

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE UN USTIPSAMENT TIPICO DE ANGUIL (Prov. de La Pampa) EN EL PUNTO ISOELECTRICO

Rosa M. Torres Sánchez y Silvia L. Falasca ⁽¹⁾

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica. Cno Centenario y 506, (1897) M.B.
Gonnet. CC. 49, Argentina.

⁽¹⁾ Centro de Investigaciones Biometeorológicas. Serrano 669, (1414) Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

Se caracterizaron por medio de DRX y microscopia distintas fracciones de un perfil hasta 60 cm de profundidad de un suelo Ustipsament típico (Regosol). Se determinaron los puntos isoelectricos (IEP) de las mismas y de las subfracciones con tamaño de partícula mayor que 100µm en ellas contenidas.

El IEP de los suelos originales se mantuvo en valores de pH cercanos a 3, mientras que en las subfracciones con tamaño de partícula mayor que 100µm, compuestas fundamentalmente por arena y óxidos de hierro, se observaron diferencias importantes en los IEP que se correlacionan con la variación en contenido de los óxidos mencionados. Este comportamiento del IEP se explica por la influencia de la superficie específica de los componentes del suelo.

Palabras claves: punto isoelectrico, suelos, magnetita, Ustipsaments.

COMPOSITION'S INFLUENCE ON THE ISOELECTRIC POINT OF A TYPIC USTIPSAMMENT FROM ANGUIL (La Pampa Province)

ABSTRACT

Different fractions of a typical Ustipsament soil up to 60 cm of depth were characterized by XRD and optic microscopy. The isoelectric point (IEP) of the same fractions and the coarse subfraction (>100 µm) in them contained were determined. The IEP's original soil values were found around pH 3, while differences were observed in the IEP values of the same fractions and the coarse subfraction (> 100µm) in them contained were determined.

The IEP's original soil values were found around pH 3, while differences were observed in the IEP values of the coarse subfraction, mainly composed by sand and iron oxides, and these differences were related with the iron oxides content. This IEP behaviour is explained by the specific surface influence of soil's compounds.

Key words: isoelectric point, soils, magnetite, Ustipsaments.

INTRODUCCION

Por definición el punto de cero cargas (point of zero charges - PZC), es el pH al cual la densidad neta de adsorción de H⁺ y OH⁻ es cero. Por su parte, el punto isoelectrico (isoelectric point - IEP), es el pH al cual se

igualan las densidades de todas las cargas negativas y positivas de una partícula, la cual hace que permanezca inmóvil cuando se la somete a un campo eléctrico.

Como es sabido, los suelos en general, son mezclas compuestas por arcillas (aluminosilicatos), óxidos (sesquióxidos), arena (SiO₂) y materia orgánica.

La diversidad de resultados publicados respecto de las propiedades electroquímicas de los suelos (PZC, IEP), está originada principalmente por la compleja y variada composición de los mismos. El origen mineralógico, la posición topográfica dentro del paisaje, la adsorción de iones transportados por el agua y de materia orgánica, de distintos orígenes, sobre algunos de los constituyentes fundamentales de los suelos, hacen que incluso suelos contiguos presenten distintos valores de IEP y de PZC.

Las mezclas mecánicas de óxidos, tienen un PZC (Tschapek et al., 1974; Kuo y Yen, 1988) que resulta del PZC de cada uno de los constituyentes puros y de la superficie específica que ellos aportan a la mezcla. De manera similar, una mezcla mecánica de óxidos, tiene un IEP que depende no sólo de los componentes presentes sino también de las adsorciones específicas presentes (Escudé y Galindo, 1986; Torres, et al., 1987).

Las arcillas, debido a su pequeño tamaño de partícula, aportan una gran superficie específica a los suelos y por ende, cargas eléctricas asociadas a ésta, que modifican de manera preponderante los valores de IEP de las mismas. En general, el PZC de las arcillas se encuentran en valores de pH cercanos a 3 (Tschapek et al., 1976).

Los PZC de las arenas (SiO_2), en general, son parecidos a los de las arcillas (aluminosilicatos) con valores que oscilan entre pH 2-3 (Van Olphen, 1963; Tschapek y Wasowski, 1989).

Los PZC de los óxidos puros (sesquióxidos), son valores conocidos (Parks y de Bruyn, 1962; Yopps y Furstenauf, 1964). Por ejemplo para los óxidos de hierro, el PZC varía entre pH 6,5-10,4 y para los óxidos de aluminio entre pH 5,0-9,1.

