



## CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y VALORIZACIÓN DE TIERRA DE DIATOMEA DE ANTOFAGASTA DE LA SIERRA, CATAMARCA, ARGENTINA

### PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND VALORIZATION OF DIATOMACEOUS EARTH FROM ANTOFAGASTA DE LA SIERRA, CATAMARCA, ARGENTINA

Muñoz, Mercedes<sup>1</sup>; Cabello, Carmen I.<sup>1a</sup>; Canafoglia, María E.<sup>2</sup>; González, Ma. José<sup>3</sup>; Botto, Irma L.<sup>2</sup>, y González, Miguel A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>CINDECA, Centro de Inv. y Desarrollo en Cs. Aplicadas, CONICET-CIC-UNLP, Calle 47 257, 1900, La Plata, <sup>1a</sup>CEQUINOR, Centro de Química Inorgánica, CONICET-CIC-UNLP, Bv. 120 1465, 1900, La Plata, <sup>3</sup>INREMI, Instituto de Recursos Minerales, CIC - UNLP, Calle 64 S/N esq. 120, 1900, La Plata. <sup>4</sup>CRYDON S.A., S. M. Tucumán, ARGENTINA. <sup>a</sup> Miembro CIC-PBA y Fac. de Ingeniería-UNLP La Plata,

[mecanafo@gmail.com](mailto:mecanafo@gmail.com)

#### Resumen

*Con el objetivo de valorizar tierra de diatomeas presente en un depósito del sector andino de la puna catamarqueña, en este trabajo se reporta la caracterización del material original así como su comportamiento en diferentes soluciones de KOH, con el fin de incrementar la disponibilidad del silicio como especie "bioactiva" para un potencial uso agronómico. La caracterización de las muestras sólidas originales y tratadas se realizó por técnicas físico-químicas, analizando aspectos composicionales, estructurales, morfológicos y espectroscópicos. Los resultados obtenidos son auspiciosos, siendo un material eco-compatible con el ambiente y potencialmente eficaz como coadyuvante de fertilización en agricultura orgánica.*

**Palabras clave:** Tierra de diatomeas, fertilizantes, macro y micro nutrientes.

#### Introducción

La tierra de diatomeas es considerada como un material formado por algas fosilizadas propias de aguas tanto marinas como dulces, de composición unicelular, cuyas frústulas o estructura residual quedaron depositadas en el fondo de antiguos lagos que posteriormente se secaron y mineralizaron. Su sedimentación dio origen a la formación de rocas silíceas cuya acumulación se produce en medios extensos y poco profundos, en los que el agua contiene abundantes nutrientes y sílice. La creciente importancia económica que este recurso ha adquirido y su amplio espectro de aplicaciones abren interesantes posibilidades para el desarrollo de nuevos productos. Siendo el silicio el segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre y sin clasificarse como esencial para el crecimiento vegetal, en los últimos años se ha promovido su empleo en el área agronómica. En ese contexto se profundizan los estudios sobre las posibilidades de uso de las tierras de diatomeas, despertando interés para su aplicación como coadyuvante de fertilizantes para agricultura orgánica, impactando positivamente en el mantenimiento del medio ambiente.

#### Materiales y Métodos

El material utilizado proviene del departamento El Peñón, Antofagasta de la Sierra, Catamarca y fue provisto por la empresa CRYDON S.A. Las frústulas fueron clasificadas desde el punto de vista ficológico en general y diatomológico en particular (Maidana y Seeligmann 2006).

Se trabajó con un material cuyo tamaño de partícula está comprendido entre 63 y 32 micrones. Con el fin de analizar un incremento en la disponibilidad del silicio, el material se trató con solución alcalina de KOH (pH 7,8 y 9,5). Como variable operativa se utilizó una relación sólido líquido de 1/100 (g/ml) con agitación a temperatura ambiente durante una hora. Las suspensiones se dejaron decantar por 24 hs. Luego del tratamiento, el sólido residual se separó, se dejó secar al aire y se analizó físico-químicamente. Asimismo se midió la turbidez y el pH de las suspensiones coloidales remanentes para analizar el efecto del tratamiento sobre la turbidez y pH del líquido resultante. La

caracterización del sólido se llevó a cabo mediante técnicas de análisis estructural y morfológico como SEM-EDS, Difracción por Rayos X, espectroscopía FTIR.

## Resultados

La Figura 1 muestra el diagrama de DRX del material original revelando desde el punto de vista cristalográfico una mineralogía dominada por la presencia de cuarzo e illita, no obstante la naturaleza amorfa de las diatomitas. Asimismo, se sugiere también la presencia de feldespato.

