-15.248
27	1.15	99.17	46.23	20.37	<L.D.	-29.936	-1.642	-12.928	-13.146	-25.124	42.663	-26.928	-4.615	-9.960	-11.577	-12.066
30	1.08	106.49	49.14	21.97	<L.D.	-30.288	-1.601	-13.189	-13.407	-25.563	43.419	-26.231	-4.821	-8.370	-11.782	-12.443
34	1.08	112.70	50.51	21.58	<L.D.	-30.132	-1.568	-13.173	-13.391	-25.465	43.272	-26.241	-4.829	-8.386	-11.790	-12.331
37	1.16	127.24	53.15	22.50	<L.D.	-29.116	-1.497	-12.805	-13.445	-24.587	41.843	-25.994	-4.445	-7.620	-11.407	-11.147
41	1.09	129.88	55.23	23.10	<L.D.	-29.617	-1.485	-13.078	-13.296	-25.111	42.726	-26.174	-4.657	-8.042	-11.618	-11.649
44	1.11	136.34	62.18	23.42	<L.D.	-29.217	-1.457	-12.925	-13.142	-24.746	42.152	-26.111	-4.612	-7.953	-11.573	-11.395
48	1.09	136.42	64.53	24.32	<L.D.	-29.341	-1.456	-12.988	-13.206	-24.872	42.369	-26.144	-4.718	-8.165	-11.680	-11.637
51	1.1	147.46	64.83	24.35	<L.D.	-29.071	-1.411	-12.943	-13.461	-24.691	42.084	-26.115	-4.616	-7.965	-11.578	-11.247
57	1.08	150.77	67.31	25.69	<L.D.	-29.142	-1.398	-13.006	-13.224	-24.791	42.262	-26.141	-4.699	-8.126	-11.660	-11.394
59	1.12	154.23	71.24	25.54	<L.D.	-28.696	-1.385	-12.803	-13.021	-24.359	41.558	-26.032	-4.492	-7.713	-11.453	-10.848
62	1.07	160.22	71.21	27.43	<L.D.	-29.017	-1.363	-13.015	-13.233	-24.740	42.198	-26.130	-4.685	-8.098	-11.646	-11.245
65	1.18	164.73	76.17	26.20	<L.D.	-27.967	-1.346	-12.511	-12.728	-23.698	40.483	-25.850	-4.216	-7.161	-11.177	-10.031
69	1.08	169.64	73.33	28.19	<L.D.	-28.765	-1.329	-12.956	-13.174	-24.554	41.906	-26.086	-4.546	-7.820	-11.507	-10.820
72	1.06	170.26	78.24	27.13	<L.D.	-28.871	-1.327	-13.003	-13.221	-24.645	42.070	-26.165	-4.683	-8.094	-11.644	-11.111
76	1.08	184.45	77.21	28.73	<L.D.	-28.462	-1.270	-12.916	-13.134	-24.355	41.608	-26.089	-4.551	-7.830	-11.530	-10.635
79	1.05	187.85	78.57	28.05	<L.D.	-28.591	-1.257	-13.001	-13.219	-24.500	41.866	-26.167	-4.671	-8.071	-11.632	-10.833
83	1.09	192.16	84.48	28.35	<L.D.	-28.670	-1.239	-13.077	-13.294	-24.615	42.066	-26.213	-4.791	-8.311	-11.716	-10.969
86	1.02	195.46	81.60	28.98	<L.D.	-28.480	-1.213	-13.037	-13.255	-24.484	41.857	-26.161	-4.755	-8.238	-11.627	-10.679
91	1.03	198.12	85.91	28.80	<L.D.	-27.146	-1.171	-12.452	-12.670	-23.229	39.793	-25.775	-4.172	-7.074	-11.133	-9.283
97	1.04	207.01	85.47	30.03	<L.D.	-27.678	-1.142	-12.773	-12.990	-23.814	40.796	-25.984	-4.463	-7.654	-11.424	-9.907
113	1.17	222.70	90.62	31.23	<L.D.											
154	1.08	233.77	100.50	33.59	<L.D.											

Reactor A-R02																
Tiempo																
(días)	pH	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	K-Mont	SiO ₂ (am)	Boehmita	Gibbsita	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hematita	Fe(OH) ₃ K-nontro	
ΔGr (kcal mol ⁻¹)																
6	1.98	24.72	14.09	10.85	3.72	-27.312	-2.452	-10.043	-10.259	-20.972	-35.269	-24.043	-1.430	-1.591	-8.390	-7.329
24	2.02	46.63	21.34	0.00	-	-25.042	-2.082	-9.638	-9.854	-19.421	-32.889	-23.794	-1.279	-1.289	-8.239	-5.517
27	2.03	49.57	22.48	15.30	5.59	-24.762	-2.046	-9.567	-9.783	-19.208	-32.566	-23.749	-1.005	-0.747	-7.965	-4.811
30	1.99	49.57	22.48	15.30	5.59	-24.947	-2.017	-9.716	-9.932	-19.449	-32.971	-23.852	-1.156	-1.043	-8.116	-5.075
34	2.01	52.08	23.04	15.45	5.59	-24.441	-1.944	-9.607	-9.823	-19.085	-32.397	-23.780	-1.081	-0.892	-8.040	-4.611
37	1.99	60.58	25.54	16.16	5.59	-24.487	-1.929	-9.656	-9.872	-19.153	-32.527	-23.826	-1.156	-1.043	-8.116	-4.732
41	2.01	63.52	25.52	16.55	5.59	-24.209	-1.902	-9.575	-9.791	-18.935	-32.173	-23.758	-1.081	-0.892	-8.040	-4.443
44	2.00	65.73	26.30	16.87	5.59	-25.070	-1.882	-9.598	-9.814	-18.942	-32.197	-23.774	-1.119	-0.967	-8.078	-4.458
48	1.96	66.86	27.03	16.94	5.59	-24.438	-1.872	-9.746	-9.962	-19.217	-32.664	-23.880	-1.270	-1.271	-8.230	-4.792
51	2.02	70.41	27.57	17.58	5.59	-23.800	-1.842	-9.489	-9.705	-18.643	-31.722	-23.696	-1.043	-0.816	-8.003	-4.115
57	2.00	73.14	28.88	17.80	5.59	-23.828	-1.819	-9.544	-9.760	-18.709	-31.847	-23.743	-1.119	-0.968	-8.078	-4.212
59	2.01	73.61	29.31	18.39	5.59	-23.170	-1.816	-9.494	-9.710	-18.602	-31.674	-23.697	-1.081	-0.892	-8.040	-4.102
62	1.96	75.13	30.28	19.20	5.59	-24.031	-1.804	-9.680	-9.896	-18.949	-32.262	-23.807	-1.270	-1.271	-8.230	-4.521
65	2.03	77.28	30.96	19.00	5.59	-23.375	-1.787	-9.381	-9.597	-18.319	-32.222	-23.623	-1.005	-0.741	-7.965	-3.801
69	2.01	79.60	31.50	19.28	5.59	-23.449	-1.770	-9.452	-9.668	-18.427	-31.411	-23.669	-1.081	-0.892	-8.040	-3.920
72	1.99	82.21	31.53	19.71	5.59	-23.532	-1.751	-9.534	-9.750	-18.552	-31.625	-23.711	-1.156	-1.043	-8.116	-4.039
76	2.00	81.13	31.80	20.22	3.72	-23.468	-1.759	-9.488	-9.704	-18.475	-31.497	-23.669	-1.119	-0.968	-8.078	-3.971
91	1.97	85.81	36.44	19.13	5.59	-23.460	-1.726	-9.531	-9.747	-18.497	-31.570	-23.782	-1.232	-1.195	-8.192	-4.107
113	2.06	91.13	39.83	20.06	7.45	-22.490	-1.691	-9.112	-9.328	-17.588	-30.085	-23.510	-0.726	-0.182	-7.685	-2.786
154	1.98	92.75	42.37	20.61	6.52	-23.037	-1.681	-9.402	-9.618	-18.148	-31.035	-23.712	-1.105	-0.940	-8.064	-3.638

