

INTERACCIONES ENTRE COMPONENTES ACTIVOS DE LA FRACCIÓN COLOIDAL DE LOS SUELOS

R. Celis, M. Cruz-Guzmán, M.C. Hermosín, J. Cornejo

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC.

Introducción

Los coloides organominerales naturales son asociaciones íntimas de partículas inorgánicas y materia orgánica entre las que tienen lugar muchos y muy variados tipos de interacciones. El modelo actual de partícula coloidal natural consiste en un núcleo mineral (p.e., filosilicatos) asociado con óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos metálicos y todo ello recubierto en mayor o menor grado por materia orgánica (1, 2). Gran parte de la superficie expuesta por el coloide corresponde al recubrimiento de materia orgánica y es por esto por lo que se considera que la materia orgánica es la principal responsable de la reactividad de las partículas coloidales naturales. En cualquier caso, la explicación a las propiedades físico-químicas de los suelos hay que buscarlas en las características y propiedades de las asociaciones organominerales más que en las de los componentes aislados, ya que los procesos de interasociación pueden alterar en gran medida propiedades tan importantes como la estructura del suelo y su reactividad frente a los compuestos antropogénicos y naturales que a él llegan.

En el presente trabajo se describe la preparación y caracterización de asociaciones binarias y ternarias montmorillonita-óxido de hierro-ácido húmico con el objeto de profundizar en los mecanismos de interacción y poner de manifiesto la importancia de dichas interacciones en algunas de las características de los agregados naturales. Se describe la síntesis de las partículas binarias y ternarias a partir de montmorillonita (SW), ferrihidrita (Fh) y ácido húmico (AH) y su caracterización por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, medidas de superficie específica y grado de asociación. Se discuten además las características de las partículas preparadas en relación con asociaciones similares descritas en la bibliografía.

Materiales y métodos

Componentes de partida. La montmorillonita utilizada fue una montmorillonita de Wyoming (SW), mayoritariamente sódica, proporcionada por *The Clay Minerals Society*. El óxido de hierro fue una ferrihidrita poco cristalina (Fh), preparada en el laboratorio por precipitación de una disolución 0.5 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ con NaOH hasta ajustar el pH a 7.5. El ácido húmico (AH) se extrajo del horizonte A (0-15 cm) de un histosol por la metodología usual (3).

Complejos montmorillonita-ferrihidrita (SW-Fh). Se prepararon por precipitación de ferrihidrita "in situ" en una suspensión de arcilla. 10 g de montmorillonita (SW) se trataron con 500 mL de disoluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0, 15 y 30 mM y, tras agitar las suspensiones durante 10 min, se adicionó NaOH hasta alcanzar un pH 7.5. Tras agitar durante 16 h, las asociaciones binarias resultantes, partículas de SW-Fh con aproximadamente 0, 8 y 16% de Fh, se dializaron para eliminar el exceso de sal y posteriormente se liofilizaron.

Complejos montmorillonita-ácido húmico (SW-AH). Se prepararon disoluciones de AH por agitación de 0, 0.4 y 0.8 g de AH en 400 mL de agua a pH 10 (NaOH), las cuales fueron neutralizadas con HCl hasta alcanzar un pH de 6.5. Estas disoluciones de ácido húmico se añadieron a 10 g de montmorillonita, agitando las suspensiones durante 16 h. Las asociaciones binarias SW-AH resultantes, con unas concentraciones de AH de 0, 4 y 8% aproximadamente, se dializaron para eliminar el exceso de sal y finalmente se liofilizaron.

Complejos ferrihidrita-ácido húmico (Fh-AH). Estos complejos se prepararon de forma análoga a los complejos SW-AH. Las disoluciones de AH descritas en el apartado anterior se añadieron a 10 g de ferrihidrita recién precipitada, las suspensiones se agitaron durante 16 h y los complejos binarios Fh-AH resultantes, con concentraciones de AH de 0, 4 y 8% aproximadamente, se dializaron para eliminar el exceso de sal y se liofilizaron.

Complejos ternarios montmorillonita-ferrihidrita-ácido húmico (SW-Fh-AH). Complejos con los tres componentes, montmorillonita, ferrihidrita y ácido húmico, se obtuvieron a partir del binario SW-Fh con mayor contenido en ferrihidrita (SW-Fh₁₆), añadiéndole las disoluciones con distintas concentraciones de AH descritas anteriormente. Las suspensiones obtenidas se agitaron durante 16 h, se dializaron y liofilizaron, obteniéndose partículas ternarias SW-Fh-AH con concentraciones de AH de 0, 4 y 8% de AH.