El conocimiento de los PZC de los componentes mayoritarios puros del suelo, permite estimar, *a priori*, el valor aproximado del PZV de éste. Como es sabido, el PZC coincide con el IEP cuando no existen adsorciones específicas. La existencia de éstas (aniónicas o catiónicas) modifica el IEP de los componentes principales y en consecuencia, el de la mezcla.

El objeto de este trabajo es la caracterización de un suelo Ustipsament típico, la medición de los valores de IEP en un perfil de hasta 60 cm de profundidad y el estudio del efecto de los óxidos de hierro en la fracción con tamaño de partícula mayor que 100 μm .

MATERIALES Y METODOS

Se estudió un suelo, Ustipsament típico de Anguil (36°33' LS y 64°01' LW) provincia de La Pampa. Las muestras se obtuvieron desde la superficie hasta una profundidad de 60 cm tomadas cada

15 cm. Este tipo de suelos está dispuesto en áreas con pendiente moderada a fuerte, son muy arenosos, pobres en materia orgánica y susceptibles de erosión, todo lo cual los hace utilizables sólo para pastoreo muy controlado. El desarrollo del perfil es incipiente, por ello la profundidad de extracción de las muestras fue limitada a 60 cm. La masa radicular (principal fuente de materia orgánica) se encuentra en este tipo de suelo, concentrada en los primeros 15 cm.

En la **Tabla 1** se indica la composición mecánica de este tipo de suelo (profundidad de la muestra 0-15 cm) obtenida del Inventario de Recursos Naturales de la Pcia. de La Pampa (INTA).

Tabla 1: Composición mecánica del Ustipsament típico de Anguil. (INTA, 1980).

Composición	Tamaño de partícula (μm)	Porcentaje (%)
Arcilla	2	5
Limo	2 - 5	10
Arena fina	10 - 100	40
Arena	100 - 1000	45

Las muestras de suelo correspondientes a las distintas profundidades se lavaron con agua destilada y se dividieron en dos fracciones. Una de las fracciones, en adelante denominada FR., no sufrió ningún tratamiento posterior.

A la otra fracción, en adelante denominada F., se le separaron los materiales finos por tamizado (fracción < 100 μm) y se subdividió a su vez en dos partes. Una de ellas, no recibió ningún tratamiento posterior (F. y la otra (FAM) se sometió en suspensión acuosa, previa molienda en un mortero de ágata, a la acción de un imán AlCoNi de 1000 Gauss de intensidad. La fracción magnética obtenida de la utilizó por la identificación de los componentes por DRX y microscopía.

La identificación de los componentes magnéticos se realizó con un difractómetro Phillips PW 1140/00 a 40 Kw y 20 mA y utilizando una radiación $\text{K}\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.048 \text{ \AA}$).

Las microfotografías de F_{m} fueron tomadas con un microscopio Nikon Optiphotopol con el objetivo; inmerso en aceite.

Para el análisis semicuantitativo, por DRX, de la arena se utilizó como patrón externo α -cuarzo.

Para las determinaciones de IEP se utilizaron como elementos patrones arena (Merck) calcinada, libre de cloruros, con una superficie específica aproximada de 0,01 m^2g^{-1} y un IEP = 3 (Tschapek and Wasowski, 1989) y alúmina (Fluka), libre de cloruros, con una superficie específica de 165 m^2g^{-1} y un IEP = 7,8 (Tschapek, et al., 1974).

El IEP de las fracciones F_{n} y F_{a} de las distintas profundidades, se determinó por medición del I-potencial, con el equipo descrito en el trabajo de Tschapek y Wasowski (1986), utilizando como electrolito KCl 10^{-3}M ; las muestras se equilibraron a distintos pH durante dos días.

El I-potencial se calculó a partir de los datos del potencial de

streaming a 25°C y 0,1 bar de presión, medidos en un Electrómetro Keithley 616 (con resistencia de entrada mayor que 2×10^{14} Ohm y sensibilidad de 10^{-15} A).