Reactor A-R03																
Tiempo																
(días)	pH	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	Boehmita	Brucita	Fe(OH) ₃	Gibbsita	Goethita	Hematitas	Kaolinita	Muscovita	K-nontro	K-Montm SiO ₂ (am)	
ΔGr (kcal mol ⁻¹)																
6	3.03	14.58	8.68	6.16	0.82	-5.702	-21.487	-5.465	-5.965	1.523	4.358	-13.253	-22.252	-1.265	-20.622	-2.896
27	3.07	27.56	12.27	0.00	1.55	-5.334	-21.101	-4.971	-5.596	2.016	5.340	-11.761	-19.960	1.246	-18.353	-2.519
30	3.07	29.87	12.57	10.00	1.68	-5.319	-21.092	-4.923	-5.582	2.065	5.442	-11.637	-19.774	1.523	-18.135	-2.471
34	3.03	30.94	11.90	10.29	1.74	-5.515	-21.164	-5.013	-5.778	1.975	5.261	-11.987	-20.354	1.336	-18.427	-2.450
37	3.05	31.88	13.36	10.68	1.80	-5.365	-21.106	-4.939	-5.628	2.048	5.408	-11.652	-19.823	1.606	-18.071	-2.432
41	3.05	32.93	13.46	10.89	1.86	-5.360	-21.102	-4.918	-5.623	2.070	5.451	-11.604	-19.751	1.721	-17.985	-2.413
44	3.05	35.71	14.24	11.16	2.01	-5.327	-21.082	-4.872	-5.590	2.116	5.543	-11.441	-19.507	2.001	-17.730	-2.365
48	3.06	36.54	15.56	11.34	2.06	-5.234	-21.046	-4.829	-5.496	2.158	5.628	-11.227	-19.173	2.171	-17.504	-2.352
51	3.03	37.06	14.96	11.57	2.09	-5.380	-21.114	-4.905	-5.642	2.083	5.476	-11.502	-19.625	1.989	-17.749	-2.343
57	3.05	37.33	15.29	11.69	2.10	-5.285	-21.048	-4.848	-5.548	2.140	5.590	-11.305	-19.303	2.158	-17.544	-2.339
59	2.98	39.55	15.64	11.91	2.23	-5.558	-21.233	-5.013	-5.821	1.975	5.261	-11.782	-20.114	1.833	-17.956	-2.305
62	3.06	39.92	15.71	12.27	2.25	-5.228	-20.994	-4.779	-5.491	2.209	5.729	-11.111	-18.998	2.466	-17.268	-2.299
65	3.02	40.05	16.08	12.80	2.26	-5.378	-21.082	-4.889	-5.641	2.099	5.510	-11.407	-19.497	2.186	-17.557	-2.297
69	3.07	41.01	15.99	12.75	2.31	-5.177	-20.946	-4.733	-5.439	2.254	5.820	-10.976	-18.792	2.637	-17.097	-2.283
72	3.05	42.06	16.39	12.67	2.37	-5.244	-21.006	-4.777	-5.506	2.210	5.732	-11.080	-18.966	2.573	-17.178	-2.268
76	3.05	50.96	17.60	12.33	2.87	-5.561	-21.114	-4.916	-5.777	2.043	5.356	-11.164	-19.113	3.122	-16.683	-2.030
79	3.08	47.82	17.72	13.08	2.70	-4.993	-20.850	-4.559	-5.256	2.429	6.169	-10.427	-17.917	3.396	-16.381	-2.192
83	3.08	51.80	19.20	13.01	2.92	-4.987	-20.881	-4.541	-5.246	2.447	6.205	-10.319	-17.770	3.603	-16.195	-2.145

Reactor A-R04																
Tiempo (días)	pH	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	ΔGr (kcal mol ⁻¹)										
						K-Mont	SiO ₂ (am)	Boehmita	Gibsita	Caolín	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
6	3.87	10.01	4.37	4.70	<L.D.	-15.552	-2.978	-3.178	-3.394	-8.293	-13.560	-19.504	6.960	15.189	0.000	10.674
24	3.91	18.78	5.44	0.00	<L.D.	-13.485	-2.611	-2.894	-3.110	-6.992	-11.556	-19.170	6.960	15.189	0.000	12.129
27	3.92	19.12	5.66	7.32	<L.D.	-13.317	-2.601	-2.833	-3.049	-6.849	-11.328	-19.113	6.960	15.189	0.000	12.192
30	3.89	20.22	5.73	7.45	<L.D.	-13.405	-2.568	-2.941	-3.157	-7.002	-11.597	-19.183	6.960	15.189	0.000	12.262
34	3.91	21.13	5.79	7.63	<L.D.											
37	3.92	21.60	5.96	8.16	<L.D.	-12.825	-2.512	-2.773	-2.989	-6.552	-10.882	-19.000	6.960	15.189	0.000	12.538
41	3.92	22.27	6.27	8.86	<L.D.	-12.720	-2.486	-2.770	-2.986	-6.494	-10.795	-19.016	6.960	15.189	0.000	12.636
44	3.92	23.31	6.30	8.73	<L.D.	-12.640	-2.461	-2.781	-2.997	-6.465	-10.752	-19.022	6.960	15.189	0.000	12.723
48	3.92	24.32	6.19	8.56	<L.D.	-12.504	-2.462	-2.713	-2.930	-6.332	-10.539	-18.952	6.960	15.189	0.000	12.7472
51	3.93	24.29	6.49	8.74	<L.D.											
57	3.92	25.54	6.46	9.10	<L.D.	-11.953	-2.367	-2.642	-2.858	-6.000	-10.014	-18.823	6.960	15.189	0.000	13.128
59	3.95	25.63	6.54	9.65	<L.D.	-11.902	-2.367	-2.610	-2.826	-5.936	-9.918	-18.830	6.960	15.189	0.000	13.139
62	3.95	26.24	6.42	10.48	<L.D.	-12.032	-2.405	-2.602	-2.818	-5.996	-10.007	-18.803	6.960	15.189	0.000	13.002
65	3.95	26.24	6.79	10.65	<L.D.	-11.438	-2.358	-2.388	-2.603	-5.474	-9.158	-18.717	6.960	15.189	0.000	13.264
69	3.95	26.78	6.88	10.87	<L.D.	-12.032	-2.405	-2.602	-2.818	-5.996	-10.007	-18.803	6.960	15.189	0.000	13.002
91	4.00	28.99	7.14	10.02	<L.D.	-11.438	-2.358	-2.388	-2.604	-5.474	-9.158	-18.717	6.960	15.189	0.000	13.264
113	4.10	30.56	8.31	10.95	<L.D.	-10.378	-2.328	-1.916	-2.132	-4.469	-7.516	-18.400	6.960	15.189	0.000	13.577
154	4.16	32.58	8.73	11.02	<L.D.	-9.720	-2.290	-1.659	-1.875	-3.881	-6.554	-18.236	6.960	15.189	0.000	13.825