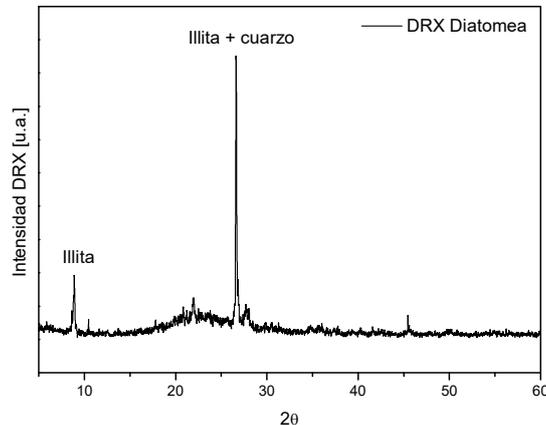


Figura 1. Diagrama DRX de la tierra de diatomeas.

La Figura 2 corresponde a la micrografía del material presentando partículas con la morfología característica de las frústulas. Según el estudio realizado por Maidana, N. I. y Seeligmann (2006), las formas observadas podrían corresponder a las denominadas “Navicula parinacota y Planothidium chilense”, si bien, análisis previos determinaron que estas muestras pueden contener otros géneros (fuente: CRYDON S.A.).

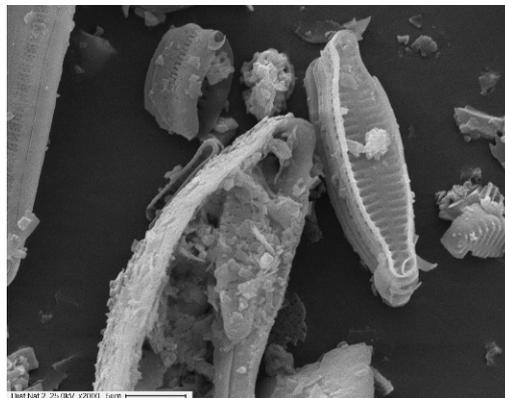


Figura 2. Microfotografía de la tierra de diatomeas.

Los análisis por microscopía SEM-EDS de los sólidos antes y después del tratamiento tendiente a la disolución de la sílice revelan los cambios en la composición y eventual morfología del material, como resultado del incremento en el pH del tratamiento. La Tabla 1, presenta los datos de la composición química por EDS, en los que se observa un ligero incremento de la relación Si/Al en medio básico. Sin embargo, en iguales condiciones, los valores de Ca y de Fe originales no se alcanzan a detectar, indicando la solubilización de ambos elementos por efecto del tratamiento. En relación al contenido de potasio se hace evidente un ligero incremento en el tratamiento de mayor pH. Cabe destacar la constancia en los valores de pH final, cercano a la neutralidad pese al agregado de la base, situación que sugiere la presencia de un mecanismo de creación de vacancias. La remoción del silicio de la superficie como especie  $\text{SiO}^{+2}$  por efecto de los iones  $\text{OH}^-$  de la solución es proporcional a la concentración del medio básico, conduciendo a la formación de especies intermediarias  $\text{SiO}(\text{OH})^+$ . Estas últimas por reacción en el medio alcalino permiten la formación de ácido silícico (Crundwell 2017). Por otra parte, la lixiviación de cationes, de las fases asociadas por

efecto del aumento del pH, observada claramente en la Tabla 1, puede asociarse a la formación de fases nanoscópicas de silicatos de especies di y trivalentes, las que en suspensión afectan el valor de la turbidez, dejando una superficie enriquecida en silicio. Asimismo se observa un incremento de la turbidez dando cuenta de la formación de un sistema coloidal (sugiriendo la formación de sílice coloidal y oxi/hidroxido-férrico entre otras especies difíciles de identificar) (Zhu et al. 2016). La composición química del material original y del tratado con agua destilada (pH 6,4), se han incluido como referencia, indicando en éste último caso un muy escaso proceso de lixiviación.

Tabla 1. Análisis semicuantitativo EDS (%p/p) del sólido antes y después del tratamiento con solución diluida de KOH. En las últimas filas se indican los valores de pH y turbidez de las suspensiones a las 24 hs.

