

53490

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

*Tesis
M.C.
Q. Inorg.
P32*

**"INTERACCION DE LOS ACIDOS
HUMICO Y FULVICO CON LA
MONTMORILLONITA"**



**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA
GRACIELA PACHECO MALAGON**

MEXICO, D. F.

1974

M-53490



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A LA DIVISION DE ESTUDIOS
SUPERIORES

A LA FACULTAD DE CIENCIAS
QUIMICAS

A MARTIAL

A MIS PADRES Y HERMANOS

A MIS TIOS

INTERACCION DE LOS
ACIDOS HUMICO Y FULVICO
CON LA MONTMORILLONITA

C O N T E N I D O

RESUMEN

INTRODUCCION

GENERALIDADES

REVISION DE LA LITERATURA

DISCUSION DEL PROBLEMA

DATOS EXPERIMENTALES

RESULTADOS

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

RESUMEN

La fijación de moléculas orgánicas por los minerales de los suelos agrícolas, específicamente las arcillas, ha sido estudiada en los últimos años, generalmente seleccionando un mineral arcilloso y un componente orgánico específico y reaccionándolos bajo condiciones controladas.

La formación y evolución de complejos mineral-orgánico es de importancia primordial en el estudio del suelo. Las propiedades fundamentales de estos depende de la composición mineralógica y química, y de la migración indirecta de los complejos. El autor seleccionó suelos tipo podzol, altos en materia orgánica, de los que se extrajeron las fracciones llamadas ácidos húmico y fúlvico, para reaccionarlo con montmorillonita protónica, con sustitución tetrahédrica $\text{Si}^{+4}/\text{Al}^{-3}$ bajo temperatura y pH controladas, caracterizando los productos de la reacción por difracción de rayos X y espectrometría de absorción infrarroja.

Se concluye que ácidos húmico y fúlvico en medio ligeramente acuoso se fijan sobre la montmorillonita por uniones tipo Si-O---orgánico y O-H...orgánico, en los espacios interlamelares de la estructura, con desplazamientos entre planos basales d_{001} inferior a 0.5 Å. Esta escasa distensión obliga a pensar que solamente algunos componentes de dichos ácidos, seguramente los de estructura tipo cadena o planar, o aquellos con facilidad de protonación entran en la estructura de la arcilla.

INTRODUCCION

El estudio de las reacciones entre los componentes inorgánicos y orgánicos de los suelos es de importancia básica para su fertilidad. En ellos, la materia orgánica, que es sumamente compleja, regula la estructura y régimen térmico, estabilidad, la retención de agua, dispersión, intercambio iónico, disolución de minerales y, particularmente, la asimilación de nutrientes por la planta. La fase inorgánica, por otra parte, incluye minerales como fosfatos, carbonatos, feldespatos, arcillas y fragmentos de roca que reaccionan con los componentes orgánicos a los que cede nutrientes minerales como calcio, fósforo, magnesio y potasio que posteriormente son - - aprovechables a la planta.

De los varios minerales en el suelo, los arcillosos son los más abundantes, representando el estado final de alteración de la roca. Son susceptibles de fijar la materia orgánica, alterarse o disolverse en ella. De aquí que resulte atractivo el estudio de las reacciones entre los componentes orgánicos principales del suelo -- los llamados ácidos húmico y fúlvico, y los inorgánicos, los minerales arcillosos.

Los minerales arcillosos, según su estructura, composición, etc. son varios y complejos. De entre ellos, se seleccionó la montmorillonita, un silicoaluminato hidratado complejo de estructura lamelar, para hacerla reaccionar con dichos componentes orgánicos. Dado que el propósito es analizar el mecanismo de fijación entre ambas fases y los cambios estructurales que impliquen, dos métodos analíticos se proponen: absorción de infrarrojo para determinar la

forma de asociación, y difracción de rayos x, para observar los cambios estructurales.

Investigaciones anteriores dirigidas hacia el estudio de las reacciones entre los componentes del suelo, fueron generalmente orientadas hacia aislar los componentes orgánicos y analizar su comportamiento en cuanto a fertilidad. Sin embargo, en el suelo, la fase orgánica opera como unidad compleja frente a otra, inorgánica, igualmente compleja y ello, no ha sido tan ampliamente estudiado. Por ello, el interés de la presente investigación en analizar, el comportamiento de ambas fases en un estado comparable al natural.

GENERALIDADES

Los suelos, como producto secundario de la alteración de rocas volcánicas, contienen minerales primarios, residuales de la roca pariente original, y secundarios formados por metamorfismos de aquellos en la roca. Entre los primarios se citan cuarzo (SiO_2) -- plagioclasas ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), titanita (CaTiSiO_5), etc. y entre los segundos, destacan los minerales arcillosos, de particular interés a nuestro propósito.

Como minerales arcillosos se aceptan, generalmente, silicoaluminatos hidratados complejos, naturales, de aspecto terroso, fino tamaño de partícula, de cristalización laminar. Incluyen los suelos, definidos desde los puntos de vista agronómico, geológico o de ingeniería civil, así como arcillas, lutitas y argilitas de los geólogos.

Por su estructura cristalina, los minerales arcillosos se clasifican entre los silicatos lamelares y, en los que, la estructura se forma por asociación de capas (1) tetrahédrica de $(\text{SiO}_4)^{-4}$ y (2) octahédrica de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. En las primeras, los tetrahédros de $(\text{SiO}_4)^{-4}$ en los que el $(\text{Si})^{-4}$ está en coordinación tetrahédrica con O^- separados entre sí 2.55 Å, se coordinan compartiendo oxígeno en uniones Si-O-Si , a ángulos de 120° , a manera de formar anillos hexagonales planares. Un cuarto oxígeno de cada tetrahédro queda orientado arriba o abajo del plano (Fig. 1), todo ello con espesor de 4.93 Å y composición $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{-12}$.

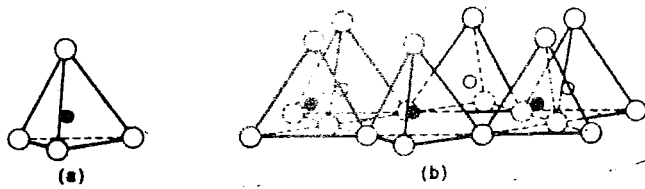


Fig. 1. - Anillo hexagonal de tetrahédros de $(SiO_4)^{-4}$ (a) tetrahédro de $(SiO_4)^{-4}$, (b) anillo hexagonal formando capa tetrahédrica.

La capa octahédrica, la segunda unidad estructural de estos minerales, está integrada por átomos de aluminio en coordinación octahédrica con oxígeno o hidroxilos, en empaque cerrado. También -- llamada capa gibsítica, los octahédros se asocian compartiendo aristas (Fig. 2) y siendo las distancias entre oxidrilos de 3 Å á 2.94, que deja un espacio octahédrico de 0.61 Å para el Al^{-3} o aquéllos -- como Mg^{-2} o Fe^{-2} que pueden substituirlo. Cuando el aluminio es el ion dominante solamente 2/3 de las posiciones posibles se ocupan -- estructura gibsítica $Al_2(OH)_8$ -- mientras que cuando es Mg, todas -- las posiciones se satisfacen, formando la llamada capa brucítica $Mg(OH)_8$.

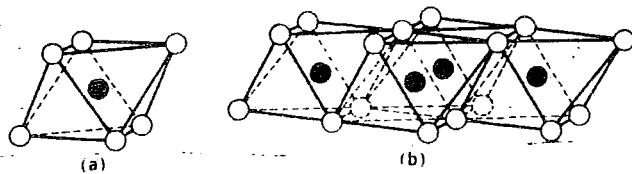


Fig. 2. - Capa octahédrica de $Al_2(OH)_6$ $Mg(OH)_6$ (a) Octahedro, (b) unidad octahédrica.

Las capas tetrahédrica y octahédrica se coordinan para formar los varios minerales arcillosos, genéricamente clasificados en (1) caolinitas, (2) montmorrillonitas, (3) illitas o hidromicas y (4) cloritas.

porque montmorrillonita

Una clasificación más rigurosa, Tabla I, distingue según la asociación de las capas. Cuando ésta es de una tetrahédrica y otra octahédrica, con o sin substitución en esta última, se tienen minerales tipo 1:1 clásicamente representadas por la caolinita y - cuya unidad base adquiere un espesor de 7.15 Å (Fig.3). Cuando la asociación es de dos unidades tetrahédricas, arriba y abajo de otra octahédrica, se forman los minerales 2:1 o del grupo de la montmorrillonita.

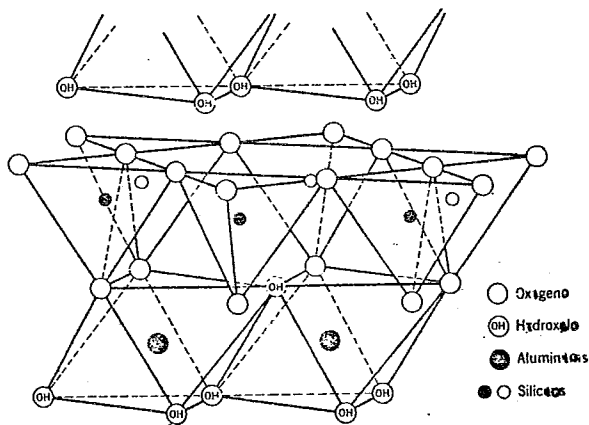


Fig. 3.- Unidad estructural 1:1 caolinita, perpendicular al eje C.

La unidad básica (Fig.4) adquiere un espesor de 14.0 Å y cargas residuales de tipo van der Waals que quedan sobre la superficie tetrahédrica, permitiendo la asociación de varias unidades, trans-

versalmente al eje "c".