Reactor A-R05																	
Tiempo (días)	pH	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	ΔGr (kcal mol ⁻¹)											
						K-Montm	SiO ₂ (am)	Quarzo	Boehm	Gibsita	Caolín	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃ am	K-nontro
6	5.23	4.39	1.15	3.16	<L.D.	-8.413	-3.607	-1.853	1.610	1.347	-0.050	0.568	-15.893	6.988	15.287	0.000	10.464
27	6.66	9.17	0.19	3.39	<L.D.	-3.651	-3.171	-1.416	2.254	1.991	2.109	5.757	-11.953	6.988	15.287	0.000	12.919
41	7.04	12.85	0.10	3.70	<L.D.	-3.528	-2.972	-1.218	1.533	1.270	1.065	4.710	-10.864	6.988	15.287	0.000	13.583
44	6.89	12.83	0.12	3.70	<L.D.	-3.341	-2.972	-1.218	1.767	1.505	1.533	5.207	-11.273	6.988	15.287	0.000	13.591
48	7.1	13.48	0.09	3.70	<L.D.	-3.556	-2.943	-1.189	1.399	1.337	0.855	4.477	-10.701	6.988	15.287	0.000	13.670
51	7.03	13.51	0.09	3.77	<L.D.	-3.553	-2.942	-1.188	1.452	1.190	0.964	4.544	-10.879	6.988	15.287	0.000	13.661
57	7.03	13.73	0.07	3.93	<L.D.	-3.738	-2.932	-1.178	1.314	1.051	0.706	4.158	-10.856	6.988	15.287	0.000	13.651
59	7.14	13.63	0.06	4.23	<L.D.	-3.966	-2.937	-1.183	1.090	0.827	0.249	3.622	-10.511	6.988	15.287	0.000	13.610
62	7.07	13.70	0.18	4.70	<L.D.	-2.789	-2.934	-1.180	1.832	1.569	1.739	5.762	-10.640	6.988	15.287	0.000	13.835
65	6.97	14.40	0.18	4.86	<L.D.	-2.661	-2.904	-1.150	1.914	1.652	1.964	5.962	-10.892	6.988	15.287	0.000	13.926
72	6.99	13.50	0.07	4.62	<L.D.	-3.687	-2.942	-1.188	1.387	1.124	0.832	4.293	-10.868	6.988	15.287	0.000	13.620
79	7.04	13.56	0.05	4.86	<L.D.	-4.184	-2.940	-1.186	1.031	0.768	0.126	3.301	-10.702	6.988	15.287	0.000	13.535
91	7.19	13.56	0.05	4.16	<L.D.	-4.256	-2.940	-1.186	0.886	0.623	-0.165	3.307	-10.386	6.988	15.287	0.000	13.554
113	7.62	14.12	0.07	4.62	<L.D.	-4.096	-2.918	-1.164	0.570	0.307	-0.737	2.773	-9.150	6.988	15.287	0.000	13.722
154	7.87	14.08	0.03	4.31	<L.D.	-5.268	-2.922	-1.168	-0.316	-0.579	-2.534	0.443	-8.510	6.988	15.287	0.000	13.528

Reactor A-R06

Tiempo (días)	pH	ΔGr (kcal mol ⁻¹)														
		Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Boehm	Gibbsita	Caolin	Muscovita	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
6	10.31	14.69	4.24	0.93	<L.D.	-5.263	-3.684	-0.619	-0.882	-4.663	0.670	-3.271	6.988	15.287	0.000	11.762
27	10.2	29.60	5.71	1.24	<L.D.	-3.408	-3.161	-0.293	-0.555	-2.964	3.069	-3.371	6.988	15.287	0.000	13.739
34	10.48	37.13	5.90	1.54	<L.D.	-2.428	-2.865	-0.656	-0.919	-3.098	3.249	-2.535	6.988	15.287	0.000	14.832
37	10.46	36.76	5.88	1.48	<L.D.	-2.363	-2.849	-0.631	-0.893	-3.015	3.345	-2.634	6.988	15.287	0.000	14.891
41	10.46	37.95	5.92	1.39	<L.D.	-2.286	-2.830	-0.621	-0.889	-2.969	3.414	-2.652	6.988	15.287	0.000	14.962
44	10.5	37.55	3.97	1.46	<L.D.	-2.294	-2.880	-0.919	-1.182	-3.655	2.439	-2.485	6.988	15.287	0.000	14.697
48	10.5	38.40	6.86	1.54	<L.D.	-2.288	-2.867	-0.582	-0.844	-2.954	3.491	-2.485	6.988	15.287	0.000	14.857
51	10.47	39.19	5.99	1.96	<L.D.	-2.221	-2.822	-0.633	-0.896	-2.966	3.432	-2.530	6.988	15.287	0.000	14.994
57	10.48	39.57	6.04	2.78	<L.D.	-2.235	-2.827	-0.642	-0.905	-2.995	3.402	-2.476	6.988	15.287	0.000	14.975
59	10.45	39.26	5.83	2.75	<L.D.	-2.126	-2.799	-0.621	-0.885	-2.898	3.507	-2.552	6.988	15.287	0.000	15.073
62	10.45	39.17	6.30	2.70	<L.D.	-2.059	-2.800	-0.576	-0.839	-2.809	3.641	-2.566	6.988	15.287	0.000	15.083
69	10.43	39.70	6.09	1.93	<L.D.	-3.729	-3.221	-0.569	-0.832	-3.635	2.374	-2.536	6.988	15.287	0.000	13.532
86	10.08	41.37	5.98	1.78	<L.D.	-1.942	-2.855	-0.101	-0.364	-1.969	4.399	-3.446	6.988	15.287	0.000	14.872
113	10.02	40.41	5.47	2.39	<L.D.	-1.765	-2.819	-0.071	-0.334	-1.837	4.515	-3.413	6.988	15.287	0.000	14.987
154	9.96	39.17	4.86	2.24	<L.D.	-1.717	-2.790	-0.059	-0.322	-1.755	4.557	-3.597	6.988	15.287	0.000	15.069

