

ESTUDIO ELECTROFORETICO DEL PUNTO ISOELECTRICO DE DIVERSOS OXIDOS DE HIERRO

p o r

RAFAEL MARTINEZ GASCA, JUAN CORNEJO y PABLO DE ARAMBARRI

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto.
C.S.I.C. Apartado 1.052. SEVILLA.

S U M M A R Y

ELECTROPHORETIC STUDY OF ISOELECTRIC POINT OF SOME IRON OXIDES

The isoelectric point (IEP) of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) has been obtained by moving boundary electrophoresis. Crystallinity and surface hydration degree of these solids greatly influence their IEP. The IEP values found in this paper are very close to those obtained by different procedures reported in the literature for the same compounds.

INTRODUCCIÓN

La superficie de los óxidos está parcialmente hidroxilada y en contacto con el agua presenta una carga superficial que depende fundamentalmente del pH de la solución.

La presencia de carga en los óxidos se atribuye (Parks, 1965) a uno de los mecanismos siguientes: *a*) disociación anfotérica de los grupos MOH superficiales, y *b*) adsorción de complejos hidroxometálicos derivados de los productos de hidrólisis del material disuelto del sólido. Ambos mecanismos explican cualitativamente la dependencia de la carga superficial con respecto al pH y la existencia de un pH particular en el que la carga neta es cero, llamado punto cero de carga (z.p.c.).

El comportamiento superficial de los sólidos se puede relacionar con un parámetro fundamentalmente importante, por la información que conlleva su conocimiento y que es el punto isoelectrónico (i.e.p.) del sólido, que refleja la composición química de éste y del electrólito en que está inmerso y que se define como el valor del pH al cual el potencial electrocinético es cero, al ser las cargas eléctricas equivalentes.

En la bibliografía sobre este tema se confunden con cierta frecuencia los términos punto cero de carga (z.p.c.) y punto isoelectrónico (i.e.p.). Ello puede explicarse cuando se considera que la carga superficial es debida exclusivamente a iones H^+ y OH^- y especies cargadas capaces de interactuar con

dichos iones y con el agua, para formar especies presentes en la red del sólido (H^+ y OH^- son los llamados iones determinantes del potencial, p.d.i.) pudiendo en este caso identificarse ambos parámetros (Parks, 1967). Breewnsa y Lyklema, en 1973, mediante métodos de adsorción realizados con una gran variedad de electrólitos inorgánicos y orgánicos como adsorbatos, observaron que solamente el z.p.c. y el i.e.p. eran idénticos cuando no existe adsorción específica. Así dichos autores, han observado en 1971 que cuando existe este tipo de adsorción el z.p.c. y el i.e.p. varían en diferentes direcciones, como por ejemplo en la adsorción del calcio por hematites, en la que el z.p.c. varía hacia valores más bajos, mientras el i.e.p. se incrementa.

El objetivo del presente trabajo es el de medir el punto isoelectrico y de hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), obtenidas por diferentes procedimientos, mediante el método de electroforesis de superficie móvil, que ha sido poco usado a pesar de las ventajas prácticas que presenta, y comparar los resultados obtenidos con los existentes en la bibliografía determinados por otros procedimientos, así como la variación con el método de síntesis.

MATERIALES

Los óxidos empleados se obtuvieron de la siguiente forma:

- Goetita (GT). La GT/A se obtuvo por el procedimiento de Atkinson y col. (1967), y la GT/B por el método de Taylor y col. (1964).
- Lepidocrocita (L). Se preparó por el método de Brauer (1958).
- Hematites (HT). La HT/A se obtuvo por el procedimiento de Pascal (1960) y la HT/B y HT/C sometiendo durante dos horas a 450°C en horno eléctrico la GT/A y la L, descritas anteriormente, respectivamente.

