



II CAIM 2010
Segundo Congreso Argentino
de Ingeniería Mecánica
San Juan - Noviembre 2010

Estudio comparativo de la capacidad de intercambio catiónico de la vermiculita frente a otros intercambiadores

Andrea A. Diaz, Rodolfo Lara, María E. Caroprese, Pedro Sarquís

*Instituto de Investigaciones Mineras - Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de San Juan
Av. Libertador Gral. San Martín 1109 oeste San Juan – Argentina
Tel/Fax: +54-2644220556 - E-mail: aadiaz@unsj.edu.ar*

RESUMEN

La vermiculita es un aluminio silicato laminar hidratado, con magnesio y hierro y cationes intercambiables en su espacio interlaminar. La eliminación de agua en estos espacios, por expansión térmica, le confiere una amplia variedad de aplicaciones tales como: material ignífugo, aislante térmico, agregados livianos para la siderurgia, agregado para pastillas de frenos, para la absorción de antibióticos de uso veterinario, como adsorbente en los derrames de petróleo, como agregado junto con ácido láctico para el mantenimiento de silos cerealeros, como sustrato para plantines. Una propiedad poco investigada hasta este momento es su capacidad en la eliminación de metales pesados, en la industria minera.

El objetivo del trabajo fue mejorar la capacidad de retención Cadmio (Cd) en la vermiculita expandida, a través de la activación química con soluciones de NaCl y KOH. Comparando su capacidad de intercambio con otro intercambiador conocido como la zeolita.

La metodología de trabajo consistió en la caracterización química y mineralógica de la vermiculita y de la zeolita, posteriormente se determinó la C.I.C. de ambos minerales. Se realizó la activación química de la vermiculita y se realizó un análisis comparativo del porcentaje de adsorción de Cd.

Se concluye que la vermiculita estudiada está contaminada por su baja C.I.C., sin embargo la activación con NaCl aumenta cuatro veces la C.I.C. con respecto a la vermiculita natural y la activación con K(OH) aumenta casi tres veces. Si embargo la activación con K(OH) es más efectiva ya que el porcentaje de Cd adsorbido es mayor.

Palabras Claves: expansión térmica, C.I.C, cadmio, adsorción.

1. INTRODUCCIÓN

El término vermiculita es utilizado para designar comercialmente a un grupo de minerales micáceos constituidos por 19 variedades de silicatos hidratados de Mg y Al, con Fe y otros elementos. La vermiculita es un silicato hidratado de Magnesio, Aluminio y Hierro con una estructura casi laminar y un clivaje basal $(Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4O_{10}][OH]_2 4H_2O$ [1]. Es esencialmente una mica con Mg^{2+} y algo de Ca^{2+} como cationes situados entre las capas silicáticas, así como lo está el K^+ en las micas, pero con características de hidratación similares a las de la montmorillonita. Es así que cuando una vermiculita es saturada con potasio sus propiedades se aproximan a las de una biotita [2].

La eliminación de agua en estos espacios, por expansión térmica, le confiere una amplia variedad de aplicaciones tales como: material ignífugo, aislante térmico, agregados livianos para la siderurgia, agregado para pastillas de frenos, para la absorción de antibióticos de uso veterinario, como adsorbente en los derrames de petróleo, como agregado junto con ácido láctico para el mantenimiento de silos cerealeros, como sustrato para plantines.

Una propiedad poco investigada hasta este momento es su capacidad en la eliminación de metales pesados, en la industria minera. La vermiculita puede ser utilizada en la retención de metales pesado debido a sus valores de elevada área superficial específica, porosidad, carga superficial negativa y por la presencia de iones intercambiables. Como se mencionó anteriormente éstos cationes son Ca y Mg, los cuales pueden ser fácilmente sustituidos por otros cationes, especialmente metales pesados como Cd. Se puede inferir que la vermiculita puede ser utilizada en la eliminación de metales pesados, debido a que presenta una elevada C.I.C. de 200 meg/ 100 g de mineral [3].