Reactor A-R07

Tiempo (días)	pH	ΔGr (kcal mol ⁻¹)														
		Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Boehm	Gibbsita	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
6	8.2	7.89	0.81	2.26	<L.D.	-3.679	-3.273	1.284	-1.021	-0.034	4.630	-7.984	6.988	15.287	0.000	12.915
27	7.94	10.85	1.21	2.59	<L.D.	-2.251	-3.078	1.867	1.605	1.522	6.609	-8.613	6.988	15.287	0.000	13.704
30	8.01	11.25	1.21	2.46	<L.D.	-2.237	-3.058	1.776	1.513	1.380	6.491	-8.450	6.988	15.287	0.000	13.780
34	8.21	11.23	1.19	2.83	<L.D.	-2.427	-3.063	1.497	1.234	0.811	5.911	-7.823	6.988	15.287	0.000	13.758
37	8.04	11.61	1.20	2.77	<L.D.	-2.183	-3.040	1.729	1.466	1.321	6.444	-8.303	6.988	15.287	0.000	13.843
41	8.13	12.05	1.28	2.91	<L.D.	-2.102	-3.020	1.651	1.388	1.206	6.394	-8.032	6.988	15.287	0.000	13.933
44	8.02	11.91	1.15	3.07	<L.D.	-2.118	-3.024	1.733	1.470	1.361	6.476	-8.210	6.988	15.287	0.000	13.893
48	8.15	12.00	1.13	2.99	<L.D.	-2.255	-3.023	1.546	1.283	0.989	6.096	-7.955	6.988	15.287	0.000	13.896
51	8.03	12.54	1.13	3.37	<L.D.	-2.007	-2.994	1.708	1.445	1.372	6.506	-8.210	6.988	15.287	0.000	14.001
57	8.18	12.53	1.07	3.23	<L.D.	-2.196	-2.993	1.477	1.215	0.911	6.020	-7.824	6.988	15.287	0.000	13.994
59	8.03	12.57	1.01	3.72	<L.D.	-2.093	-2.992	1.642	1.380	1.243	6.314	-8.155	6.988	15.287	0.000	13.984
62	8.19	12.77	1.25	4.45	<L.D.	-1.964	-2.986	1.555	1.292	1.080	6.287	-7.612	6.988	15.287	0.000	14.050
65	8.05	12.87	1.23	4.15	<L.D.	-1.841	-2.978	1.730	1.467	1.447	6.645	-8.033	6.988	15.287	0.000	14.074
69	8.18	12.59	1.08	4.04	<L.D.	-2.155	-2.995	1.479	1.217	0.912	6.022	-7.695	6.988	15.287	0.000	13.989
91	7.95	12.64	0.87	3.31	<L.D.	-2.177	-2.987	1.658	1.395	1.284	6.215	-8.439	6.988	15.287	0.000	13.972
113	8.24	13.28	0.89	4.04	<L.D.	-2.280	-2.965	1.285	1.022	0.582	5.609	-7.532	6.988	15.287	0.000	14.062
154	8.25	13.70	0.68	3.64	<L.D.	-2.495	-2.947	1.117	0.844	0.283	5.173	-7.567	6.988	15.287	0.000	14.077

Reactor A-R08																
Tiempo (días)	pH	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	ΔGr (kcal mol ⁻¹)						K-nontro		
								Boehm	Gibbsita	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita		Hemat	Fe(OH) ₃
6	11.47	20.82	6.65	2.46	<L.D.	-10.751	-4.832	-1.672	-1.933	-9.063	-10.751	1.255	6.987	15.284	0.000	7.266
27	11.77	28.13	9.02	2.15	<L.D.	-12.640	-5.196	-2.184	-2.445	-10.814	-12.640	2.037	6.987	15.284	0.000	5.925
34	11.85	28.69	9.59	2.48	<L.D.	-18.211	-4.254	-1.256	-1.518	-7.076	-8.211	0.277	6.987	15.284	0.000	9.382
37	11.49	33.06	11.17	2.51	<L.D.	-12.080	-5.082	-2.087	-2.349	-10.395	-12.080	1.967	6.987	15.284	0.000	6.343
41	11.69	30.07	10.24	2.94	<L.D.	-12.305	-5.153	-2.109	-2.371	-10.580	-12.305	2.167	6.987	15.284	0.000	6.104
44	11.86	32.68	10.14	3.00	<L.D.	-12.501	-5.190	-2.162	-2.424	-10.759	-15.501	2.260	6.987	15.284	0.000	5.960
48	11.85	31.59	10.48	3.34	<L.D.	-9.521	-4.586	-1.573	-1.834	-8.372	-19.571	1.319	6.987	15.284	0.000	8.211
51	11.77	31.58	10.48	3.34	<L.D.	-11.187	-4.926	-1.901	-2.163	-9.709	-11.187	1.939	6.987	15.284	0.000	6.943
57	11.89	32.70	10.64	3.50	<L.D.	-12.169	-5.127	-2.143	-2.405	-10.596	-12.169	2.402	6.987	15.284	0.000	6.199
59	11.87	31.63	10.00	0.00	<L.D.	-12.162	-5.132	-2.110	-2.371	-10.540	-12.162	2.331	6.987	15.284	0.000	6.187
62	11.87	32.66	10.93	4.53	<L.D.	-11.571	-5.014	-1.998	-2.260	-10.080	-11.571	2.228	6.987	15.284	0.000	6.623
65	11.74	32.91	10.69	0.00	<L.D.	-12.318	-5.172	-2.165	-2.427	-10.731	-12.318	2.571	6.987	15.284	0.000	6.040
69	11.85	33.04	10.77	4.77	<L.D.	-11.924	-5.106	-2.093	-2.355	-10.455	-11.924	2.650	6.987	15.284	0.000	6.289
91	11.45	36.02	11.30	3.02	<L.D.	-9.083	-4.479	-1.525	-1.787	-8.065	-9.083	1.322	6.987	15.284	0.000	8.600
113	11.35	36.19	11.45	4.05	<L.D.	-8.380	-4.339	-1.395	-1.657	-7.524	-8.380	1.229	6.987	15.284	0.000	9.113

Reactor A-R09																
Tiempo (días)	pH	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	ΔGr (kcal mol ⁻¹)						K-nontro		
								Boehm	Gibbsita	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita		Hemat	Fe(OH) ₃
6	12.78	27.18	7.06	<L.D.	<L.D.	-21.990	-6.950	-3.682	-3.944	-17.319	-15.073	0.000	6.988	15.287	0.000	-0.163
24	13.01	38.40	9.75	<L.D.	<L.D.	-23.510	-7.296	-3.819	-4.083	-18.287	-16.237	0.000	6.989	15.289	0.000	-1.384
27	13.03	38.99	12.10	<L.D.	<L.D.	-23.504	-7.338	-3.720	-3.984	-18.173	-16.041	0.000	6.989	15.289	0.000	-1.497
30	13.01	41.87	12.26	<L.D.	<L.D.	-23.077	-7.244	-3.683	-3.947	-17.913	-15.675	0.000	6.989	15.289	0.000	-1.150
34	12.93	42.86	13.16	<L.D.	<L.D.	-21.997	-7.031	-3.527	-3.790	-17.174	-14.665	0.000	6.989	15.288	0.000	-0.350
37	12.95	45.03	13.00	<L.D.	<L.D.	-22.128	-7.051	-3.563	-3.826	-17.285	-14.808	0.000	6.989	15.289	0.000	-0.426
41	12.78	46.46	13.72	<L.D.	<L.D.	-20.062	-6.632	-3.288	-3.551	-15.897	-12.937	0.000	6.989	15.287	0.000	1.132
44	12.78	48.14	14.20	<L.D.	<L.D.	-19.944	-6.611	-3.268	-3.531	-15.815	-12.814	0.000	6.989	15.287	0.000	1.216
48	12.95	49.40	14.15	<L.D.	<L.D.	-21.824	-6.996	-3.512	-3.776	-17.075	-14.491	0.000	6.989	15.287	0.000	-0.208
51	12.94	50.42	14.65	<L.D.	<L.D.	-21.623	-6.960	-3.478	-3.741	-16.932	-14.289	0.000	6.989	15.287	0.000	-0.067
57	12.9	52.26	15.34	<L.D.	<L.D.	-21.025	-6.841	-3.393	-3.656	-16.526	-13.730	0.000	6.989	15.287	0.000	-0.379
69	13	54.96	17.27	<L.D.	<L.D.	-21.973	-7.058	-3.466	-3.730	-17.106	-14.476	0.000	6.989	15.287	0.000	-0.399
91	12.66	58.84	18.25	<L.D.	<L.D.	-17.942	-6.231	-2.949	-3.212	-14.417	-10.869	0.000	6.989	15.287	0.000	2.665
113	12.65	63.23	19.52	<L.D.	<L.D.	-17.602	-6.167	-2.895	-3.158	-14.182	-10.529	0.000	6.989	15.287	0.000	2.912