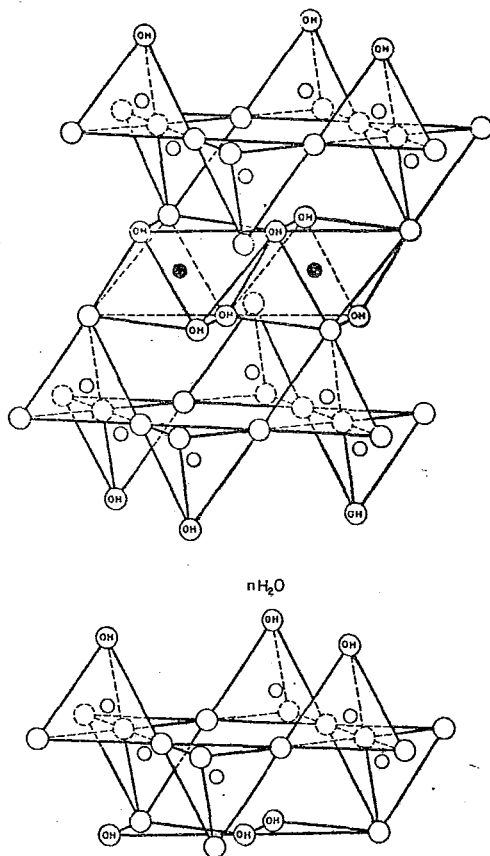


Fig. 4. - Unidad estructural expandible 2:1 montmorillonita.

De manera comparable, dos capas tetrahédricas y una octahédrica se asocian para formar las ilitas o hidrónicas, con la diferencia, sin embargo, de que parte de los tetrahédros de la capa silíca se -- han orientado opuestamente a la capa octahédrica y coordinado ionicamente con K^+ a otra unidad similar, ello con un espesor de 10.05 Å -- (Fig.5).

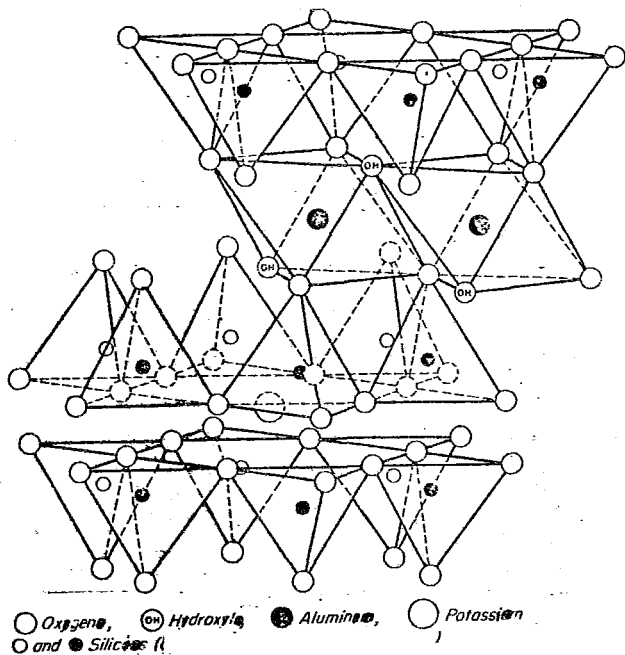


Fig. 5.- Estructura 2:1 Hidrónica.

y cloritas?

Se deduce que, en los minerales arcillosos, si bien las unidades fundamentales formadoras de su estructura son las mismas, la diferencia en asociaciones causa propiedades muy diferentes. La caolinita, cristalizando en un sistema monoclinico pseudo-hexagonal, forma placas hexagonales con cargas concentradas en sus aristas, --

mientras que la montmorrillonita, cuyas unidades se mantienen unidas entre si por débiles atracciones de van der Waals, permite entre las capas el acomodamiento de iones extraños, débilmente sujetos. Y, finalmente, las micas, con fuerte unión ionica entre las capas, no permiten la introducción de otros iones, pero tienen en cambio un excelente crucero transversal.

Estos minerales arcillosos se encuentran como componentes - - principales de los suelos. Más aún, por su estructura misma, permiten la substitución iónica; la atracción, repulsión e intercambio iónico sobre su superficie, son sujeto fácil de aquellos fenómenos que involucran movimientos de cargas. Por sus características de dureza, génesis, etc., tienen un tamaño de partícula que, considerado como fino, llega hasta el coloidal.

*Se encuentran otros tipos de
iones semejantes X 04⁻ⁿ*

Siendo los minerales en sí tan complejos y estando en los suelos asociados a otros minerales, sustancias inorgánicas y orgánicas, microorganismos, etc., se entiende por qué el estudio de estos puede ser tan complejo. Por otra parte y, dada la importancia de los suelos agrícolas, el estudio de las reacciones y mecanismos que ocurren entre los minerales arcillosos y otros componentes, es complejo e interesante en cuanto a conocer, regular y aprovechar mejor estos para fines agrícolas.

La investigación que a continuación se presenta es relativa a la reacción que ocurre entre los componentes de los suelos, los ácidos húmicos y fúlvicos, con los minerales arcillosos tipo 2:1 - expandibles, específicamente la montmorillonita, intentando determinar el mecanismo por el que la molécula orgánica se fija a la -- inorgánica.

REVISION DE LA LITERATURA

Los primeros estudios sobre la fijación de compuestos orgánicos por minerales arcillosos estuvieron relacionados a la caracterización analítica de éstos. Mielenz, King y Schieltz (1950) reportaron los compuestos coloridos entre caolinita y montmorrillonita con safranina y, bencidina y verde de malaquita, interpretando la reacción como un fenómeno de intercambio iónico. Más recientemente y - dada la complejidad de la fase orgánica del suelo, las investigaciones se han orientado hacia las reacciones entre el mineral arcilloso y compuestos definidos, como aminos alifáticos y aromáticos - - (Brindley, 1965); alcaloides tipo brucina y codeína (Cloos y otros, 1966); alcoholes y éteres (Bissada y Cheng, 1967); y cetona (Brindley, 1969; Bodenheimer, 1967; Greenland, 1967) coincidiendo la mayoría de los casos en que, en la montmorrillonita, la molécula orgánica se introduce entre las capas, en orientaciones diversas dependiendo de la densidad de carga, unión, tamaño, etc.

En los suelos y, particularmente, en los de interés agrícola, la fase orgánica es compleja e incluye un buen número de sustancias. Kononova (1961) distingue entre (a) componentes orgánicos producto de descomposición de materia vegetal, animal y microorganismos y (b) sustancias estrictamente húmicas, complejas, de alto peso molecular. El interés de investigadores de aislar componentes de la materia húmica resultó en la identificación de algunos de ellos (Tabla II) y cuyo comportamiento con los minerales arcillosos ha sido estudiado. Sin embargo, y así lo afirma el mismo autor, ello trajo una desviación de los conceptos de investigación sobre la fertilidad de los suelos, puesto que, en ellos, la fase -

orgánica se comporta como una unidad y no como una asociación de hidrocarburos, resinas, etc., cada cual reaccionando independientemente.

Los ácidos húmico y fúlvico no son en realidad ácidos en el sentido estricto. Los primeros se admiten como fracción que se separa al tratar el suelo con sosa cáustica al 0.5% mientras que, los segundos, se consideran el resultado de tratar el suelo con ácido clorhídrico al 2%. Dragunov (1948), intentando definir el ácido húmico, indicó que contiene anillos aromáticos, compuestos cíclicos de nitrógeno y substancias reductoras siendo de alto peso molecular y formado por condensación de compuestos aromáticos. Gemmerlung y Zyrin (1942) obtuvieron bandas difusas por difracción de rayos X que, según Gorbunov (1947) son causados por efectos intramoleculares y concluyendo que es amorfo a dicha radiación. Zolotarewskaya (1951), Flaig y Beutelspacher (1954) y Kulcharanko (1955), por microscopia electrónica, observaron que el ácido húmico se presenta como pequeñas partículas esféricas que pueden unirse y formar cadenas, como racimos. Los mismos autores, midiendo viscosidad y coeficiente de difusión, concluyeron que es un coloide esférico, de peso molecular entre 30,000 y 35,000.

En la tabla II se presentan las características del ácido húmico.

y del fulvico

TABLA II - CARACTERISTICAS DEL ACIDO HUMICO

Composición Química

carbono (%)	52.0-62.0
hidrógeno	2.78-4.36
nitrógeno	3.07-5.14
oxígeno	21.35-39.05

Peso molecular 30.000-35.000

Viscosidad 1.000-12.000

Grupos Funcionales

Carbohidratos	pentosas, hexosas, celulosa y derivados
Hidrocarburos	parafinas
Acidos orgánicos	oxálico, succínico, sacarico, crotónico, lignocérico, -acrilico, benzoico.
Alcoholes	manitol
Esteres	gliceridos de ácido caproico y oleico.
Aldehidos	salicilaldehido
Resinas	ácidas y sus derivados.
De Nitrógeno	trimetilamina, arginina, creatina, histidina, xantina.

DISCUSION DEL PROBLEMA

Los minerales arcillosos como componentes principales del suelo, se originan por disgregación y alteración de rocas cristalinas. Según las características de éstas y por la acción combinada de agua temperatura, presión, etc., se intemperizan o disgregan y alteran, con formación de nuevos minerales. Por la acción de dichos agentes, la roca se disgrega, sus minerales se hidratan o solubilizan y posteriormente cristalizan. Esta hidrólisis es el mecanismo fundamental por el que los tectosilicatos de la roca original se alteran para formar nuevos minerales, originándose así los filosilicatos o minerales arcillosos. Es un hidrólisis en que intervienen ácidos débiles y bases fuertes, muy sensible a condiciones particulares de acidez, oxidación, reducción, impurezas, etc., ocurriendo más rápidamente con plagioclasas cálcicas y olivinas -- que con feldespatos y piroxenos. El hierro, en algunos minerales como los ferromagnesianos, es disuelto al estado ferroso, transportado por aguas y soluciones reductoras, con frecuencia conteniendo material orgánico, y que, al oxidarse, destruyen dicha fase orgánica y precipitan minerales férricos.