RESULTADOS Y DISCUSION

La **Figura 1** muestra los diagramas de rayos X de las fracciones F. para las profundidades: superficial, 15-30 y 45-60 cm. El contenido semicuantitativo de cuarzo (líneas 4,20 y 3,33 Å) disminuyó entre la fracción superficial y la de mayor profundidad en un 20%. Inversamente, la comparación de las intensidades de las líneas 3,78 y 3,18 Å, representativos del feldespato, mostraron para las distintas fracciones, un aumento no cuantificado en feldespato que se corresponde con la profundidad.

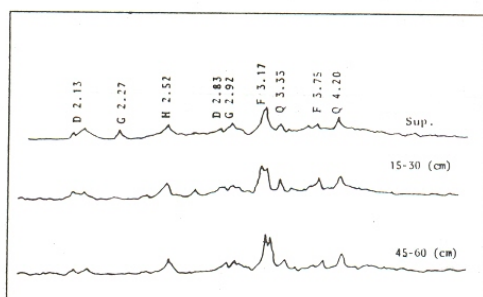


Fig. 1. Difractogramas de rayos X del suelo original de las siguientes profundidades: superficial, 15-30 y 45-60 cm. Los picos están indicados en Å y las letras representan los siguientes compuestos: F: feldespato, Q: cuarzo, G: goetita, D: diopira y H: hematita.

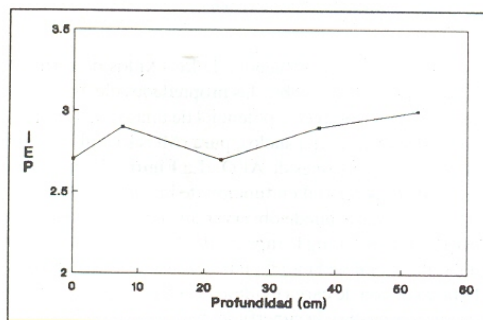


Fig. 2. El IEP (en KCl 10^{-2} M) del suelo original (F_u) a diferentes profundidades del perfil.

La **Figura 2** muestra la curva de IEP en función de la profundidad (en cm) de las muestras F_u .

Como se observa, los valores de IEP obtenidos oscilan entre pH 2,5 y 3,0, lo cual, teniendo en cuenta las diferencias de composición de los distintos niveles, indicaría la existencia de compensaciones de cargas entre los constituyentes del suelo. El error del método utilizado para la determinación del IEP es de $\pm 0,25$ pH.

Los difractogramas de Rayos X de los óxidos magnéticos separados de la fracción arena (F_{am}) mostrados en la **Figura 3** identifican formas cristalinas de hematita (línea 2,52 Å) y goetita (líneas 2,27 y 2,92 Å), para distintas profundidades.

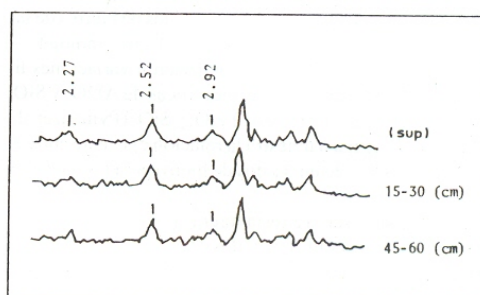


Fig. 3. Difractogramas de rayos X de las fracciones magnéticas (F_{am}) de las siguientes profundidades: superficial, 15-30 y 45-60 cm. Los picos característicos de la hematita y de la goetita están indicados en Å.

La **Tabla 2** indica los contenidos en óxidos magnéticos, expresados en óxidos de hierro, para las profundidades del perfil que se indican.

Tabla 2: Contenido en óxidos magnéticos expresados en óxidos de hierro en muestras de suelo de distintas profundidades.

Profundidad de la fracción (cm)	Contenido en óxidos magnéticos de hierro (%)
0 - 15	3,6
15 - 30	2,0
45 - 60	1,5

El análisis por microscopia de los óxidos magnéticos, mostrado en las microfotografías de la **Figura 4**, reveló la existencia de partículas aisladas de magnetita, parcialmente hematizada y otras limonizadas.



Fig. 4. Microfotografía de la fracción magnética (F_m) separada de la arena del suelo.

La **Figura 5** muestra los valores de IEP y los contenidos de óxidos magnéticos (como óxidos de hierro) de las muestras de arena (F_n) en función de la profundidad.

En trabajos anteriores se obtuvieron variaciones lineales de PZC para mezclas mecánicas de Al_2O_3 y SiO_2 (Tschapek, et al., 1974) y de Fe_2O_3 y SiO_2 (Pyman, et al., 1979). La **Figura 6** muestra la relación existente entre el IEP y el contenido en óxidos de hierro para las muestras F_n .