Reactor A-R10		ΔGr (kcal mol ⁻¹)														
Tiempo (días)	pH	Si (µM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe (µM)	K-Montrm	SiO ₂ (am)	Boehm	Gibbsita	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
6	13.37	24.27	6.99	<L.D.	<L.D.	-28.884	-8.525	-4.465	-4.705	-21.985	-20.036	0.000	6.995	15.308	0.000	-5.515
14	13.84	41.59	11.44	<L.D.	<L.D.	-34.431	-9.747	4.923	-5.220	-25.449	-24.661	0.000	7.002	15.329	0.000	-9.964
17	13.83	47.22	12.52	<L.D.	<L.D.	-33.990	-9.641	4.875	-5.151	-25.103	-24.152	0.000	7.002	15.329	0.000	-9.559
20	13.87	52.51	12.63	<L.D.	<L.D.	-34.200	-9.699	4.926	-5.204	-25.322	-24.433	0.000	7.003	15.332	0.000	-9.769
24	13.61	55.89	14.69	<L.D.	<L.D.	-30.309	-8.892	4.468	-4.741	-22.787	-20.943	0.000	6.998	15.316	0.000	-6.768
27	13.85	53.80	12.02	<L.D.	<L.D.	-33.912	-9.624	4.928	-5.205	-25.174	-24.236	0.000	7.002	15.330	0.000	-9.505
30	13.89	55.56	15.93	<L.D.	<L.D.	-34.119	-9.726	4.817	-5.096	-25.159	-24.165	0.000	7.003	15.333	0.000	-9.824
34	13.92	57.56	16.87	<L.D.	<L.D.	-34.402	-9.796	4.826	-5.105	-25.317	-24.367	0.000	7.004	15.336	0.000	-10.071
37	13.75	60.21	17.09	<L.D.	<L.D.	-31.902	-9.259	4.577	-4.852	-23.740	-22.204	0.000	7.000	15.323	0.000	-8.080
41	13.74	64.12	18.73	<L.D.	<L.D.	-31.523	-9.191	4.508	-4.783	-23.469	-21.808	0.000	7.000	15.323	0.000	-7.826
44	13.89	65.43	18.85	<L.D.	<L.D.	-33.565	-9.629	4.718	-4.896	-24.765	-23.575	0.000	7.003	15.333	0.000	-9.436
48	13.84	66.87	19.64	<L.D.	<L.D.	-32.770	-9.465	4.622	-4.899	-24.246	-22.855	0.000	7.002	15.329	0.000	-8.825
69	13.9	73.91	22.86	<L.D.	<L.D.	-33.227	-9.587	4.618	-4.896	-24.482	-23.138	0.000	7.004	15.334	0.000	-9.244
91	13.54	84.98	29.64	<L.D.	<L.D.	-27.679	-8.442	-3.954	-4.225	-20.858	-18.134	0.000	6.997	15.313	0.000	-4.978
113	13.62	88.38	33.07	<L.D.	<L.D.	-28.556	-8.650	-4.002	-4.275	-21.369	-18.804	0.000	6.998	15.317	0.000	-5.720

SERIES B. 55DÍAS

Reactor B-R01																	
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe(μM)	ΔGr (kcal/mol)							Fe(OH) ₃	K-nontro			
						K-Montm	SiO ₂ (am)	Boehm	Gibbsita	Caolin	Muscov	Brucita			Goethita	Hemat	
0	1.04	0	0	0	0												
3	0.95	439	268	181	28	-31.887	-0.776	-12.829	-13.048	-23.194	-39.660	-25.403	-4.723	-8.172	-11.685	-9.033	-9.033
6	0.93	579	304	209	34	-31.245	-0.615	-12.840	-13.059	-22.895	-39.240	-25.376	-4.698	-8.123	-11.660	-8.405	-8.405
10	1.07	728	314	230	41	-29.399	-0.481	-12.232	-12.450	-21.410	-36.818	-24.932	-4.010	-6.748	-10.972	-6.274	-6.274
15	1.1	918	434	243	48	-28.305	-0.345	-11.920	-12.138	-20.515	-35.435	-28.819	-3.803	-6.334	-10.766	-5.247	-5.247
20	1.08	1009	487	267	53	-28.124	-0.291	-11.936	-12.154	-20.438	-35.346	-24.817	-3.825	-6.378	-10.788	-5.104	-5.104
22	1.08	1059	510	262	54	-27.977	-0.282	-11.910	-12.128	-20.329	-35.184	-24.828	-3.807	-6.341	-10.769	-4.954	-4.954
24	1.11	1084	498	247	56	-27.657	-0.249	-11.798	-12.016	-20.077	-34.764	-24.734	-3.619	-5.965	-10.581	-4.477	-4.477
30	1.1	1253	541	272	61	-27.338	-0.165	-11.792	-12.011	-19.898	-34.509	-24.753	-3.660	-6.048	-10.622	-4.254	-4.254
35	1.11	1287	557	273	64	-27.157	-0.149	-11.733	-11.952	-19.749	-34.273	-24.722	-3.592	-5.911	-10.554	-4.037	-4.037
41	1.1	1369	600	281	68	-27.023	-0.113	-11.732	-11.951	-19.674	-34.174	-24.733	-3.592	-5.912	-10.554	-3.909	-3.909
45	1.04	1461	615	292	69	-27.361	-0.075	-11.968	-12.187	-20.074	-34.853	-24.877	-3.835	-6.397	-10.797	-4.360	-4.360
50	1.07	1510	619	294	75	-27.001	-0.055	-11.839	-12.058	-19.774	-34.365	-24.790	-3.664	-6.056	-10.626	-3.892	-3.892

Reactor B-R02																	
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe(μM)	ΔGr (kcal/mol)							Fe(OH) ₃	K-nontro			
						K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsita	Caolin	Muscov	Brucita			Goethita	Hemat	
0	2.05	0	0	0	0												
3	2.05	195	142	110	11	-19.422	-1.248	-8.579	-8.796	-15.637	-26.805	-22.632	-0.774	-0.278	-7.735	-0.965	-0.965
6	2.05	279	139	97	12	-18.634	-1.04	-8.591	-8.808	-15.246	-26.218	-22.704	-0.689	-0.107	-7.649	-0.035	-0.035
10	2.1	366	137	98	13	-17.61	-0.026	-8.399	-8.616	-14.544	-25.098	-22.563	-0.475	0.321	-7.435	1.060	1.060
15	2.1	425	136	99	13	-17.262	-0.7937	-8.402	-8.619	-14.375	-24.844	-22.556	-0.475	0.321	-7.435	1.382	1.382
20	2.1	484	137	100	11	-16.956	-0.7182	-8.401	-8.618	-14.221	-24.614	-22.552	-0.586	0.098	-7.547	1.437	1.437
22	2.11	504	210	101	10	-16.363	-0.6954	-8.109	-8.326	-13.592	-23.657	-22.521	-0.581	0.109	-7.542	1.632	1.632
24	2.14	498	214	100	10	-16.068	-0.6863	-7.978	-8.195	-13.312	-23.197	-22.442	-0.469	0.332	-7.430	1.945	1.945
30	2.1	583	275	102	10	-14.376	-0.2433	-7.995	-8.212	-12.461	-21.973	-22.541	-0.619	0.033	-7.580	3.248	3.248
35	2.13	594	277	101	11	-15.55	-0.5996	-7.868	-8.085	-12.918	-22.619	-22.467	-0.476	0.320	-7.436	2.283	2.283
41	2.15	628	285	101	10	-15.233	-0.5668	-7.772	-7.989	-12.661	-22.206	-22.413	-0.433	0.405	-7.393	2.529	2.529
45	2.07	664	287	100	9	-15.742	-0.534	-8.091	-8.308	-13.234	-23.174	-22.631	-0.765	-0.260	-7.726	1.844	1.844
50	2.09	693	289	101	10	-15.165	-0.5091	-7.822	-8.039	-12.645	-22.263	-22.576	-0.658	-0.450	-7.618	2.247	2.247