Estas reacciones de hidrólisis, oxidación-reducción, etc., ocurren a presiones y temperaturas que varían de normales atmosféricas a elevadas, generalmente inferiores a 400°C. Las soluciones alternantes pueden ser alcalinas o ácidas, oxidantes o reductoras. En medios ácidos, se favorece la precipitación de hidróxidos de aluminio y de silicio, quedando solubles otros componentes y cristalizando filosilicatos tipo 1:1 caoliniticas. En ambiente alcalino y, particularmente si hay poco drenaje, se limita la precipitación de hidróxidos de aluminio y se favorece aquella de los silici

cos, junto a hidróxidos de magnesio, sodio, calcio, hierro, formándose los tipos 2:1 montmorilloníticos. Según el potencial de oxidación-reducción del medio, así será también la substitución de Fe en los filosilicatos formados o la concentración de hidróxidos férricos cristalizados.

Las características estructurales y composición de los minerales arcillosos se ha presentado anteriormente. Sus análisis químicos se presentan en la Tabla III, y su asociación a diferentes suelos en la Tabla IV.

TABLA III - COMPOSICION QUIMICA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS PRINCIPALES

Mineral	Componentes (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
Caolinita	45-48	38-40	0-0.	.65		0.45	0.25	1.25	12.00
Montmorillonita	42-55	0-28	0-4.0	1.3.0	2-6	0-0.5	0-3	7.00	14.00
Hidrónica	50-56	18-31	2-5	0-2	1-4	4-7	0-1	3.00	11.0

TABLA IV-COMPONENTES ARCILLOSOS PRINCIPALES DE ALGUNOS SUELOS

Suelo	Arcilla predominante
Tundra	Ilita
Desértico rojo	Ilita
Rendzina	Montmorillonita-caolinita
Gley Húmico	Montmorillonita
Podzol	Ilita - Montmorillonita - Clorita
Chernozen	Ilita o Montmorillonita
Laterita	Caolinita - haloisita

Aquí, en los suelos por los cambios y procesos pedogenéticos propios, los minerales arcillosos están bajo cambios constantes a manera de formar aquellos en equilibrio estable con el ambiente.

A los procesos físicos y químicos propios a la formación y transformación de minerales arcillosos en los suelos, hay que agregar aquellos de naturaleza bioquímica y orgánica. Microorganismos y materiales orgánicos juegan un papel importante, activando dichos procesos metamórficos, fijándose a los cristales arcillosos y floculándolos o dispersándolos. Estos, a su vez, pueden fijarse sobre la molécula orgánica, catalizando las reacciones propias a ellas. Si la molécula orgánica es insoluble, se fija el cristal de arcilla y la flocula. Por el contrario, si es soluble, también se fija sobre él pero lo dispersa.

Los componentes orgánicos del suelo son varios y complejos. De mayor importancia y de interés particular para la presente investigación, son los ácidos húmico y fúlvico que en sí incluyen una asociación de varias moléculas orgánicas. En el presente estudio, se han seleccionado suelos con alto contenido de materia orgánica, de los que se aisló dichos ácidos húmico y fúlvico y que, posteriormente, se hicieron reacciones en condiciones controladas comparables a las naturales con una montmorillonita previamente caracterizada. Analizando las sustancias formadas, se intenta concluir sobre la forma en que la molécula orgánica se fija sobre la del mineral. Ello, formando parte de una investigación más amplia sobre el comportamiento del complejo mineral arcilloso-molécula orgánica, y como esto afecta el comportamiento posterior tanto de la fase orgánica como de la inorgánica en los suelos y a su fertilidad.

DATOS EXPERIMENTALES

Preparación de Muestras

Montmorillonita

La montmorillonita empleada en la presente investigación - procede de la zona de Pathé, estado de Hidalgo. Una vez caracterizada química y mineralógicamente, Tabla V, fue molida y secada sobre ácido sulfúrico, hasta equilibrio. Después se trató con ácido clorhídrico 1:1 hasta substituir totalmente los cationes interlaminares por H^+ , lavando con agua destilada hasta eliminación total del ácido y secando nuevamente sobre ácido sulfúrico. La arcilla, así preparada, se empleó en las reacciones posteriores con los ácidos húmico y fúlvico.

Acidos Húmico y Fúlvico

La materia orgánica usada en las reacciones con la montmorillonita se obtuvo tratando muestras de suelo tipo rendzina en medio alcalino y ácido. Tratadas con solución de 0.5 N de sosa cáustica a temperatura ambiente durante 24 horas, se obtiene un extracto al que, después de contrifugado y lavado, se le agrega ácido sulfúrico 2N hasta obtener un medio ácido en el que ocurre la precipitación del ácido húmico en forma de grumos de coloración marrón intensa. Estos después se separaron, lavaron y secaron sobre ácido sulfúrico, a condiciones normales, durante varios días - (Alexandrova y Nad, 1958).

El mismo suelo, reaccionado con ácido clorhídrico 1N, en -

iguales condiciones, permite separar el ácido fúlvico. En el extracto ácido, pH de 4, ocurre la precipitación de la sal férrica de dicho ácido, que después de lavada, se mezcla con una resina - intercambiadora catiónica, agua con vehículo, para obtener una so lución de dicho ácido fúlvico.

Ambos ácidos orgánicos, así separados y que en realidad, - como antes se dijo, no corresponden a ácidos en su significado es tricto, sino a extractos orgánicos del suelo en medios alcalino y ácido, se reaccionaron con la montmorillonita protónica a presión atmosférica, temperaturas de 22°C y 50°C., pH de 2.5, 4.5, 8.2 y - 12.0, agua como vehículo durante 24 horas. Los productos lavados y centrifugados se secaron sobre ácido sulfúrico, hasta equilibrio, y caracterizaron por las técnicas indicadas.

TABLA V. CARACTERISTICAS DE MONTMORRILLONITA

Composición química

Silice (SiO ₂)-----	64.38%
Titania (TiO ₂)-----	0.08
Alúmina (Al ₂ O ₃)-----	12.10
Oxidos de Hierro (Fe ₂ O ₃)-----	1.00
Oxidos de Manganeso (MnO)-----	0.01
Magnesia (MgO)-----	2.42
CaI (CaO)-----	1.41
Oxidos de Sodio (Na ₂ O)-----	2.25
Oxido de Potasio (K ₂ O)-----	0.24
Anhidrido Fosforico (P ₂ O ₅)-----	0.00
Anhidrido Sulfúrico (SO ₃)-----	0.75
Anhidrido Carbónico (CO ₂)-----	0.00
Agua de Combinación-----	5.27
Humedad Adherente-----	10.03

Difracción de Rayos X, Montmorillonita original:-

$$d_{001}=15.10\text{\AA}, d_{002}=6.80\text{\AA}, d_{110-020}= 4.26\text{\AA}$$

Absorción infrarrojo

frecuencia (cm-1)

H-O	3560
O-H	3300
H-O	1625
Si-O	1080
Si-O	1030
O-H-Al	910
Si-O-Al	735
Si-O	621
Si-O-H	520
Si-O	470

Métodos Analíticos

Difracción de rayos x

Se empleó para determinar las variaciones experimentadas por la montmorillonita, después de reaccionar con los ácidos húmico y fúlvico. Admitiendo que en los filosilicatos expandibles 2:1 iones extraños tienden a fijarse por atracciones van der Waals, entre las capas, es de esperarse que causen una dilatación de la dimensión -- "c" del cristal, con respecto a la que se obtendría cuando la montmorillonita fuese totalmente protónica en sus posiciones interlamelares.

Para tal fin la montmorillonita protónica antes y después de reaccionar con las fases orgánicas, se examinó por difracción de Rayos X usando una unidad Philips, a ángulos de Bragg 2θ de 2° a 4° radiación filtrada Cu K α , determinando la variación de la distancia interplanar d y de la intensidad de las reflexiones hkl 001 y 020.

Absorción Infrarroja

La espectrometría de absorción en el infrarrojo se usó para determinar el mecanismo de asociación entre las fases inorgánica y orgánica interpretando las uniones formadas según su espectro de -- absorción. Se empleó una unidad Perkin Elmer, modelo 321, preparando la muestra en forma de pastilla prensada con bromuro de potasio, analizando a longitudes de onda entre 2.5 micrones y 25.

Análisis Químico

Análisis químico por los métodos comunes para silicatos fueron empleados para caracterización de la montmorillonita.

Reacción montmorillonita-componentes orgánicos

Los registros de difracción de Rayos X de la montmorillonita original se presentan en la Fig. 6 y las mediciones correspondientes en la Tabla VI. Su reflexión de primer orden 001 ocurre a 15.10\AA , Fig. (6a) que, por absorción de etilen glicol, se desliza a 16.98\AA . Es una montmorillonita de buena calidad, aceptable al presente estudio, con poco cuarzo como única impureza que, en cualquier caso, no interviene en las reacciones consideradas. En la misma Fig. 6b, c, d, e, se incluyen los registros para el mineral tratado con sosa - $d_{001} = 12.34\text{\AA}$ - y glicolada - $d_{001} = 17.65\text{\AA}$, así como, con ácido clorhídrico - $d_{001} = 12.98\text{\AA}$ y glicolada - $d_{001} = 14.47\text{\AA}$. Todo ello confirmando la excelente capacidad de esta montmorillonita para intercambio y absorción iónica interlamelar, ya que su estructura puede expandirse transversalmente al eje c desde 15.10\AA - (natural), 12.43 (sódica) y 14.47 (protónica) hasta los 17\AA (glicolada) confirmándose que dicha dilatación es mayor con Na^+ que con H^+ (Tabla VI).