Como se observa en esta figura la variación del IEP en función del contenido en óxidos de hierro no muestra una relación lineal, como en el caso de las mezclas mecánicas anteriormente aludidas.

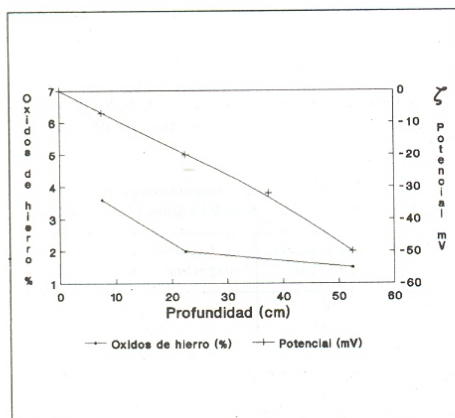


Fig. 5. Contenido en óxidos de hierro e IEP en función de la profundidad del perfil de las muestras Fa.

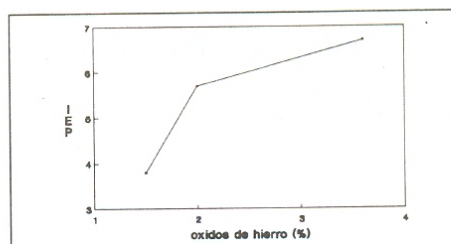


Fig. 6. Contenido en óxidos de hierro (o profundidad de la muestra) en función de las muestras Fa.

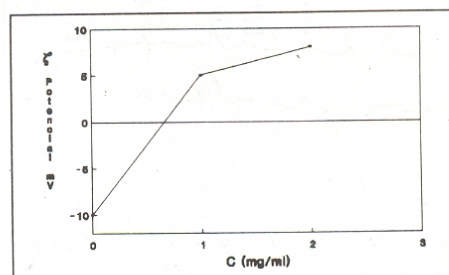


Fig. 7. El I-potencial de arena pura (Merck) en 10^{-3} M KCl en función de la concentración de Al_2O_3 (l en $mg\ ml^{-1}$).

Para evaluar la influencia de los óxidos de fórmula R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3) sobre las propiedades eléctricas del suelo, se determinó en I-potencial de una arena (componente mayoritario del suelo), pura (Merck) a pH 5,5, en distintas suspensiones de Al_2O_3 . La **Figura 7** muestra la curva de C-potencial en función de la concentración de Al_2O_3 . En ella se puede observar que con cantidades tan pequeñas como $1\ mg\ l^{-1}$ (aprox. 10^{-5} M), el valor negativo del I-potencial de la arena pura toma valores positivos. Esta inversión de carga evidencia la adsorción del óxido de aluminio sobre la superficie de la arena.

Un comportamiento similar observaron Torres, et al. (1987) para óxidos de hierro sobre caolín y Bergna et al.

(1988) para Al_2O_3 sobre aerosol. El cambio de signo del I-potencial medido en la arena (para diferentes concentraciones de adsorbido a un mismo pH), es coherente con los resultados observados en los trabajos anteriores, en los que los valores de IEP tendían a los del adsorbido en la medida en que la partícula era recubierta.

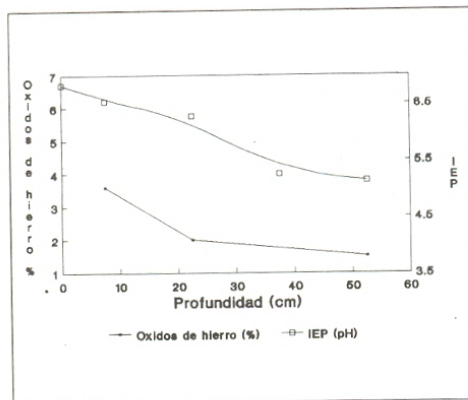


Fig. 8. Contenido en óxidos de hierro y I-potencial en función de las profundidades del perfil de las muestras F_n .

La Figura 8 muestra la dependencia directa entre el contenido en óxidos de hierro y el I-potencial para distintas profundidades de las muestras F_n . El I-potencial aumenta con el contenido en óxidos de hierro y esto coincide con lo observado para la arena pura en presencia de Al_2O_3 y otras muestras de suelos en presencia de cationes Fe y Al (alofano y caolines, Delgado et al., 1986 y Torres, 1983).