Reactor B-R03

Tiempo (d pH)	ΔGr (kcal/mol)											Fe(OH) ₃	K-nontro		
	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe(μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita			Goethita	Hemat
0	3.05	0	0	0 > i.d.	-10.795	-1.657	-3.386	-3.650	-6.144	-10.734	-19.297	6.989	15.290	0.000	15.258
3	3.39	118	52	1 < i.d.	-7.203	-1.462	-2.062	-2.279	-3.031	-0.556	-18.336	6.960	15.290	0.000	16.643
6	3.79	135	61	1 < i.d.	-7.669	-1.264	-2.674	-2.891	-3.860	-7.057	-18.789	6.960	15.290	0.000	17.082
10	3.6	190	77	2 < i.d.	-6.359	-1.124	-2.323	-2.540	-2.877	-5.474	-18.403	6.960	15.290	0.000	17.748
15	2.99	216	81	2 < i.d.	-6.112	-1.048	-2.342	-2.559	-2.763	-5.317	-18.462	6.960	15.290	0.000	18.014
20	3.68	241	80	2 < i.d.	-6.340	-1.087	-2.370	-2.587	-2.897	-5.531	-18.528	6.960	15.290	0.000	17.858
22	3.67	257	83	2 < i.d.	-5.857	-1.025	-2.260	-2.477	-2.553	-4.975	-18.413	6.960	15.290	0.000	18.136
24	3.66	286	85	2 < i.d.	-5.199	-1.007	-1.970	-2.186	-1.936	-3.955	-18.203	6.960	15.290	0.000	18.329
30	3.69	286	83	2 < i.d.	-5.051	-0.974	-1.964	-2.181	-1.860	-3.841	-18.178	6.960	15.290	0.000	18.451
35	3.76	295	84	2 < i.d.	-5.192	-0.954	-2.102	-2.319	-2.094	-4.191	-18.159	6.960	15.290	0.000	18.481
41	3.76	312	85	2 < i.d.	-5.056	-0.942	-2.042	-2.259	-1.950	-3.989	-18.183	6.960	15.290	0.000	18.541
45	3.76	323	67	2 < i.d.											
50	3.75	260	80	2 < i.d.											

Reactor B-R03'

Tiempo (d pH)	ΔGr (kcal/mol)											Fe(OH) ₃	K-nontro		
	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe(μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita			Goethita	Hemat
1	4.01	0	0	0 < i.d.	-6.790	-1.462	-1.889	-2.106	-2.684	-4.928	-18.068	6.960	15.191	0.000	16.736
3	3.93	118	38	49 < i.d.	-5.029	-1.264	-1.411	-1.628	-1.333	-2.701	-17.746	6.960	15.191	0.000	17.685
6	3.87	135	51	63 < i.d.	-5.100	-1.188	-1.633	-1.850	-1.625	-3.179	-17.721	6.960	15.191	0.000	17.879
10	4.02	190	43	55 < i.d.	-4.414	-1.124	-1.411	-1.628	-1.053	-2.281	-17.582	6.960	15.191	0.000	18.200
15	3.99	216	36	66 < i.d.	-3.812	-1.048	-1.261	-1.478	-0.603	-1.551	-17.484	6.960	15.191	0.000	18.543
20	4.02	241	43	73 < i.d.	-4.102	-1.087	-1.337	-1.554	-0.831	-1.881	-17.523	6.960	15.191	0.000	18.381
24	4.07	257	35	64 < i.d.	-3.401	-1.025	-1.109	-1.326	-0.251	-0.957	-17.361	6.960	15.191	0.000	18.702
30	4.11	286	40	71 < i.d.	-2.824	-1.007	-0.871	-1.087	0.262	-0.094	-17.23	6.960	15.191	0.000	18.878
35	4.18	295	38	76 < i.d.	-2.579	-0.974	-0.833	-1.049	0.402	0.183	-17.041	6.960	15.191	0.000	19.032
41	4.23	312	29	71 < i.d.	-2.514	-0.954	-0.869	-1.086	0.372	0.151	-16.926	6.960	15.191	0.000	19.101
45	4.24	323	26	83 < i.d.	-1.663	-0.941	-0.740	-0.687	1.194	1.518	-16.647	6.960	15.191	0.000	19.321
50	4.34	330	27	84 < i.d.											

Reactor R-B04																
ΔGr (kcal/mol)																
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
0	5.99	0	0	0	<l.d.											
3	5.93	50	1	38	<l.d.	-6.130	-1.867	-1.474	-1.738	-2.740	-3.220	-14.702	6.989	15.290	0.000	15.914
6	5.95	69	1	40	<l.d.	-4.415	-1.637	-1.113	-1.377	-1.558	-1.297	-14.264	6.989	15.290	0.000	16.925
10	6.22	82	1	41	<l.d.	-3.743	-1.542	-0.917	-1.180	-0.975	-0.437	-14.361	6.989	15.290	0.000	17.334
15	6.4	97	1	44	<l.d.	1.463	-1.450	0.585	0.322	2.213	6.665	-9.622	6.989	15.290	0.000	18.933
20	6.88	105	1	49	<l.d.	3.610	-1.361	1.490	1.226	4.200	9.932	-9.059	6.989	15.290	0.000	19.653
24	6.2	109	0	46	<l.d.	3.598	-1.352	1.420	1.156	4.079	9.832	-8.935	6.989	15.290	0.000	19.691
30	7.37	114	0	43	<l.d.	3.626	-1.332	1.192	0.928	3.662	9.535	-8.268	6.989	15.290	0.000	14.798
35	7.49	119	0	48	<l.d.	3.804	-1.277	1.128	0.865	3.645	9.577	-8.138	6.989	15.290	0.000	20.003
41	7.57	122	1	49	<l.d.	3.933	-1.258	1.135	0.871	3.698	9.697	-8.060	6.989	15.290	0.000	20.087
45	7.36	123	0	48	<l.d.	4.228	-1.218	1.361	1.098	4.230	10.250	-8.549	6.989	15.290	0.000	20.228
50	7.68	135	1	48	<l.d.	10.117	-1.205	1.264	1.000	4.060	10.117	-8.309	6.989	15.290	0.000	20.283
55	7.68	133	1	47	<l.d.	10.148	-1.176	1.227	0.963	4.044	10.148	-8.175	6.989	15.290	0.000	20.394