CLASIFICACION GENERAL DE MINERALES ARCILLOSOS

CARACTERISTICA	GRUPO	DIOCTAHEDRICOS			LA CARGA	TRIOCTAHEDRICOS				
		NOMBRE	COMPOSICION	POLITIPO		NOMBRE	COMPOSICION	POLITIPO		
2 capas 1 7.1	Coordinadas septecloritas	Nacrita Dickita Coalinita Coalinita Halosita	$Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8 4 H_2 O$ $Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8 4 H_2 O$ $Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8 4 H_2 O$ $Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8 4 H_2 O$ $Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8 4 H_2 O$	Monoclinico 6 capas (coalinita 6M) Monoclinico 2 capas (coalinita 2M) Triclinico 1 capa (coalinita 1T) Monoclinico 1 capa desordenada en 2 capas		Crisotilo Antigorita Lizardita	$Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$	3 2 capas Monoclinico 1 capa Ortohexagonal 1 capa		
		Endeilita	$Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8 4 H_2 O$	1 capa hidratada		Cinoclora Amesita Grenolita Cronstedtita Chamosita Gornierita Bementita	$Mg_{3.5} Al_{0.5} Si_{3.5} Al_{0.5} O_{10} (OH)_8$ $Mg_{5.0} Al_{1.0} Si_{5.0} Al_{1.0} O_{10} (OH)_8$ $Mg_{4.0} Al_{2.0} Si_{2.0} Al_{2.0} O_{10} (OH)_8$ $Fe_6 Si_4 O_{10} (OH)_8$ $Fe_2 Fe_2 Si_2 Fe_2 O_{10} (OH)_8$ $Fe_5 Al_3 AlO_{10} (OH)_8$ $(Ni, Mg)_6 Si_4 O_{10} (OH)_8$ $Mn_5 Al_3 Si_3 Al O_{10} (OH)_8$	1 y 6 capas Ortohexagonal 6 capas		
3 capas 2 1 10.4	Profilito-talco	Profilito	$Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$			Talco	$Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$			
		Expandibles 2 1	Montmorillonita	$Al_{2-x} Mg_x Si_4 O_{10} (OH)_2$	Interstratificación y polipismo	hédrica Y → 0 X > Y	Hectorita	$Mg_{3-x} Li_x Si_4 O_{10} (OH)_2$	Aumenta la substitución tetrahédrica Interstratificación y polipismo	
	Beidolita Nontronita		$(Fe, Al)_2 Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$	Stevensita			$Mg_{3-x} Ca_x Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$			
	Volchonskóita Beidelita		$(Al, Cr)_2 Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$ $Al_2 Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$	Saponita		$Mg_{3-x} Al_x Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$				
	Vermiculita		$(Al, Fe)_{2-x} Mg_x Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$	Pimelita		$Ni_{3-x} Al_x Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$				
				Sucunita		$Zn_{3-x} Al_x Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$				
			Medmontita	$Cu_{3-x} Al_x Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$						
	Micas	Sucrofito	$K Al Mg Si_4 O_{10} (OH)_2$	Interstratificación y polipismo		tetraoctahédrica	Saponita	$Mg_3 Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$		Aumenta la substitución tetrahédrica Interstratificación y polipismo
		Celadonita	$K(Fe, Al)(Mg, Fe) Si_4 O_{10} (OH)_2$				Vermiculita	$Mg_{3-x} Fe_x Si_{4-y} Al_y O_{10} (OH)_2$		
		Fengita	$K(Al, Fe)_{2-x} (Mg, Fe)_x Si_{3-x} Al_{1-x} O_{10} (OH)_2$			Taenolita	$K Mg_2 Li Si_4 O_{10} (OH)_2$			
Roscoelita		$K(Al, V)_{2-x} (Mg, Fe)_x Si_{3-x} Al_{1-x} O_{10} (OH)_2$	Politanita			$K Al Li_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$				
Fuchsita		$K(Al, Cr)_{2-x} (Mg, Fe)_x Si_{3-x} Al_{1-x} O_{10} (OH)_2$	Lepidolita		$K Al_{1.5} Li_{1.5} Si_{3.5} Al_{1.5} O_{10} (OH)_2$					
Muscovita Paragonita		$K Al_2 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$ $Na Al_2 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$	Fologopita		$K Mg_3 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$					
Micas quebradas Margarita		$Ca Al_2 Si_2 Al_2 O_{10} (OH)_2$		tetraédrica	Annita	$K Fe_3 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$				
				tetraédrica	Manganofilito	$K(Mg, Mn)_3 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$				
3 capas (2 1) 1 14.4	Cloritas Septecloritas				tetraédrica	Biotita	$K(Mg, Fe)_2 (Fe, Al)_2 Si_2 Al_2 O_{10} (OH)_2$	Aumenta la substitución tetrahédrica Interstratificación y polipismo		
					Dióxido y tetrahédrica	Siderofilito	$K Fe_2^{2+} Al_{1-x} Si_{2-x} Al_{2-x} O_{10} (OH)_2$			
					octahédrica	Lepidomelano	$K Fe_{2-x} Fe_x Si_{2-x} Al_{2-x} O_{10} (OH)_2$			
					psilócica	Biotita de aluminio	$K Mg_2 Al Si_2 Al_2 O_{10} (OH)_2$			
						psilócica	Seibersita		$Ca Mg_3 Si_2 Al_2 O_{10} (OH)_2$	
							Xantofilita		$Ca Mg_2 Al_0.8 Si_{1.2} Al_{1.8} O_{10} (OH)_2$	

TAI 1

TABLA VI - DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA
 MONTMORRILLONITAS ORIGINAL, SÓDICA Y PROTÓNICA

Reflexión hkl	Montmorrillonita											
	Original				Sódica				Protónica			
	Directa		glicolada		directa		glicolada		directa		glicolada	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
001	15.10	100	16.98	100	12.43	100	17.65	100	12.98	100	14.47	100
002	6.80	10	8.49	15	2.11	5	8.99	5	6.28	15	-	-
003	-	-	5.70	20	5.60	5	5.13	10	-	-	-	-
110.020	4.26	20	4.22	10	4.05	5	4.24	5	4.07	15	4.39	5
	5.25		4.05	15	-		4.07				4.05	5
005	-	-	3.37	25	3.17	15	3.37	2.0	3.11	30	3.39	10
006	-	-	2.81	5	2.82	5	2.81	5	2.81	20	2.81	5

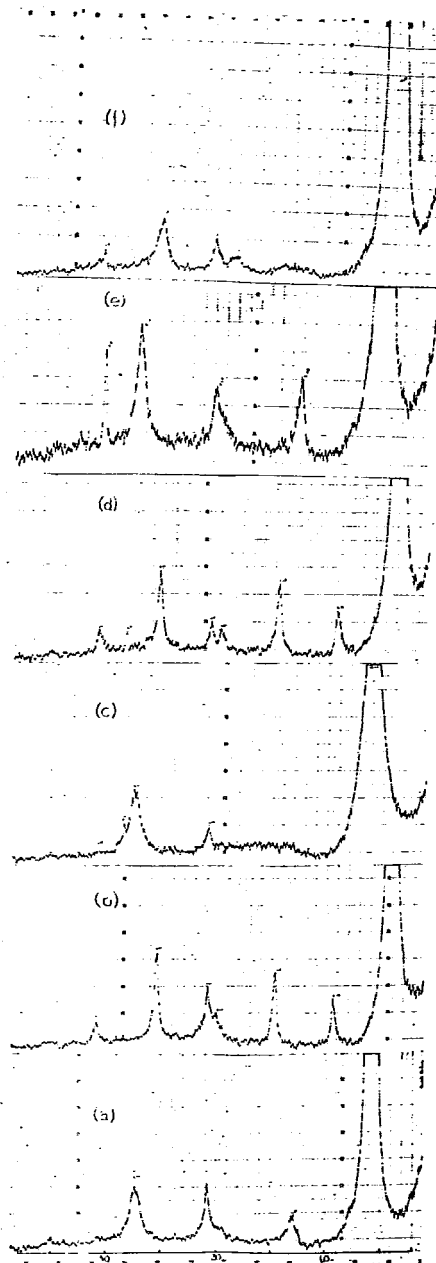


Fig. 6. Registros de difracción de Rayos X de montmorillonita, (a) montmorillonita, (b) montmorillonita glicolada, (c) sódica, (d) sódica glicolada, (e) protónica, (f) protónica glicolada.

Los espectros de absorción infrarroja de las mismas montmorillonitas original, sódica y protónica, se presentan en la Fig. 7 y en la Tabla VII. Vibraciones a frecuencias de 3590 cm^{-1} y 3350 , atribuidas al alargamiento proton-oxígeno, indica agua absorbida y oxhidrilos estructurales. Un desplazamiento ocurre en el material protónico, seguramente causado por defectos en la estructura que a su vez originan una mayor concentración de H^+ .

La unión Si-O se observa por su alargamiento, a frecuencias entre 1100 cm^{-1} y 900 , y su deformación a 460 cm^{-1} . Su ligero desplazamiento hacia valores menores - 1080 cm^{-1} - sugieren sustitución tetrahédrica de Si por el Al, con el consiguiente alargamiento y cambio del carácter iónico de la unión. La banda a 621 cm^{-1} , desplazada de su valor de 668 cm^{-1} , confirma también esta sustitución. Stubican y Roy (1961) atribuyen dichos desplazamientos al grado de sustitución tetrahédrica así como la de 760 cm^{-1} (Si-O-Al) al carácter di o trioctahédrico del mineral.

Se concluye entonces que, la montmorillonita considerada, presenta sustitución tetrahédrica y alta capacidad para el intercambio iónico, con consiguiente dilatación sobre su eje "c". Además, las características observadas por los tres tipos de montmorillonita, han permitido establecer las dimensiones mínimas - - (12.43A) y máxima (12.98A) cuando la sustitución interlamelar es respectivamente protónica y sódica, y establecer la naturaleza de la capa tetrahédrica y en la que la sustitución Si/Al ha modificado las dimensiones Si-Al...O y el carácter iónico de las mismas, con los efectos consiguientes que pueda tener sobre la absorción iónica interlamelar, tipo van der Waals, de donde podría pensarse

que cualquier absorción interlamelar de iones o moléculas orgánicas tendría que ocurrir dentro de los parámetros arriba establecidos.

Los espectros de absorción para los ácidos húmico y fúlvico se presentan en la Fig. 8 y los correspondientes a los productos de reacción entre dichos ácidos y montmorillonita protónica a 22°C y 50, pH entre 2.5 y 12.0, en las Figs. 9 y 10 y en las Tablas VIII y IX. Registros y datos correspondientes de difracción de rayos x se indican en las Figs. 11 y 12 y en las Tablas X y XI.