CONCLUSIONES

La caracterización por DRX y microscopía del suelo Ustipsament típico mostró, en función de la profundidad del perfil, una disminución en el contenido de cuarzo y un aumento en la fracción aluminosilicatos. Los contenidos de óxidos de hierro presentes, que se identificaron como hematita, goetita y magnetita, mostraron una disminución con la profundidad.

Los valores de IEP del suelo no mostraron variaciones significativas a lo largo del perfil, mientras que la fracción arena del suelo, mostró una disminución importante en los valores de IEP vinculada con la profundidad de la muestra.

El gran incremento del IEP, para pequeñas variaciones de óxidos de hierro (Fig. 5) y la dependencia observada en la Figura 8 permite inferir dos distribuciones distintas de los óxidos de hierro: la primera, como partículas adsorbidas sobre la arena y la segunda como mezcla mecánica, en forma de partículas con un tamaño comparable al de la arena (observado por microscopía).

El IEP del suelo (o de una mezcla) está determinado por las partículas que lo componen y por la superficie específica por ellas generada. Las diferencias de superficie específica de los distintos componentes del suelo, permiten explicar la similitud de valores de IEP hallados a lo largo del perfil. La arena con una superficie específica de aproximadamente $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tiene una influencia relativamente pequeña en el IEP del suelo, frente a la influencia de los aluminosilicatos con superficie como mínimo diez veces superiores ($30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para caolines y montmorillonitas, respectivamente). Esta compensación de las relaciones superficie específica/contenido del componente, justifica los resultados obtenidos.

REFERENCIAS

- Bergna, H.; L. Firment, L.; D. Swartzfager; P. Bierstedt y M. Van Kavelaar. 1988. Synthesis and characterization of coatings on ceramic submicron particles. 2nd. Iberoamer. Ceram, Glass and Refract. Nov. 14, Buenos Aires.
- Delgado, A.; F. González-Caballero y J.M. Bruque. 1986. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions. J. of Coll and Interf. Sci. 113: 203-211.
- Escudéy, M. y G. Gallindo. 1986. Effect of iron oxide coatings on electrophoretic mobility and dispersion of allophane. J. Coll. and Interf. Sci. 93: 78-83.
- Inventario Integrado de los recursos naturales de la provincia de La Pampa INTA U.N.L.P. Bs.As. 1980: 294-305.
- Kuo, J.F. y T.F. Yen. 1988. Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide. J. Coll. and Interf. Sci. 121: 220-225.
- Parks, G.A. y P.L. De Bruyn. 1962. The PZC of oxides. J. Phys. Chem. 66: 967-973.
- Pyman, M.A.; J. Bowden y A. Posner. 1979. The point of zero charge of amorphous coprecipitates of silica with hydrous aluminium or ferric hydroxide. Clay Min. 14: 36-92.

- Torres Sánchez, R.M. 1983. Thesis: La relation du fer externe et la kaolinite. Univ. Cathol. de Louvain. Louvain-la-Neuve. Belgium.
- Torres Sánchez, R.M.; P.G. Rouxhet y J.M. Porto López. 1987. Punto isoeléctrico en caolinita: influencia de las adsorciones específicas. IX Interamerican conference on materials technology. Santiago de Chile: 403-407.
- Tschapek, M.: L. Tcheichuilli y C. Wasowski, 1974. The point of zero charge of kaolinite and $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures. Clay Min. 10: 219-229.
- Tschapek, M.; R.M. Torres Sánchez y C. Wasowski. 1976. Determination of PZC by EMF measurements of cell with two junction. Coll. and Polymer. Sci. 254: 516-521.
- Tschapek, M. y C. Wasowski. 1986. The wall effect potential for determining the IEP of quartz sand. Electrochim. Acta 31: 219-229.
- Tschapek, M. y C. Wasowski. 1989. The coarse disperse system: its surface charge status by diffusion potential. Coll. and Surface 42: 1-7.
- Van Olphen H. 1963. Introduction to Clay Colloid Chemistry. Interscience. Publ. N.Y. pp.320.
- Yopps, J.A. y D.W. Furstenu. 1964. The PZC of Al_2O_3 , J. Coll. Sci. 19: 61-71.