Reactor R-B05																
ΔGr (kcal/mol)																
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
0	5.99	0	0	0	<l.d.											
3	5.93	50	1	38	<l.d.	0.920	-2.161	2.836	2.572	5.293	9.890	-12.651	6.989	15.290	0.000	16.609
6	5.95	69	1	40	<l.d.	0.277	-2.424	3.060	2.796	5.214	9.798	-12.564	6.989	15.290	0.000	15.725
10	6.22	82	1	41	<l.d.	3.025	-1.972	3.162	2.898	6.523	12.130	-11.815	6.989	15.290	0.000	17.906
15	6.4	97	1	44	<l.d.	3.647	-1.775	3.149	2.885	6.690	12.626	-11.281	6.989	15.290	0.000	18.338
20	6.88	105	1	49	<l.d.	3.674	-1.728	2.650	2.387	5.787	11.926	-9.900	6.989	15.290	0.000	18.561
24	6.2	109	0	46	<l.d.	2.581	-1.706	2.501	2.237	5.533	10.617	-11.800	6.989	15.290	0.000	18.288
30	7.37	114	0	43	<l.d.	3.122	-1.679	1.823	1.560	4.231	10.250	-8.652	6.989	15.290	0.000	18.689
35	7.49	119	0	48	<l.d.	3.395	-1.657	1.823	1.559	4.274	10.490	-8.269	6.989	15.290	0.000	18.826
41	7.57	122	1	49	<l.d.	4.439	-1.523	2.078	1.861	5.127	11.748	-8.334	6.989	15.290	0.000	19.457
45	7.36	123	0	48	<l.d.	3.490	-1.634	1.929	1.666	4.533	10.701	-8.609	6.989	15.290	0.000	18.886
50	7.68	135	1	48	<l.d.	3.821	-1.582	1.746	1.482	4.270	10.742	-7.739	6.989	15.290	0.000	19.159
55	7.68	133	1	47	<l.d.	4.190	-1.592	1.992	1.728	4.742	11.450	-7.749	6.989	15.290	0.000	19.2044

Reactor R-B07																
ΔGr (kcal/mol)																
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe(μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
0	7.16	0	0	0	< l.d.	1.141	-1.961	1.6222	1.358	3.264	8.356	-9.7638	6.989	15.290	0.000	17.438
3	7.04	2519	5	1308	< l.d.	1.124	-1.856	1.3701	1.106	2.971	7.877	-9.778	6.989	15.290	0.000	17.729
6	7.01	3010	3	1459	< l.d.	1.508	-4.749	1.3304	1.067	3.106	8.093	-9.725	6.989	15.290	0.000	18.113
10	7.02	3606	3	1522	< l.d.	2.468	-1.694	1.8152	1.551	4.185	9.617	-9.842	6.989	15.290	0.000	18.444
15	6.95	3956	5	1724	< l.d.	2.414	-1.647	1.5273	1.263	3.704	9.112	-9.336	6.989	15.290	0.000	18.593
20	7.11	4285	5	1939	< l.d.	2.486	-1.629	1.476	1.212	3.637	9.094	-9.159	6.989	15.290	0.000	18.670
24	7.17	4419	5	1983	< l.d.	1.570	-1.585	0.7765	0.513	2.325	7.221	-9.017	6.989	15.290	0.000	18.629
30	7.24	4756	2	1829	< l.d.	1.012	-1.817	0.9031	0.639	2.114	7.069	-8.699	6.989	15.290	0.000	17.874
35	7.36	5149	3	1797	< l.d.	2.105	-1.688	1.6914	0.906	2.906	8.379	-8.426	6.989	15.290	0.000	18.477
41	7.45	5207	5	1882	< l.d.	2.319	-1.659	1.2979	1.034	3.220	8.728	-8.653	6.989	15.290	0.000	18.585
45	7.36	5463	5	1942	< l.d.	2.091	-1.579	0.8279	0.564	2.440	7.789	-8.164	6.989	15.290	0.000	18.799
50	7.53	6259	3	2028	< l.d.	2.495	-1.582	1.0021	0.738	2.782	8.4395	-7.924	6.989	15.290	0.000	18.891
55	7.63	6237	6	1920	< l.d.											

Reactor B-R09																
ΔGr (kcal/mol)																
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe(μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
0	9.09	0	0.17	0	< l.d.	0.387	-2.287	-4.121	-0.030	-0.165	6.264	-4.121	6.989	15.290	0.000	16.789
3	9.27	51	1.68	14	< l.d.	0.647	-2.065	-4.542	-0.306	-0.292	5.877	-4.542	6.960	15.191	0.000	17.497
6	9.25	58	0.58	14	< l.d.	1.021	-1.972	-4.476	-0.320	-0.134	6.128	-4.476	6.960	15.191	0.000	17.837
10	9.26	68	0.00	15	< l.d.	-0.239	-2.019	-4.246	-1.001	-1.570	4.046	-4.246	6.989	15.191	0.000	17.418
15	9.19	78	0.27	16	< l.d.	0.054	-1.977	-4.111	-0.954	-1.382	4.314	-4.111	6.989	15.191	0.000	17.589
20	9.19	84	0.30	20	< l.d.	0.037	-1.966	-4.246	-0.962	-1.386	4.322	-4.246	6.989	15.191	0.000	17.624
24	9.19	85	0.29	16	< l.d.	0.019	-2.010	-4.372	-0.941	-1.340	4.324	-4.372	6.989	15.191	0.000	17.618
30	9.14	84	0.27	16	< l.d.	0.149	-1.988	-4.173	-0.857	-1.221	4.570	-4.173	6.989	15.191	0.000	17.579
35	9.19	82	0.35	18	< l.d.	-0.705	-1.959	-4.261	-1.413	-2.274	2.950	-4.261	6.989	15.191	0.000	17.489
41	9.16	85	0.13	18	< l.d.	-0.264	-1.935	-4.579	-1.110	-1.189	3.765	-4.579	6.989	15.191	0.000	17.621
45	9.04	85	0.16	18	< l.d.	0.173	-1.905	-4.625	-0.906	-1.152	4.441	-4.625	6.989	15.191	0.000	17.789
50	9.02	89	0.22	18	< l.d.	0.011	-1.921	-4.596	-0.973	-1.319	4.206	-4.596	6.989	15.191	0.000	17.713
55	9.03	87	0.20	18	< l.d.											

Reactor B-R10																
ΔGr (kcal/mol)																
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
0	10.33	0	0.02	0	< ld	-2.116	-2.563	-1.092	-1.356	-3.367	2.708	-2.905	6.989	15.291	0.000	15.753
3	10.21	86	1.61	7	< ld	-0.693	-2.297	-0.762	-0.979	-2.102	4.285	-3.508	6.961	15.192	0.000	16.794
6	10.11	95	1.36	7	< ld	-1.520	-2.348	-1.178	-1.442	-3.111	2.957	-3.128	6.989	15.291	0.000	16.468
10	10.11	106	1.10	7	< ld	-0.669	-2.240	-0.899	-1.163	-2.337	4.025	-3.176	6.989	15.291	0.000	16.925
15	10.04	114	1.51	8	< ld	-1.110	-2.247	-1.173	-1.437	-2.898	3.156	-3.019	6.989	15.291	0.000	16.801
20	10.02	110	0.91	12	< ld	-0.969	-2.214	-1.090	-1.354	-2.666	3.464	-3.366	6.989	15.291	0.000	16.935
24	9.99	111	0.97	7	< ld	-0.729	-2.194	-0.943	-1.207	-2.332	3.898	-3.560	6.989	15.291	0.000	17.035
30	9.94	108	1.11	6	< ld	-1.232	-2.237	-1.198	-1.462	-2.929	3.110	-3.378	6.989	15.291	0.000	16.828
35	10.02	112	0.87	6	< ld	-1.004	-2.157	-1.220	-1.484	-2.813	3.203	-3.467	6.989	15.291	0.000	17.089
41	9.96	118	0.73	7	< ld	-0.519	-2.136	-1.013	-1.277	-2.356	3.888	-3.301	6.989	15.291	0.000	17.235
45	9.6	122	1.03	9	< ld	0.128	-1.891	-0.941	-1.205	-1.724	4.312	-4.142	6.989	15.291	0.000	17.983
50	9.57	122	0.47	10	< ld	-0.610	-2.008	-1.154	-1.418	-2.381	3.407	-3.975	6.989	15.291	0.000	17.512
55	9.63	105	0.38	10	< ld											