TABLA VII - BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJA DE
LAS MONTMORILLONITAS ORIGINAL, SÓDICA Y PROTÓNICA

			Frecuencia (cm ⁻¹)		
			Original	Montmorillonita Sódica	Protónica
O-H	estructural	MI(+)	3590	3590	3560
	absorbido	MI	3350	3350	3300
O-H	constitución	M	1630	1630	1625
Si-O	Si-O	I	1085	1085	1080
	Si-O	I	1020	1020	1030
HO-Al		MI	910	910	910
Si-O-Al		D	790	790	785
Si-O		D	621	621	621
Si-O-Al(VI)		D	519	519	520
Si-O(VI)		D	461	461	470

(+) MI muy intensa, I intensa, M mediana, D debil

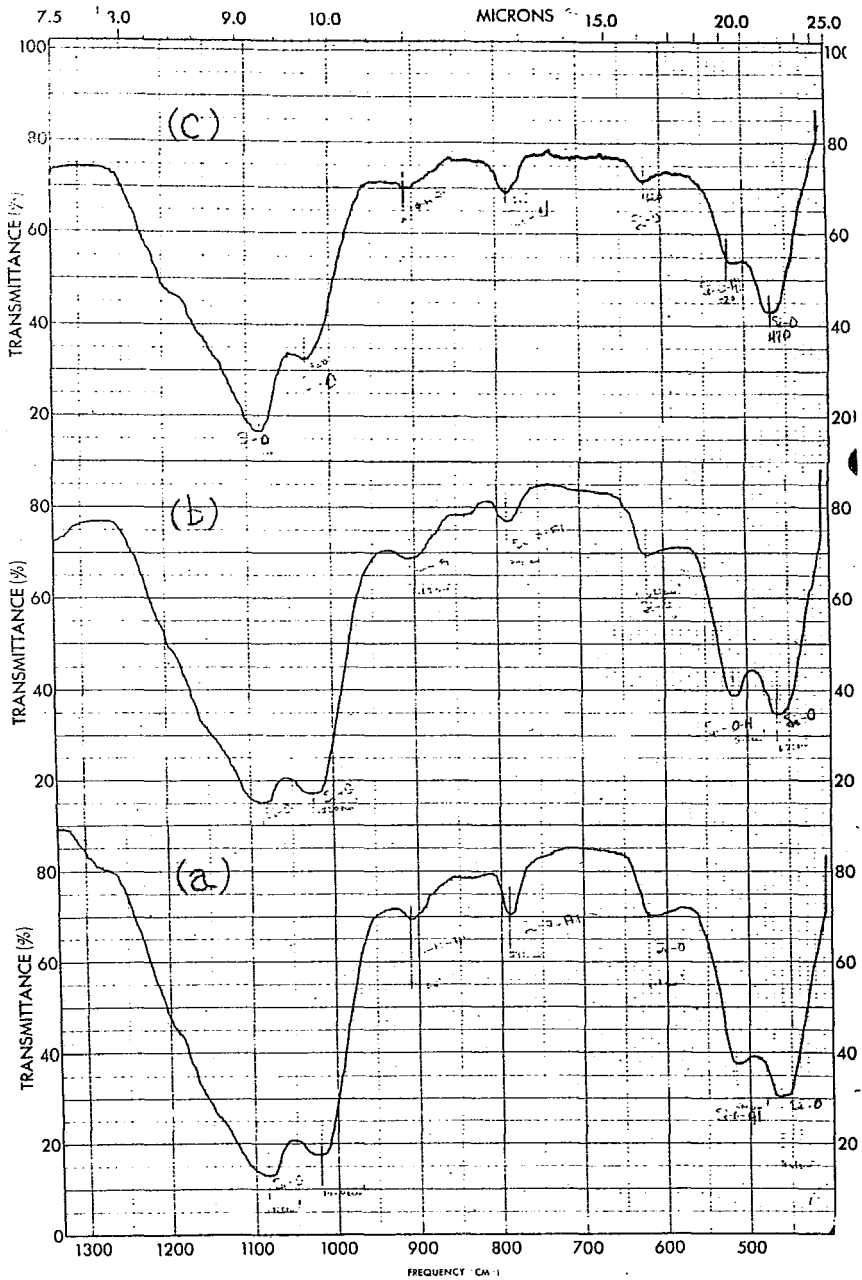


Fig. 7.- Espectros de absorción infrarroja; a) montmorillonita original b) sódica c) protónica.

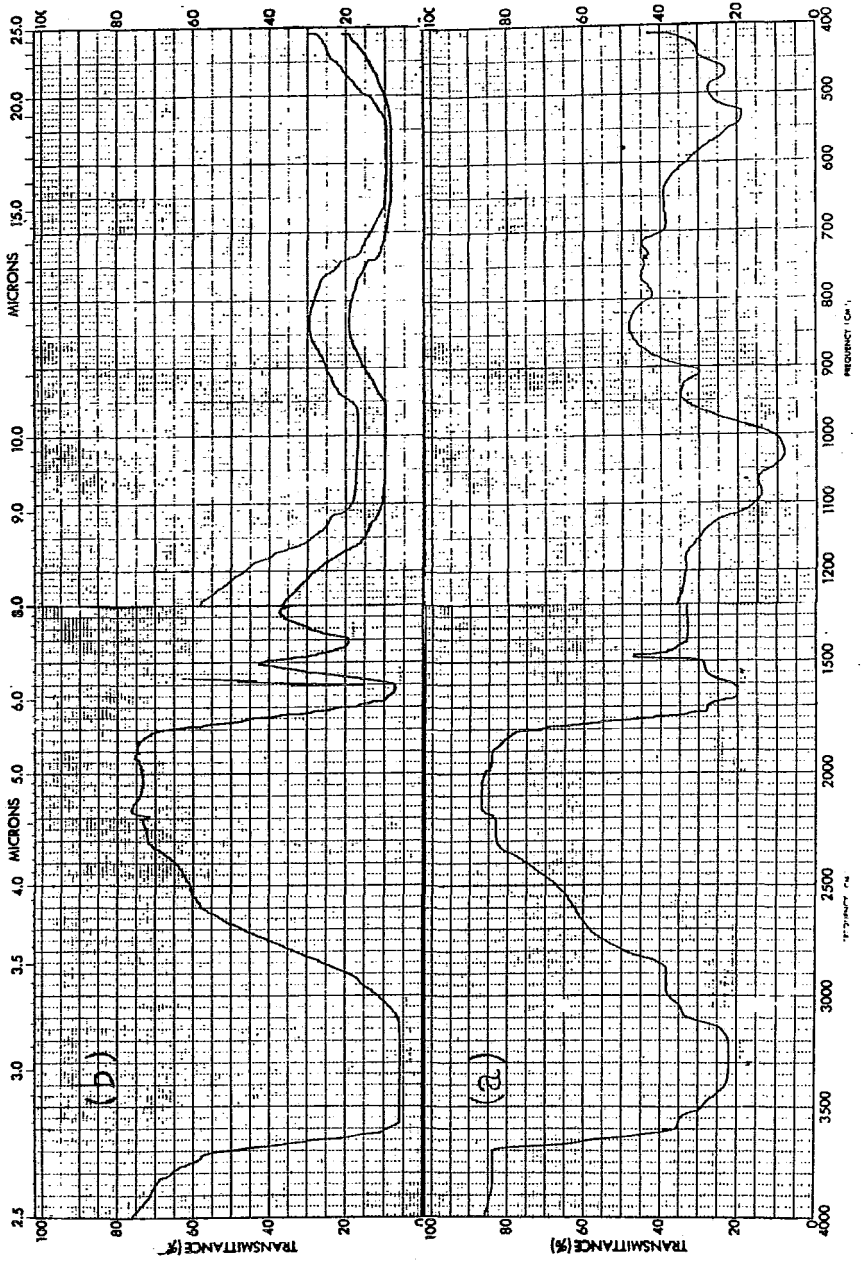


Fig. 8.- Espectros de absorción infrarroja; a) ácido húmico,
 b) ácido fúlvico.

TABLA VIII - BANDAS DE ABSORCION INFRARROJA DE
MONTMORRILLONITA PROTONICA ACIDO HUMICO

Montmorillonita protonica	Tipo Frecuencia	Montmorillonita-ácido húmico										Acido húmico	Observaciones
		pH 2.5		4.5		8.2		10.0		12.0			
		22°	50°	22°	50°	22°	50°	22°	50°	22°	50°		
O-H	3560	3590	3580	3600	3605	3590	3600	3600	3600	3590	3590	3500	OH, OHfenilo, OH diméricos
O-H	3300	3400	3370	3410	3340	3400	3425	3405	3440	3440	3400	3300	OH, polimérico
O-H		2900	2900	2900	2910	2910	2902	2905	2900	2910	2890	2900	OH-carbonilo-metilo
O-H	1625	1640	1620	1640	1630	1640	1601	1620	1590	1630	1630	1640	OH, carbonilo
		1400	1390	1400	1405	1450	1450	1400	1390	1400	1400	1400	CH ₃ -C=O
Si-O	1080	1120	1110	1109	1090	1098	1085	1100	1100	1125	1090		Si-O... (orgánico)
Si-O	1030	1020	1020	1050	1059	1030	1025	1030	985	-	1042		Si-O... (orgánico)
H-O-Al	910	911 840	912 840	911 840	911 -	915 845	915 842	910 832	912 -	915 850	910 840		
Si-O-Al	785	792	990	800	790	800	791	790	792	785	790		
Si-O	621	625	625	629	630	635	630	629	690	631	690		
Si-O-Al (v1)	520	520	520	525	521	525	520	520	-	520	510		
Si-O	470	455	460	400	460	465	461	465	-	470	455		