Caracterización de las muestras. El contenido en Fe de las muestras se determinó por extracción con oxalato (Fe_o) y con ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d) siguiendo el procedimiento descrito por McKeague and Day (4). El contenido en C se determinó usando un analizador elemental Perkin-Elmer, modelo 1106 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT). Medidas de absorbancia a 285 nm se utilizaron para determinar la disminución de la concentración de las disoluciones de AH tras su agitación en presencia de los constituyentes minerales. Los valores de pH se obtuvieron en suspensiones con 100 mg de muestra y 5 mL de CaCl₂ 0.01 M. La superficie específica de las muestras se obtuvo por adsorción de N₂ a 77 K usando un equipo Carlo Erba Sorptomatic 1900 (Fisons Instruments, Milan). Las muestras fueron desgasificadas a 80°C y equilibradas bajo vacío durante 15 h antes de las medidas de las isotermas de adsorción de N₂. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens D-5000 (Siemens Stuttgart) con radiación CuK_α. Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier se obtuvieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet 5PC (Nicolet Instr. Corp., WI.).

Resultados y discusión

La tabla 1 resume las características más relevantes de los componentes coloidales de partida y las de los complejos binarios y ternarios preparados a partir de los mismos. Los resultados del análisis elemental de las muestras (%Fe y %C) permitieron calcular la proporción de cada componente en los complejos binarios y ternarios. Estas proporciones fueron similares a las esperadas según las cantidades de Fe y AH introducidas durante la síntesis, indicando pocas pérdidas en el transcurso de la misma. Por otra parte, es de destacar cómo la relación Fe_o/Fe_d es muy próxima a la unidad en todos los sistemas que contienen óxido de hierro, lo que indica la naturaleza amorfa de este mineral en nuestras muestras.

La estimación del grado de asociación del AH a los componentes minerales (SW y Fh) previo a la liofilización se realizó a partir de medidas de absorbancia a 285 nm de las disoluciones de AH antes y después de ponerlas en contacto con las partículas minerales. Los resultados se dan en la tabla 2 y reflejan la elevada afinidad del ácido húmico por la ferrihidrita recién precipitada a diferencia de su baja afinidad por las partículas de Na-montmorillonita. Así, la cantidad de AH asociado a Na-montmorillonita fue inferior al 10% del total añadido, mientras que su asociación a las muestras con Fh fue superior al 80%. Comparando estos resultados con los de un estudio anterior en el que utilizamos Ca-montmorillonita y ferrihidrita liofilizada (5) se observó cómo la presencia de un catión monovalente como el Na⁺ reduce la asociación del AH a montmorillonita en comparación con cationes divalentes como el Ca²⁺ y, por otra parte, cómo las partículas de Fh recién precipitada presentan una reactividad más alta frente al AH que partículas de ferrihidrita liofilizadas.

Tabla 1. Características de los componentes coloidales individuales y sus asociaciones binarias y ternarias.

Sistema	Muestra	Composición (%)			Fe _o /Fe _d	pH	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d ₀₀₁ (nm) (25°C/200°C)
		SW	Fh	AH				
Componentes individuales	SW	100	0	0	-	7.0	25	1.50/0.97
	Ferrih	0	100	0	0.99	5.8	346	-
	HA	0	0	100	-	2.3	< 1	-
Complejos binarios	SW-Ferrih ₀	100	0	0	-	6.3	25	1.41/0.98
	SW-Ferrih ₈	92.7	7.3	0	0.98	4.7	58	1.41/0.98
	SW-Ferrih ₁₆	86.3	13.7	0	0.93	4.8	83	1.41/0.98
	SW-HA ₀	100	0	0	-	6.5	43	1.56/0.98
	SW-HA ₄	95.7	0	4.3	-	5.2	4	1.56/0.99
	SW-HA ₈	93.3	0	6.7	-	5.2	3	1.56/0.99
Complejos ternarios	Ferrih-HA ₀	0	100	0	1.03	6.6	348	-
	Ferrih-HA ₄	0	96.3	3.7	1.00	6.0	334	-
	Ferrih-HA ₈	0	93.1	6.9	0.99	6.4	290	-
	SW-Ferrih-HA ₀	85.2	14.8	0	0.94	5.2	82	1.56/1.00
	SW-Ferrih-HA ₄	82.5	14.6	2.9	0.92	5.8	57	1.56/1.00
	SW-Ferrih-HA ₈	81.0	13.5	5.5	0.96	5.3	32	1.56/1.00