MÉTODOS

Las muestras objeto del presente estudio se caracterizaron mediante difracción de rayos X utilizándose un equipo Phillips PW 1051, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ y filtro de aluminio, mediante la técnica de polvo. Asimismo se calcularon las correspondientes superficies específicas en un sistema de vacío convencional, por aplicación de la ecuación de BET (1938) a la correspondiente isoterma de adsorción de N_2 a 77°K .

La determinación del punto isoelectrico se realizó gráficamente representando los valores del potencial electrocinético (ξ) frente a los pH usados, calculándose el potencial electrocinético en mV., mediante la conocida ecuación:

$$\xi = \frac{300^2 \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{\epsilon_0 \cdot E}$$

desarrollada en otro trabajo (Cornejo y Boehm, 1976) y donde η es la viscosidad, ϵ_0 la constante dieléctrica del medio, v la velocidad de movimiento de la interfase y E el campo eléctrico aplicado.

El método empleado para la determinación del punto isoeléctrico de los óxidos es el usado por Herrmann y Boehm en 1969. Para obtener experimentalmente el potencial electrocinético, ξ , también llamado potencial zeta, de nuestras muestras, se tomaron 100 mg de éstas, excepto para las hematites B y C que se utilizaron 50 mg, y se suspendieron en 50 ml de agua bidestilada, llevando la suspensión a distintos valores de pH mediante la adición de HCL o NaOH, con objeto de que las superficies adquieran diferentes cargas. A continuación se sometieron a tratamiento por ultrasonido, se centrifugaron, tomándose 15 ml de solución sobrenadante, se le midió el pH y se introdujeron en un sistema de vidrio en forma de U (figura 1). El sólido se volvió a suspender en la solución restante, mediante ultrasonido, introduciéndose la suspensión en el tubo en U por la parte central (a) a través de la llave (b), con objeto de obtener una capa neta de separación entre ambas fases. En los extremos del tubo en U se colocaron sendos electrodos de Pt (c), comunicándolos a un fuente de potencial constante (d).

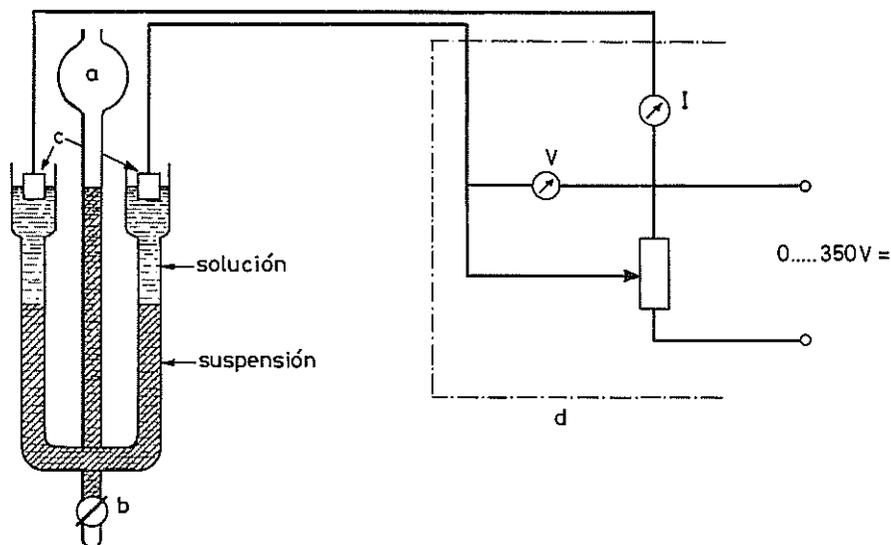


FIG. 1.—Sistema para la medida electroforética de los puntos isoeléctricos (ver descripción en el texto).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diafractogramas de rayos X (que no se presentan por brevedad) de las muestras estudiadas presentan en el caso de la lepidocrocita picos anchos y no muy bien definidos, lo que induce a pensar que debe tratarse de una

muestra poco cristalina, si bien es bastante pura al no aparecer picos asignables a otros materiales.