Elemento	Diatomita original	Diatomita Agua dest. pH 6,4	Diatomita Sol. KOH pH 7	Diatomita Sol. KOH pH 8	Diatomita Sol. KOH pH 9,5
Na	1,83	1,43	1,60	1,79	1,29
Al	5,45	5,65	5,09	5,11	5,12
Si	84,82	86,44	89,84	89,70	89,18
K	3,74	3,74	3,47	3,40	4,41
Ca	1,53	nd	nd	nd	nd
Fe	2,63	2,74	nd	nd	nd
Si/Al	15,6	15,4	17,6	17,5	17,4
pH final	-	6,7	6,7	6,5	6,9
Turbidez	-	49	52	53	65

En la Figura 3 se presentan los espectros FTIR de la diatomea natural y del material resultante de los tratamientos con KOH, los que son típicos de la unidad estructural tetraédrica  $(SiO_4)^{4-}$ , con la banda más intensa del estiramiento antisimétrico, localizada en  $1091cm^{-1}$  (Smith, 1998). La Figura 4 corresponde al material tratado al mayor pH, indicando que no existen alteraciones morfológicas respecto al material original.

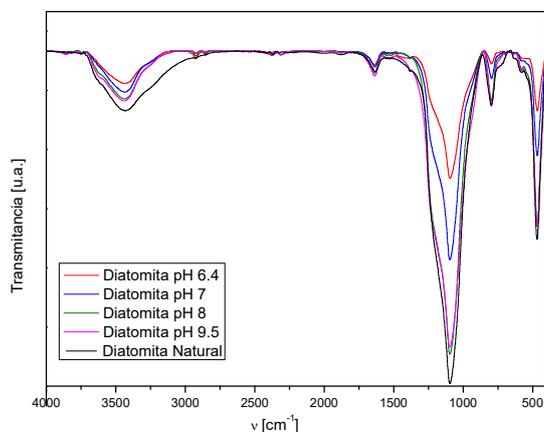


Figura 3. FITR comparativo de la diatomea original y tratadas con KOH

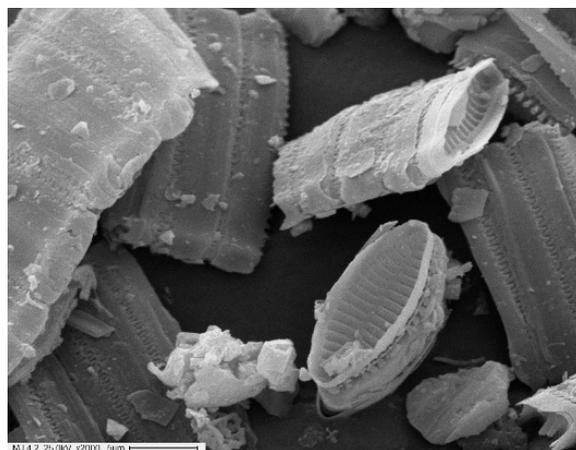


Figura 4. Microfotografía de la diatomea tratada con KOH a pH 9,5.



Cabe destacar que los análisis químicos preliminares del sobrenadante de la suspensión revelan valores crecientes de Si (sílice coloidal/silicato/ácido silícico) y de especies K, Ca y Mg solubilizadas, mientras que elementos como Cr, Ni, Zn, y Cu se encuentran en calidad de trazas. Es evidente que el incremento del pH favorece tanto la disolución de la sílice biogénica amorfa así como los procesos de lixiviación del mineral de arcilla Illita y eventualmente del feldespato potásico. Estudios detallados se encuentran en curso.

### Conclusiones

El tratamiento con solución diluida de KOH se vislumbra como una alternativa eficiente para aportar K y silicio bioactivo así como otros elementos que en calidad de nutrientes se encuentran presentes en el material original. Los mecanismos que operan en el tratamiento facilitando la formación de especies de silicio activas conducen a un pH próximo a la neutralidad. Por consiguiente y dependiendo del pH del tratamiento, el sistema diatomea/solución diluida KOH resulta eco-compatible con el ambiente y potencialmente más eficaz que el material sólido para actuar como coadyuvante de fertilización en agricultura orgánica.

### Bibliografía

- Maidana, N. I. y Seeligmann, C.**, 2006. Diatomeas (Bacillariophyceae) de Ambientes Acuáticos de Altura de la Provincia de Catamarca, Argentina II. Bol. Soc. Argent. Bot. v.41 n.1-2, versión On-line ISSN 1851-2372.
- Crundwell, F.**, 2017. On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions. ACS Publications (2): 1116-1127
- Zhu, M., Frandsen, C., Wallace, A.F., Legg, B., Khalid, S., Zhang, H., Mørup, S., Banfield, J. F., Waychunas, G. A.**, 2016. Precipitation pathways for ferrihydrite formation in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (172): 247-264.
- Smith B.**, Ed., 1998. *Infrared Spectral Interpretation, a Systematic Approach*. CRC Press, USA.