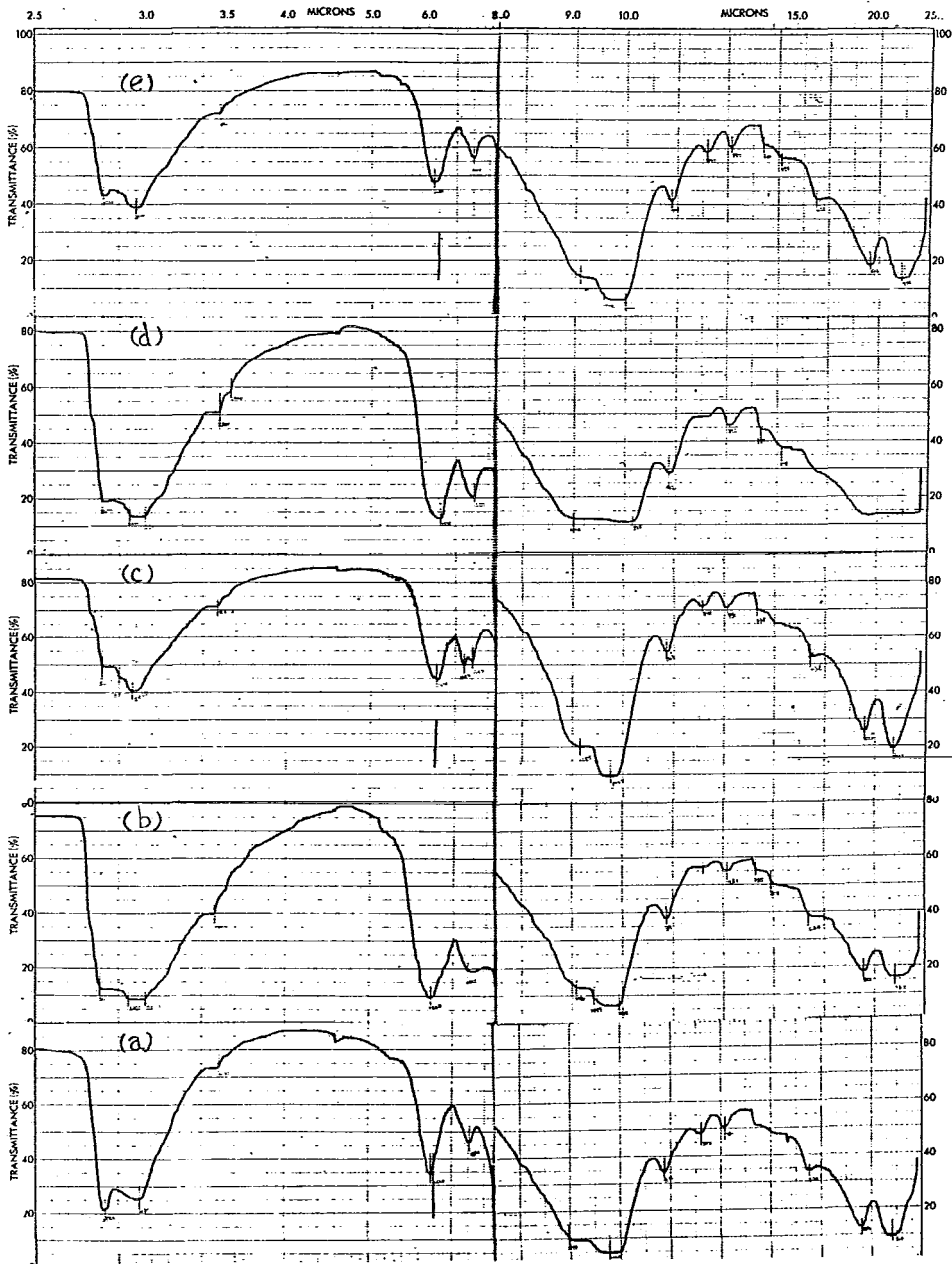


Fig. 9. - Espectros de absorción Infrarroja. Productos de Interacción Montmorrillonita - ácido húmico a 50 C. a) pH-2.5; b) pH-4.5; c) pH-8.0; d) pH-10.0; e) pH-12.0.

TABLA IX - BANDAS DE ABSORCION INFRARROJA DE
MONTMORRILLONITA PROTONICA ACIDO FULVICO

Montmorillonita protonica		Montmorillonita-ácido fúlvico										Acido fúlvico	Observaciones
		pH 2.5		4.5		8.2		10.0		12.0			
Tipo	Frecuencia	22°	50°	22°	50°	22°	50°	22°	50°	22°	50°	22°	
O-H	3560	3590	3610	3600	3560	3600	3590	3590	3590	3580	3600	3600	OH, OHfenilo, OH dimérico
O-H	3300	3300	3460	3300	3350	3350	3360	3400	3360	3350	3350	3450	OH polimérico
O-H		2060	2360	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
O-H	1625	1640	1640	1649	1649	1649	1640	1625	1630	1625	1620	1650	■ carbonilo
		1470	1370	1400	-	1399	1410	1420	1410	1460	1455	1400	CH ₂ -C = O
Si-O	1080	1130	1160	-	1170	1130	-	1120	1109	1125	1139		Si-O....(orgánico)
Si-O	1030	1050	1129	1105	1050	1049	1099	1060	1050	1020			Si-O....(orgánico)
H-O-Al	910	910	910	911	910	990	999	919	915	920	980		
		800	840	800	845	800	849	849	845	850	845		
Si-O-Al	785	-	790	-	799	799	795	799	798	790	749		
Si-O	621	640	625	630	631	640	625	631	629	625	635		
Si-O-Al(VI)	520	540	530	525	540	530	520	525	525	525	525		
Si-O	470	420	420	469	-	-	460	460	466	465	480		

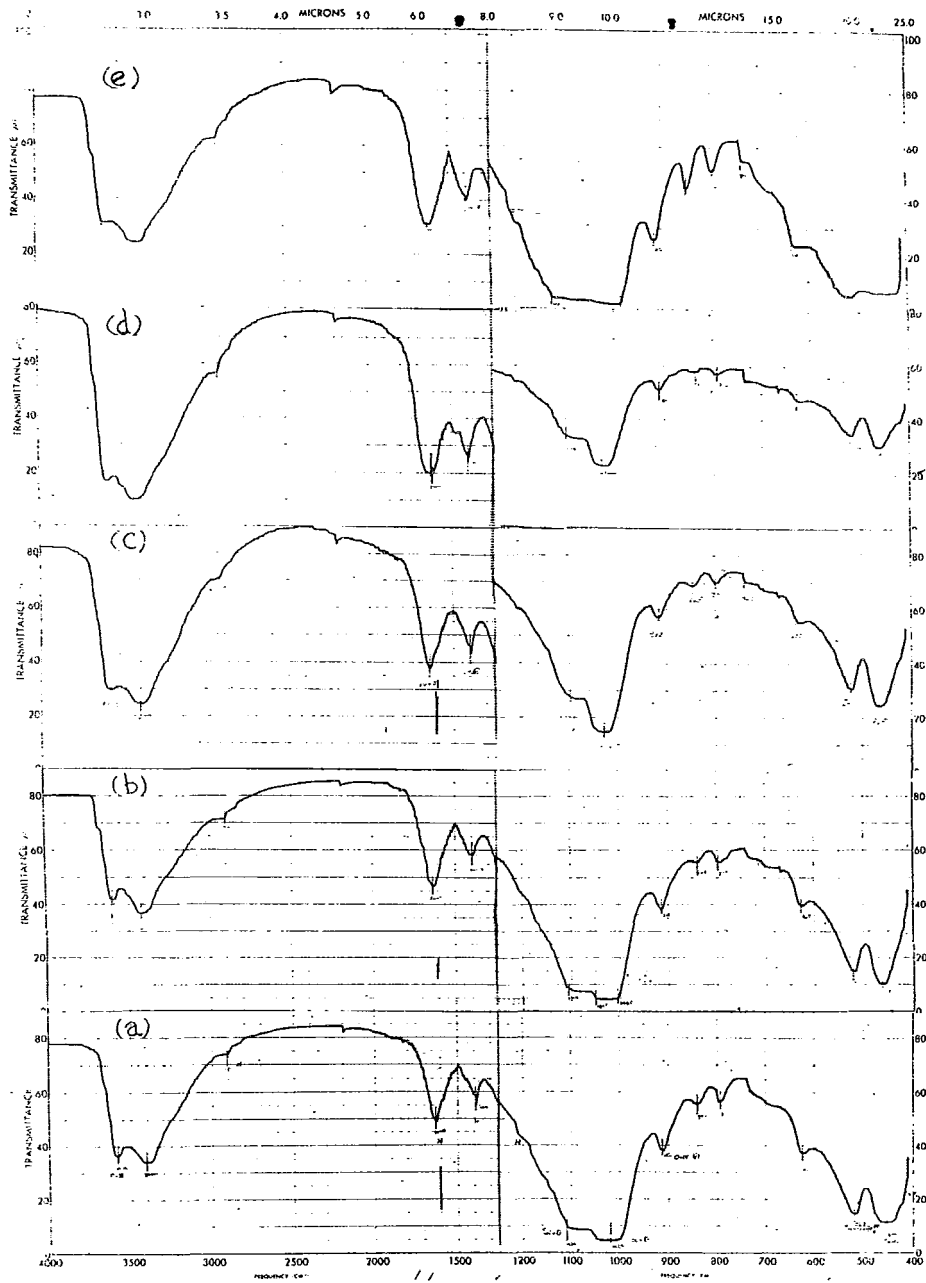


Fig. 10.- Espectros de absorción infrarroja. Productos de Interacción Montmorillonita-ácido fúlvico a 22°C. a) pH=2.5; b) pH=4.5; c) pH=8.0; d) pH=10.0; e) pH=12.0.