Reactor B-R11																
ΔGr (kcal/mol)																
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (μM)	Mg (μM)	Fe (μM)	K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita	Hemat	Fe(OH) ₃	K-nontro
0	11.14	0	0	0	< ld	-4.424	-2.784	-2.1406	-2.411	-5.922	-2.997	0.000	6.987	15.284	0.000	13.972
3	10.7	120	1	< ld	< ld	-3.796	-2.796	-1.7524	-2.014	-5.152	-1.801	0.000	6.987	15.284	0.000	14.072
6	10.73	125	1	< ld	< ld	-4.062	-2.631	-2.2817	-2.543	-5.882	-3.017	0.000	6.987	15.284	0.000	14.461
10	10.64	138	0	< ld	< ld	-0.526	-2.274	-0.9131	-1.175	-2.439	1.616	0.000	6.987	15.284	0.000	16.045
15	10.24	125	2	< ld	< ld	1.210	-2.106	-0.2182	-0.480	-0.704	3.916	0.000	6.987	15.284	0.000	16.795
20	10.03	124	4	< ld	< ld	2.060	-2.119	-0.4063	0.145	-0.520	5.317	0.000	6.987	15.284	0.000	16.812
24	9.72	88	5	< ld	< ld	5.269	-1.658	1.4751	1.213	-3.577	8.642	0.000	6.987	15.285	0.000	18.437
30	8.92	132	6	< ld	< ld	5.604	-1.721	1.7955	1.533	-4.092	9.574	0.000	6.987	15.285	0.000	18.364
35	9.01	121	13	< ld	< ld	6.190	-1.678	2.0478	1.786	4.683	10.372	0.000	6.987	15.285	0.000	18.578
41	8.96	129	18	< ld	< ld	9.224	-1.633	3.9486	3.420	8.308	15.291	0.000	7.264	16.085	0.000	19.603
45	7.49	117	20	< ld	< ld	8.844	-1.634	3.7446	3.312	7.994	14.581	0.000	7.157	15.796	0.000	19.304
50	7.66	124	20	< ld	< ld	7.2379	-1.649	2.7784	2.508	6.195	11.835	0.000	6.995	15.310	0.000	18.673
55	8.44	125	22	< ld	< ld											

Reactor B-R12																			
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe(µM)	ΔGr (kcal/mol)								K-nontro					
						K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita		Hemat	Fe(OH) ₃			
0	12.77	0	30	0	< ld														
3	12.62	272	83	8	< ld	-10.875	-5.196	-1.975	-2.237	-10.398	-5.821	4.923	6.987	15.285	0.000	6.460			
6	12.57	294	115	< ld	< ld	-9.942	-4.661	-1.7141	-1.976	-8.806	-3.495	0	6.987	15.285	0.000	8.491			
10	12.41	310	127	< ld	< ld	-9.719	-4.709	-1.4236	-1.686	-8.322	-2.974	0	6.987	15.285	0.000	8.340			
14	12.43	323	135	< ld	< ld	-9.748	-4.722	-1.4155	-1.678	-8.331	-2.962	0	6.987	15.285	0.000	8.305			
20	12.44	343	157	< ld	< ld	-9.554	-4.705	-1.3427	-1.605	-8.152	-2.680	0	6.987	15.285	0.000	8.396			
25	12.51	351	180	< ld	< ld														
31	12.38	368	169	< ld	< ld	-8.760	-4.554	-1.2147	-1.477	-7.593	-1.918	0	6.987	15.285	0.000	8.969			
35	12.48	370	187	< ld	< ld	-9.580	-4.735	-1.2956	-1.558	-8.118	-2.578	0	6.987	15.285	0.000	8.317			
40	12.5	385	179	< ld	< ld	-9.726	-4.751	-1.3515	-1.614	-8.261	-2.767	0	6.987	15.285	0.000	8.251			
45	12.27	382	179	< ld	< ld	-7.620	-4.336	-1.0254	-1.287	-6.779	-0.839	0	6.987	15.285	0.000	9.783			
49	12.27	396	194	< ld	< ld	-7.458	-4.316	-0.9771	-1.239	-6.641	-0.634	0	6.987	15.285	0.000	9.873			
55	12.2	406	194	< ld	< ld	-7.367	-4.326	-0.8789	-1.141	-6.466	-0.462	0	6.987	15.284	0.000	9.836			

Reactor B-R13																				
Tiempo (días)	pH	Si (mM)	Al (µM)	Mg (µM)	Fe(µM)	ΔGr (kcal/mol)								K-nontro						
						K-Montm	SiO ₂ (am)	Bohemita	Gibbsite	Caolin	Muscov	Brucita	Goethita		Hemat	Fe(OH) ₃				
0	13.68	0	0	< ld	< ld															
3	13.55	355	111	< ld	< ld	-22.984	-7.523	-3.165	-3.432	-17.436	-13.920	0.000	6.993	15.301	0.000	-1.652				
6	13.55	403	137	< ld	< ld	-22.476	-7.447	-3.042	-3.310	-17.040	-13.325	0.000	6.993	15.301	0.000	-1.334				
10	13.49	467	144	< ld	< ld	-21.235	-0.734	-2.925	-3.192	-16.270	-12.240	0.000	6.993	15.301	0.000	-0.339				
14	13.53	506	162	< ld	< ld	-21.486	-7.252	-2.911	-3.178	-16.388	-12.371	0.000	6.993	15.301	0.000	-0.584				
20	13.62	571	173	< ld	< ld	-22.410	-7.454	-3.003	-3.994	-19.975	-13.147	0.000	6.993	15.301	0.000	-1.316				
25	13.7	600	194	< ld	< ld	-23.329	-7.670	-3.052	-3.322	-17.508	-13.856	0.000	6.993	15.301	0.000	-4.365				
31	13.67	646	200	< ld	< ld	-22.953	-7.534	-2.991	-3.260	-17.954	-13.297	0.000	6.993	15.301	0.000	-1.587				
35	13.49	642	207	< ld	< ld	-20.121	-6.992	-2.709	-2.976	-15.462	-11.028	0.000	6.993	15.301	0.000	0.423				
40	13.49	675	229	< ld	< ld	-19.905	-6.963	-2.649	-2.916	-15.285	-10.762	0.000	6.993	15.301	0.000	0.550				
45	13.24	707	230	< ld	< ld	-16.409	-6.216	-2.286	-2.551	-13.064	-7.726	0.000	6.993	15.301	0.000	3.310				
49	13.37	733	233	< ld	< ld	-18.042	-6.562	-2.466	-2.732	-14.116	-9.150	0.000	6.993	15.301	0.000	2.034				
55	13.4	655	218	< ld	< ld	-18.781	-6.715	-2.548	-2.814	-14.587	-9.820	0.000	6.993	15.301	0.000	1.456				