Las goetitas obtenidas son de una pureza grande y buena cristalinidad, no diferenciándose notablemente entre sí.

En el caso de las hematites todas ellas son bastante cristalinas, aunque la obtenida por descomposición de la goetita (HT/B) es la que presenta mejor cristalinidad.

En la figura 2 se ha representado el espacio recorrido por la interfase bajo un campo eléctrico E y pH constantes, frente al tiempo, para el caso de las hematites HT/A. Haciendo uso de la ecuación (1) se ha representado gráficamente el potencial electrocinético (ξ) frente al pH correspondiente, obteniéndose una línea cuyo punto de intersección con el eje de abscisas (pH) nos da el valor del punto isoeléctrico. La figura 3 muestra lo anteriormente indicado para el caso de las hematites (HT/A).

Las demás muestras se estudiaron en idénticas condiciones, obteniéndose gráficas similares a las expuestas. La ausencia de medidas en las proximidades del punto isoeléctrico es debida a que la velocidad de sedimentación y coagulación de los sólidos suspendidos aumentan a medida que se aproximan al i.e.p. respectivo, haciéndose imposible la medida del potencial electrocinético. Esto es debido a que en estas circunstancias se compensan las cargas superficial y del electrólito, lo que favorece la coagulación y, en consecuencia, se incrementa la velocidad de sedimentación.

En la Tabla I se muestran los valores de la superficie específica medidas por el método de BET y los puntos isoeléctricos de los óxidos objeto de este estudio.

TABLA I

Datos correspondientes a la superficie específica y punto isoeléctrico de diversos óxidos de hierro

Compuesto	S_{BET} (m^2g^{-1})	IEP
Hematites A	17,2	8,2
Hematites B	39,7	7,1
Hematites C	48,2	8,0
Goetita A	70,5	8,5
Goetita B	57,9	8,1
Lepidocrocita	85,9	7,8

Observamos en la Tabla I cómo los distintos óxidos estudiados presentan puntos isoeléctricos muy cercanos al pH neutro y su variación tiene lugar entre 7,1 y 8,5 lo que está de acuerdo con el carácter anfótero que presentan estos sólidos.