TABLA X - DATOS DE DIFRACCION DE INTERACCION DE
ACIDO HUMICO Y MONTMORRILLONITA PROTONICA

Reflexión hkl	Montmorillonita protónica d A	Distancias interplanares (A) montmorillonita-ácido húmico									
		pH 22°	2.5 50°	pH 22°	4.5 50°	pH 22°	8.2 50°	pH 22°	10.0 50°	pH 22°	12° 50°
001	12.98	12.43	12.61	12.40	12.61	12.61	12.61	12.46	12.50	12.43	12.60
002	6.28	-	6.14	-	7.36	7.68	7.36	-	7.36	6.60	6.28
003	-	-	5.30	5.06	5.15	5.27	5.53	-	5.63	5.78	5.70
110,020	4.07	4.03	4.05	4.03	4.07	4.48	4.54	4.39	4.48	4.43	4.50
005	3.11	3.37	3.34	3.53	3.35	3.09	3.46	-	3.13	3.34	3.35
006	2.81	2.83	2.97	2.83	2.86	2.88	2.88	2.97	2.99	2.85	2.88

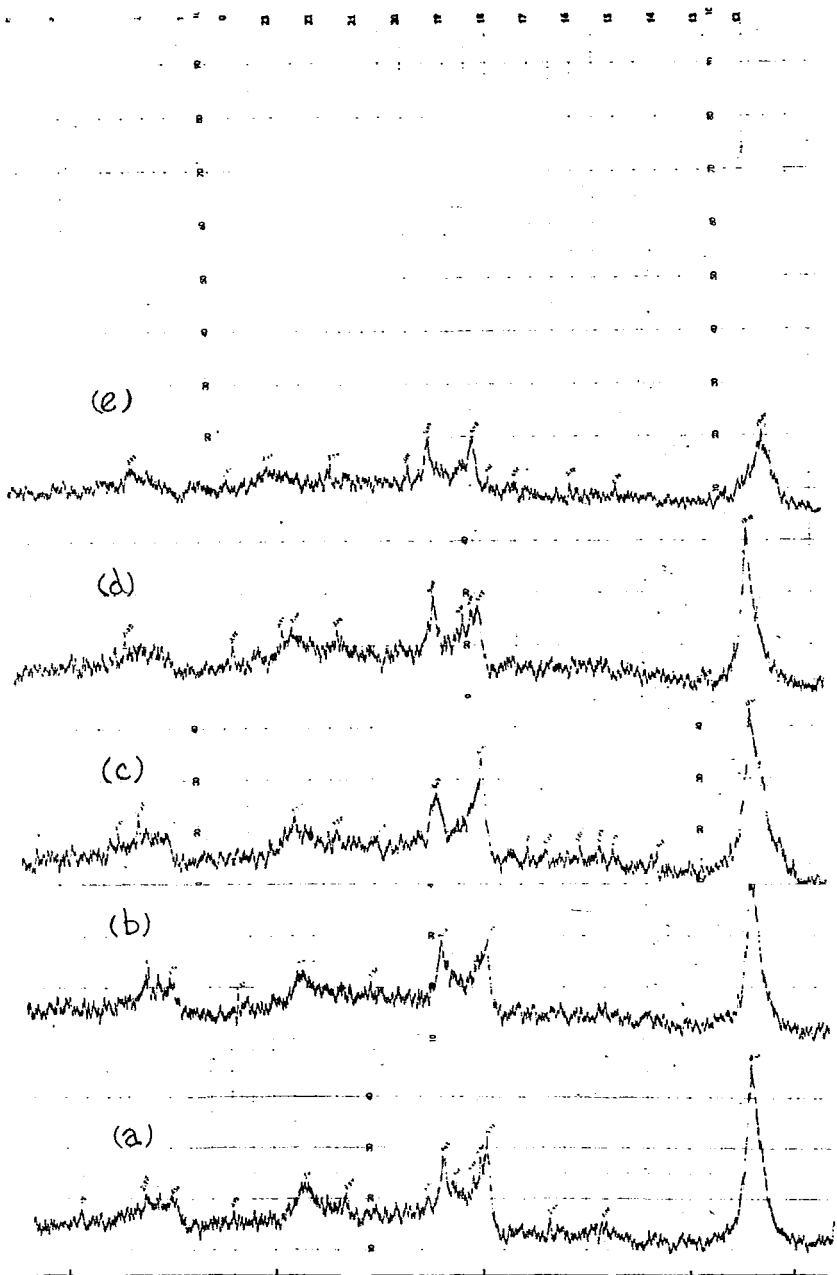


Fig. 11.- Difracción de Rayos X. Productos de Interacción Montmorillonita-ácido húmico a 50°C. a) pH-2.5; b) pH-4.5; c) pH-8.0; d) pH-10.0; e) pH-12.0.

TABLA XI - DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X - PRODUCTOS
DE INTERACCIÓN MONTMORRILLONITA - ACIDO FULVICO

Reflexión hkl	Montmorrillonita-ácido fúlvico. Distancias interplanares										Montmorri- llonita protónica
	pH=2.5		pH=4.5		pH=8.2		pH=10.0		pH=12.0		
	22°	50°	22°	50°	22°	50°	22°	50°	22°	50°	
001	13.0	13.30	12.70	12.95	12.50	12.40	12.40	12.61	12.50	12.61	12.98
002	6.56	7.89	7.01	7.60	6.79	7.01	6.50	6.80	6.60	6.85	6.28
003	5.00	5.27	5.58	5.74	5.43	5.67	5.49	5.70	5.03	5.74	-
110,020	4.43	4.50	4.03	4.50	4.07	4.48	4.48	4.52	4.03	4.48	4.07
005	3.33	3.35	3.07	3.38	3.00	3.25	3.15	3.49	3.32	3.39	3.11
006	2.81	2.82	2.80	2.81	2.80	2.81	2.80	2.81	2.80	2.81	2.81

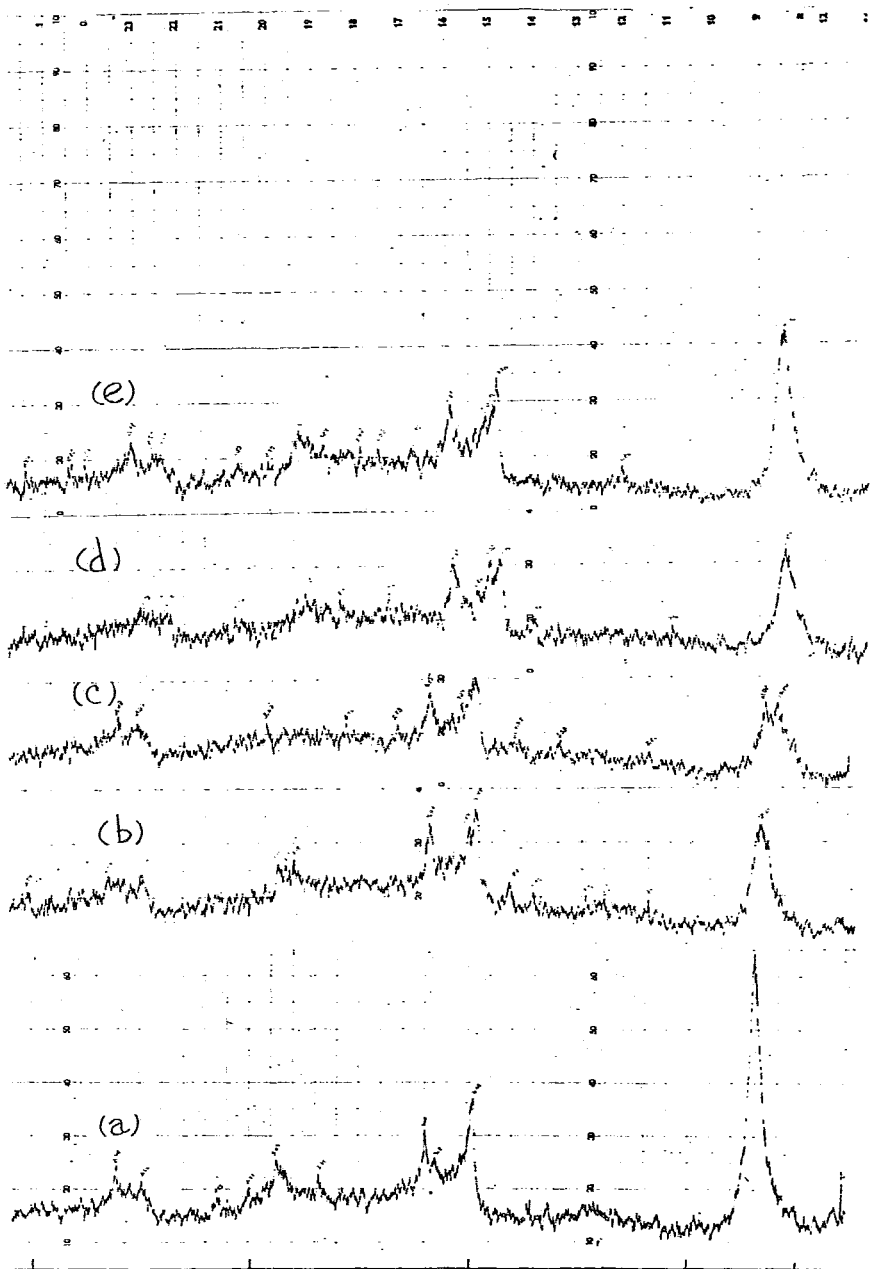


Fig. 12.- Difracción de Rayos X. Productos de Interacción Montmorillonita-ácido fúlvico a 22°C. a) pH=2.5; b) pH=4.5; c) pH=8.0; d) pH=10.0; e) pH=12.0.

DISCUSION

En párrafos anteriores se ha presentado la caracterización de la montmorrillonita por métodos químicos, de difracción de rayos x y absorción infrarroja, así como la preparación de los ácidos húmico y fúlvico y sus espectros de absorción. Los productos de la reacción montmorrillonita protónica-acidos húmico y fúlvico se han caracterizado en igual forma. De estos datos se concluye, con respecto a la asociación entre la molécula orgánica y el silicoaluminato, que para las bandas de absorción de 3560 cm^{-1} , 3300 y 1625 , atribuidas a oxhidrilos estructurales de la montmorrillonita o de la molécula orgánica, agua, etc., ocurren desplazamientos hacia -- frecuencias mayores, tanto a 22°C , como a 50°C y a pH ácido o alcalino, ocurriendo alguna forma de asociación entre dichos oxhidrilos de la montmorrillonita y el ácido húmico. Por otra parte, absorciones a 1080 cm^{-1} , 1030 y 470 , consideradas como originadas -- por "stretching" y "bending" respectivamente de la unión Si-O, se -- desplazan a frecuencias mayores o sufren ligero cambio, sugiriendo modificaciones a esta unión entre los silicios y oxígenos tetrahédricos superficiales basales (001). Finalmente, bandas a 910 cm^{-1} , 785 y 520 , no experimentan mayor cambio, lo que es de esperarse -- considerando que corresponden a uniones tipo H-O-Al y Si-O-Al, -- que quedarían encerradas dentro de la unidad estructural.