Los datos de superficie específica, S_{BET}, obtenidos a partir de las isoterma de adsorción de N₂ sobre las muestras reflejan cómo cantidades crecientes de ferrihidrita en los sistemas SW-Fh provocan un aumento de la S_{BET}, mientras que cantidades crecientes de AH en los complejos SW-AH, Fh-AH y SW-Fh-AH provocan una disminución de la S_{BET}. El aumento de la superficie específica de montmorillonita tras su asociación al óxido de Fe puede atribuirse a la elevada S_{BET} de las partículas de óxido y a que éstas actúan dificultando el ordenamiento de las partículas de arcilla durante el secado de las mismas, aumentando la superficie expuesta (6). Por otra parte, la disminución de la S_{BET} por la presencia de AH está relacionada con la incapacidad del N₂ para explorar el interior de las sustancias húmicas (5). Parece que la superficie externa de montmorillonita es mucho más susceptible a ser bloqueada por el AH tras el secado que los pequeños poros de las partículas de ferrihidrita (tabla 1).

Tabla 2. Disminución de la absorbancia a 285 nm de las disoluciones de ácido húmico tras su interacción con partículas minerales.

Complejo	Disminución de la absorbancia a 285 nm	
	%	
SW-HA ₄	8	
SW-HA ₈	5	
Ferrih-HA ₄	100	
Ferrih-HA ₈	100	
SW-Ferrih-HA ₄	89	
SW-Ferrih-HA ₈	80	

Por último, el análisis de los complejos por espectroscopía infrarroja reveló la participación de los grupos carboxilatos del AH (bandas a 1603 y 1384 cm^{-1} en la Figura 1) en su asociación a la ferrihidrita, probablemente a través de un mecanismo de cambio iónico, mientras que los resultados de los análisis por difracción de rayos X (d_{001} en Tabla 1) no mostraron evidencias de penetración interlamina de Fe ó AH en la montmorillonita, reflejando que los procesos de asociación afectan fundamentalmente a la superficie externa del mineral de la arcilla.

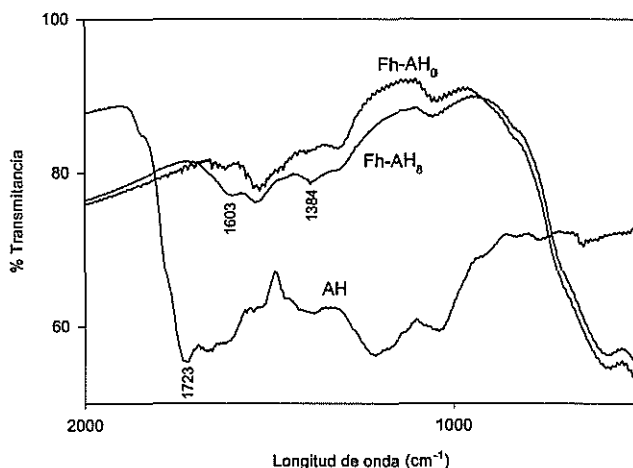


Figura 1. Espectros de infrarrojos del AH, Fh-HA₆ y Fh-HA₆.

Conclusiones

Los resultados del presente estudio ponen de manifiesto cómo la afinidad entre los componentes activos de la fracción coloidal de los suelos puede ser muy elevada, conduciendo a importantes cambios en las propiedades fisicoquímicas de los coloides resultantes. Es de prever que estos cambios sean en gran medida responsables de las características estructurales de los suelos y de su reactividad frente a los compuestos antropogénicos y naturales que a él llegan.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos EVK1-CT-2001-00105 de la UE y REN2001-1700-CO2-01/TECNO del MCYT.

Referencias

1. Martin JM, Mouchel JM, Nirel P (1986) *Wat Sci Technol* 18:83-92.
2. Day G McD, Hart BT, McKelvie ID, Beckett R (1994) *Colloids Surfaces* 89:1-13.
3. Swift RS (1996) *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. SSSA, Madison, WI.
4. McKeague JA, Day JH (1966) *Canadian J Soil Sci* 46:13-22.
5. Celis R, Cornejo J, Hermosín MC, Koskinen WC (1998) *Soil Sci Soc Am J* 62:165-171.
6. Celis R, Cornejo J, Hermosín MC (1998) *Clay Miner* 33: 395-407.

Aceptado el 22 de octubre de 2002