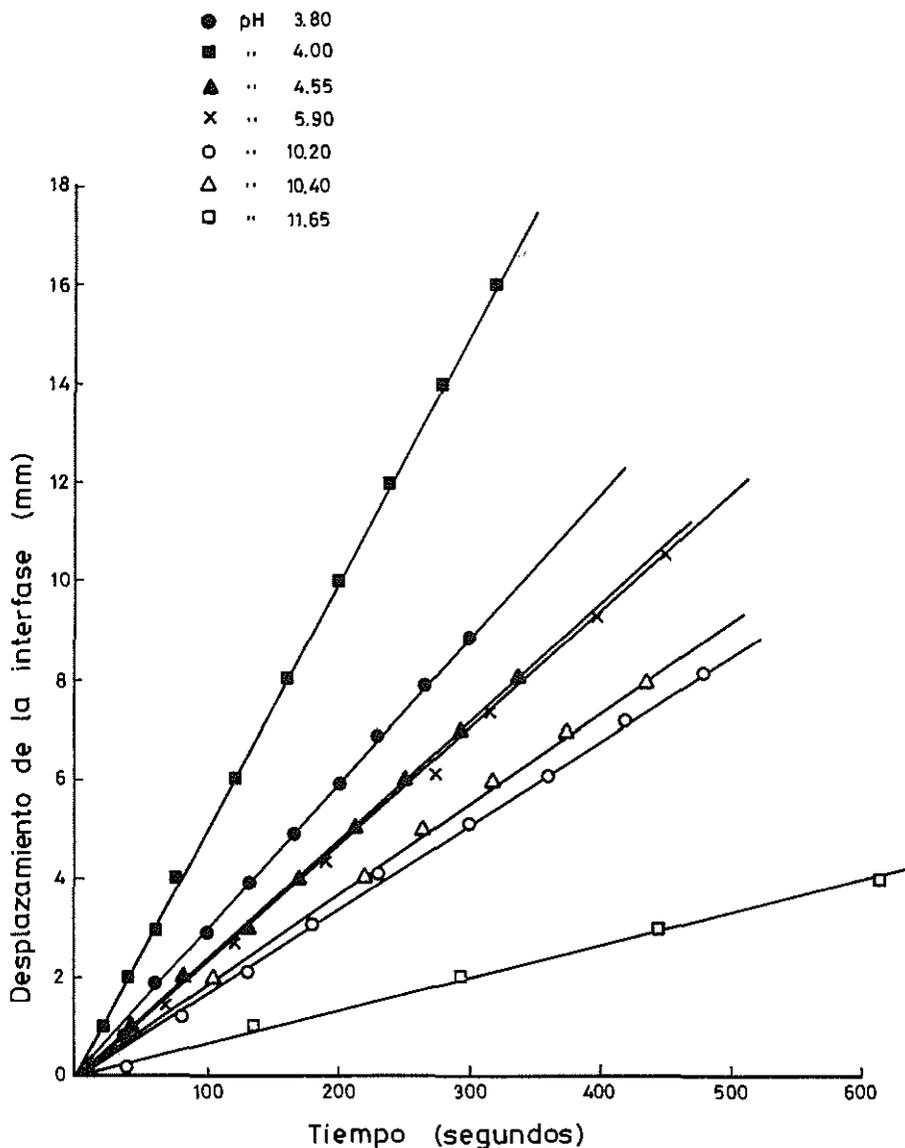


FIG. 2.—Representación gráfica de las velocidades electroforéticas de la hematites A.

Los valores del i.e.p. de las hematites HT/A, HT/B y HT/C son del mismo orden que los encontrados en la bibliografía y que varían entre sí debido el método de preparación, pureza, cristalinidad y grado de hidratación, así con el método experimental de medida utilizado experimentalmente. El valor 7,1 de la HT/B, más bajo que los otros, se puede atribuir a la mayor cristalinidad de la muestra, como indica Schuylenborgh y cols. (1949, 1950 y 1951) en estudios sobre óxidos e hidróxidos de metales, demostrando que cualquier

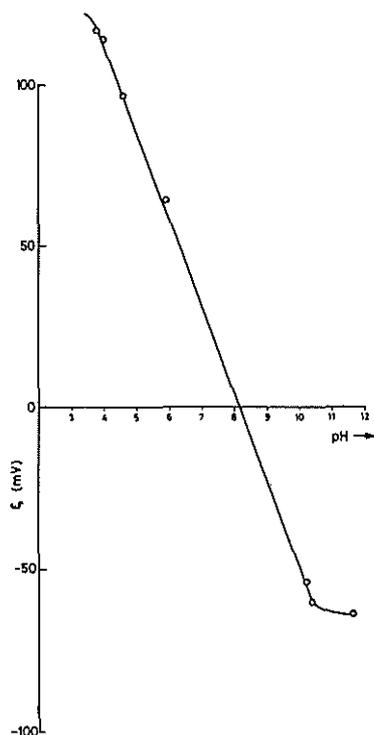


FIG. 3.—Representación del potencial electrocinético de la hematites A en función del pH.

circunstancia que conduzca a un incremento de la perfección cristalina lleva consigo un decrecimiento del i.e.p.

Los valores de i.e.p. de GT/A y GT/B son ligeramente más altos que los que se encuentran en la bibliografía (6-7, 2), esta diferencia puede explicarse en base al procedimiento de síntesis empleado, ya que la precipitación por hidrólisis progresiva puede implicar la retención por los óxidos de una capa superficial de material hidratado que sólo puede perderse por secado a temperatura relativamente alta, lo cual en el caso de la goetita no es aconsejable ya que el citado tratamiento térmico puede dar lugar a una transformación, aunque sea parcial, en hematites.