Se concluye de los espectros de absorción infrarroja que -- fundamentalmente la asociación entre la molécula de ácido húmico y la montmorrillonita ocurre sobre los oxígenos basales interlamelares. Anteriormente, se indicó que, por la misma técnica, se establecía substitución tetrahédrica de $\text{Si}^{4+}(\text{IV})$ por $\text{Al}^{3+}(\text{IV})$, afectan

do la distancia Si-O y el carácter iónico de la unión. Es de esperarse entonces que ello implique asociaciones a la molécula orgánica directamente o a través de los protones interlamelares. Al mismo tiempo, se incluyen para el mineral considerado, reacciones con el ácido húmico a nivel periférico del cristal o dentro de sus unidades estructurales tetrahédrica y octahédrica.

Los datos de difracción de rayos X mostraron que la montmorillonita podía expanderse paralelamente a su eje "c" desde un mínimo de 12.98 Å cuando protónica a un máximo de 12.43 Å cuando sódica. Sin embargo, cuando reacciona con el ácido húmico, la distorsión del cristal en su plano 001 fue escasamente inferior a los 0.50 Å y además, los mismos cristales, cuando fueron tratados con glicol, mostraron un desplazamiento d_{001} hasta el máximo de 17.Å. Ello está implicando entonces, que, el ácido húmico, que se ha dicho representa una asociación compleja de moléculas orgánicas, no es capaz de asociarse directamente a la montmorillonita y expanderla, sino que, solamente parte de sus componentes pueden entrar en los espacios interlamelares del cristal. Asociando ahora los datos de infrarrojo, la unión es interlamelar, a través de oxhidrilos u oxígenos, por fuerzas débiles o como consecuencia de la deslocalización de cargas que la substitución tetrahédrica pueda implicar.

Los resultados anteriores se confirman al efectuar la reacción de la montmorillonita protónica-ácido fúlvico en condiciones comparables, siendo variables la temperatura y pH;

Si como lo demuestran los experimentos anteriores, solamente parte de los componentes de los ácidos húmico y fúlvico pueden

entrar en el cristal de montmorillonita, puede aceptarse que en el suelo, la montmorillonita, esta actuando como una especie de filtro que hará más componentes orgánicos menos accesibles a la planta que otros. Efectivamente, aquellos componentes orgánicos que se asocien interlamelarmente a la montmorillonita serán menos solubles y reactivos, no modifican la estructura y textura del suelo o afectaran en menor grado la asimilación de nutrientes por la planta, al contrario de aquellos que, no fijandose al cristal arcilloso, quedan en libertad de proceder a otras reacciones en los suelos.

CONCLUSIONES

La fijación de moléculas orgánicas por los minerales de los suelos agrícolas, específicamente las arcillas, ha sido estudiada en los últimos años, generalmente seleccionando un mineral arcilloso y un componente orgánico específico y reaccionándolos bajo condiciones controladas. Ambos componentes son complejos; los primeros, variando desde caolinitas hasta montmorrillonitas y alofanos, presentan estructuras, características químicas, etc. muy diferentes y los segundos, son sumamente variados y complejos. Anteriormente no se había reportado la reacción entre un componente arcilloso y la fase orgánica del suelo como tal.

En este estudio se seleccionaron suelos tipo podzol y rendzina, altos en materia orgánica de los cuales se extrajeron las fracciones llamadas ácidos húmico y fúlvico, para reaccionarlos con montmorrillonita protónica, con substitución tetrahédrica Si^{-4}/Al^{3-IV} bajo pH y temperaturas controladas, utilizando la difracción de Rayos X y la espectrometría de absorción infrarroja como métodos de control.

Se concluye que, en medio acuoso la reacción montmorrillonita y ácidos húmico y fúlvico se lleva a cabo fundamentalmente, a través de protones, fijándose sobre la montmorrillonita por uniones tipo $Si-O...orgánico$ y $O-H...orgánico$, en los espacios interlamelares de la estructura, con desplazamientos entre planos basales d_{001} inferiores a 0.5 Å.

Esta escasa distensión obliga a pensar, que solamente algu-

nos componentes de dichos ácidos, seguramente los de estructuras tipo cadena o planar, o aquéllos con facilidad de protonación, pueden entrar en la molécula de la arcilla.

Anteriormente a este trabajo se experimentó sobre la fijación de aminas alifáticas (trietil-amina), (dietil-amina) y aromáticas (piridina-anilina), encontrando que la fijación es en los espacios interlamelares con dilatación d_{001} de 3.06 Å para las alifáticas, 3.19 Å para la piridina y 1.22 Å para la anilina.

La fijación de la molécula orgánica es, en el caso estudiado a través de protones. Es sabido que el comportamiento de éstos y la reacción misma de fijación puede alterarse por la naturaleza misma de la molécula orgánica (favoreciendo aquéllas de estructura planar o de cadena), por atracciones cation-dipolo (en ausencia de agua), complejos con metales (Mn, Fe, Ni, Cu) irradiación a frecuencias diversas, etc. Lo anterior debe afectar la fertilidad de los suelos para fines agrícolas y el ciclo de los componentes orgánicos y de los nutrientes que estos pasan a la planta. Es evidente que aquellas moléculas que se fijan en la montmorillonita se asimilan más lentamente por las plantas, con los efectos que ello pudiera tener sobre la fertilidad del suelo.

BIBLIOGRAFIA

- Aleksandrova, L.N. and Nad', M (1958) The nature of organo-mineral colloids and methods for their study, Pochvovedenie 10. C.A. 52; 15794c, 20808g.
- Aleksandrova, L.M. Vile Congres Intern, Soc. de Sci. du Sol Madison 1960 II 11vol 74-81.
- Brindley, W.W. (1965) Complexes of Primary Amines with Montmorillonite and Vermiculite. Clay Minerals 6, 91-96 Amer Mineral 50 1355-1370.
- Brindley, G.W. and R.W. Hoffman, (1962) Orientation and Packing of 9th National Clay Conference, pp 546-556, Pergamon Press New York.
- Brindley, W. and Wiewira (1969) Intracryptaline swelling of Montmorillonite in some water organic mixtures Amer Mineral 54, 163-164.
- Bissada, J. and Cheng (1967) Cation Dipole Interactions in Clay Organic Complexes, Clay Minerals 7, 155-166.
- Bodenheimer, W. and Miller (1967) Sorption of Aminoacids in Clay Organic Complexes Clay Minerals 7, 167-176.
- Bodenheimer, W. and L. Heller (1962) Organo-Metallic Clay Complexes, Part 2, Clay Minerals Bull 5, 145-154.
- Cloos, Caluis, Fripiat and Makay (1966) Adsorption of Amino Acids and Proteins bu Montmorillonite, Chemical and X ray Diffraction and decay products by Infrared Spectroscopy. Proc. Intern Clay - Conf. Jerusalem I 223-245 Israel. Acad. Press.
- Dragunov, S. S. (1948) A comparative study of humic acids from - soils and peats Pochvovedeine 7. C.A. 44;3410b; 47:5598c; 49:2265e.

- Greenland, D. J., R. H. Laby and J.P. Quirk (1962) Adsorption of Glycine and its di-tri and tetrapeptides by Montmorillonite. *Trans Faraday Soc.* 58, 829-841.
- Gemmerling, V.V. and Zyrin (1942) The X ray analysis of humic - acid Collected papers in Memory of Academician V.R. Williams, *Izd Akad Nauk SSSR. C.A.* 31:2726; 37:4844.
- Gorbunov, N. (1947) X-ray and Electrophotographic Studies of Humic Acid, Humic Substances and Humates *Pochvovede* 4, C.A. 41:1789c; :6651a.
- Flaing, W. and Beutelspacher, H. (1954) *Physikalische Chemie der Huminsäuren*, *Landbouwk Tydschr* 66 306 VII Congres Intern. Soc. de Sci su sol Madison, 1960 vol II, III 648-656.
- Hoffman, R. W. and G. W. Brindley (1960) Adsorption of Non-ionic Aliphatic Molecules from Aqueous Solutions on Montmorillonites *Clay-Organic Studies, II Geochim. Cosmochim. Acta* 20 15-19.
- Kononova, M. M. (1961) *Soils Organic Matter. Its Nature, Its Role in Soil Formation and Soil Fertility*, Pergamon Press Ltd, 45-100.
- Kononova, M.M. et Alexandrova, I.V. (1959) *Soils and Fertil* XXII 77-83.
- Kukhareenko, T.A. (1955) The present state of our knowledge on the structure and properties of humic acids of minerals coals, *Trudy Inst goryuch. Iskopaen*, 5-11, C.A. 41:404a, 43:66c; 44:818d; 9147g, 45:2932h, 7009h, 46:11634a, 47:7757g; 49:2263g; 50:1037g.
- Kukharsskaya, E.V. Yu I. (1963) Skornik, and N.G. Boiko, *Organic Derivatives of Kaolin* *Dokl, Akad, Nauk SSSR*, 350-352. C.A.59:15129a.
- Mielenz, RC, ME King, and MC Schieltz (1950) *Staining Test Rept 7*, American Petroleum Institute, Project 49 Columbia University, New York, 1-400.
- Stubican, V. and R. Roy (1961) Proton Retention in Heated 1:1 Clays studied in Infrared Spectroscopy, Weight Loss and Deuterium

Uptake. Journal of Physical Chemistry, 65 1348.

Serratorra, E.R. (1968) Soil Sci. vol. 11, 155-208.

Yariv, L. E. (1966) Soil. Sci. vol. 11, 166-178.

Syrin, N. G. (1948) Humin of soil organic matter, Vestn, moskov, Univ I. C.A. 47 11624e.

Zolotarevskaya, E. Yu (1951) Reports on papers given at the Symposium on Electron Microscopy (Referaty, dokladov na Soveshachanu elektronnoi mikroskopii), Izd. Akad. Nauk SSSR. C.A. 49:2265b.

Ponomareva, V.V. (1964), VIII^e Congres int Sci. du sol. Bucarest, 456.