En consecuencia y de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía (Johansen y Buchanan, 1957; y Schuylembergh, 1949, 1950 y 1951) la existencia de un cierto grado de hidratación superficial conduce a un i.e.p. más básico que el observado para las mismas muestras anhidras, siendo este incremento del i.e.p. en muchos materiales hasta de dos unidades de pH, lo que parece estar de acuerdo con los resultados obtenidos con nuestras muestras.

El valor 7,8 encontrado para el i.e.p. de la lepidocrocita es del orden de una unidad de pH superior a la mayoría de los recogidos en la literatura, aunque se encuentran algunos valores de 7,2 (Schuylenborgh, 1951). El difractograma de rayos X de nuestra lepidocrocita muestra justamente a 6,28 Å, correspondiente a la intensidad 100, una banda muy ancha que junto a los restantes picos no demasiado bien definidos, indican el mal estado de cristalización de esta muestra. Contrariamente a lo que ocurría a la HT/B al disminuir la cristalinidad del óxido su i.e.p. aumenta ligeramente, justificándose de esta forma el valor encontrado para la lepidocrocita en el presente estudio.

RESUMEN

Se ha medido el punto isoelectrónico (IEP) de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) mediante electroforesis de superficie móvil. Se observa la influencia que ejercen la cristalinidad y el grado de hidratación superficial de estos sólidos en sus respectivos IEP. Los valores de IEP encontrados en el presente trabajo son similares a los obtenidos por otros procedimientos descritos en la bibliografía para los mismos compuestos.

BIBLIOGRAFÍA

- ATKINSON, R. J., POSNER, A. M. y QUIRK, J. P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* 71, 550-558.
- BRAUER, G. (1958). *Química Inorgánica Preparativa*. Reverté, S. A. Barcelona.
- BREWSMA, A. y LYKLEMA, J. (1971). Interfacial electrochemistry of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) J. *Disc. Faraday Soc.* 52, 324-333.
- BREWSMA, A. y LYKLEMA, J. (1973). Physical and chemical adsorption of ions the electrical double layer on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) *J. Colloid Interface Sci.* 43, 437-448.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. y TELLER, E. J. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- CORNEJO, J. y BOHEM, H. P. (1976). Caracter anfótero de la superficie del óxido de titanio (anatasa). *An. Edaf. y Agrob.* 35, 605-616.
- HERRMAN, M. y BOEHM, H. P. (1969). Saure Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 368, 73-86.
- JOHANSEN, P. G. y BUCHANAN, A. S. (1957). An electrokinetic study by streaming-potential method of ion exchange at oxide mineral surfaces. *Australian J. Chem.* 10, 392-7.
- PARKS, G. A. (1965). Isoelectric points of solid oxides and hydroxides. *Chem. Rev.* 65, 177-198.
- PARKS, G. A. (1967). Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. *Adv. Chem. Ser.* 67, 121-160.
- PASCAL, P. (1960). *Nouveau Traite de Chimie Minerale*. Masson et Cie. Paris.
- SCHUYLENBORGH, J. y SANGER, A. M. H. (1949). The electrokinetic behaviour of iron and aluminum hydroxides and oxides. *Rec. Trav. Chim.* 68, 999-1010.
- SCHUYLENBORGH, J. (1950). The electrokinetic behaviour of the sesquioxide hydrates and its bearing on the genesis of clay minerals. *Trans. Intern. Congr. Soil Sci.* 4th. Amsterdam. I. 89-92; IV 63-4.
- SCHUYLENBORGH, J. (1951). The electrokinetic behaviour of freshly prepared $\gamma\text{-AlOOH}$, α - and $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. *Rec. Trav. Chim.* 70, 985-8.
- TAYLOR, A. W., GURNEY, E. L. y MORENO, E. C. (1964). Precipitation of phosphate from calcium phosphate solutions by iron oxide and aluminum hydroxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28, 49-52.