Por otra parte un mineral muy estudiado por su importante capacidad de intercambio catiónico es la Zeolitas. Éste es un mineral volcánico natural cuya fórmula química responde a $(KNa_2Ca_2)(Si_{29}Al_{17})O_{72}.24 H_2O$. Presenta un gran número de características particulares como su estructura cristalina inusual y una habilidad extraordinaria de intercambiar iones. De acuerdo a Villavicencio, *et al*, 2008 [4]. en su estructura existe una gran cantidad de canales, los cuales poseen diámetros entre 0.5 a 0.7 nm, esto es solo un poco mas grandes que el diámetro de las moléculas de agua. Esta propiedad se denomina micro-porosidad aunque también poseen un número menor de poros mas grandes, llamados meso-poros. Los iones positivos están presentes en estos canales, que pueden ser intercambiados por otros iones. La sustitución de iones permite la absorción de ciertos elementos contaminantes del suelo, agua y aire. Las zeolitas además tienen una gran afinidad por ciertos metales pesados dañinos como el Cd, plomo, cromo, níquel, y zinc [5]. La propiedad de Intercambio Iónico observada en estos minerales silicatados cristalinos se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esa sustitución ocurre por átomos trivalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes intercambiables también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

La capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) es una medida de la cantidad de cationes fácilmente intercambiables que neutralizan la carga negativa existente en el mineral, se expresa en miliequivalentes/100 g de mineral.

Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red cristalográfica y depende directamente de su composición química [6]. Una alta capacidad de intercambio catiónico corresponde a minerales con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La CIC varía desde 3 meq/100g para arcillas del tipo de la kaolinita, hasta 120 meq/100g para monmorillonita, 200 meq/100 g para la vermiculita [3]. La zeolita presenta una CIC mayor a 120 meq/100g frente a otros materiales arcillosos que no sobrepasan de los 30 a 50 meq/100g [7].

La carga negativa permanente en los minerales como vermiculita pueden ser neutralizados por adsorción específica y selectiva de potasio o amonio. La naturaleza de los cationes de cambio, pueden modificar el valor de la capacidad de cambio, aumentándola o disminuyéndola, en función de su carga y de su tamaño. El objetivo de este trabajo fue activar químicamente la vermiculita expandida con K(OH) y NaCl, como fuentes proveedoras de carga positiva con la finalidad de aumentar la capacidad adsorptiva de este mineral. Comparando su capacidad de retención de Cd, con otro mineral como la zeolita.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Caracterización mineralógica

La metodología consistió en una caracterización mineralógica de la vermiculita y de la zeolita a través de un estudio de difracción de rayos X (DRX), marca PHILIPS. Con el objeto de verificar las especies mineralógicas presentes en las muestras vermiculita y zeolita a ensayar.

2.2. Caracterización química

Se tomo una muestra representativa de vermiculita, la cual fue e molida durante 20 minutos con molino de tres barras hasta obtener una granulometría de 30 #. Posteriormente fue exfoliada con mufla a 900°C durante 100 segundos.

2.3. Comparación de la capacidad de intercambio

2.3.1. Activación de vermiculita con NaCl

La vermiculita fue activada químicamente para una mayor facilidad de intercambio de cationes durante la adsorción. Para la activación se siguió la metodología citada por Gianotti *et al* (1971)[1], utilizando una solución de NaCl (1 M), donde este último es un compuesto poco nocivo para la salud, de bajo costo y fácil manipuleo. El tiempo de activación fue de una hora a temperatura ambiente.

Se utilizo en un vaso de precipitado conteniendo 500 ml NaCl (1M) y a esta solución fueron adicionados 10 gramos de vermiculita expandida. Esta suspensión fue mantenida por sobre agitación durante un periodo de una hora, siendo posteriormente lavada con agua destilada, filtrada (papel Watman 42) y secada en estufa a 110 °C por 24 horas. Después de este proceso, la vermiculita activada fue guardada dentro de sobres en desecador para evitar variaciones en el peso debido a la humedad ambiente

2.3.2 Activación de vermiculita con K(OH)

El tratamiento con potasio se realizó colocando la muestra, previamente molida, en una solución de K(OH) de concentración 1N. Sometida a una temperatura entre (90 – 100) °C durante 1 hora, posteriormente se secó a temperatura ambiente. Se obtuvo así un mineral interestratificado regular.

2.3.3. Determinación de C.I.C.

De acuerdo a Rodríguez, *et al* 2002 [8], indican que la CIC es dependiente del método utilizado para su determinación. Por consiguiente, se han propuesto numerosos extractantes y metodologías para su determinación, teniendo todos ellos muchos problemas asociados con las diversas propiedades químicas del mineral. Por esta razón, las determinaciones de la CIC, generalmente están basadas en soluciones y condiciones de referencia, puesto que deben regularizarse para obtener datos y valores de significancia, los cuales puedan ser aplicados e interpretados de manera coherente.

En este estudio se utilizó la metodología citada por Buol, 1990 [9] la cual se basa en la extracción de las bases intercambiable por iones amonio. Esta técnica consiste en utilizar como extractante acetato de amonio 1 M. Se utiliza 1 g de muestra, se agita y se lleva a un volumen de 100 ml con el extractante, repitiendo esta etapa tres veces. Luego se realizan las lecturas de los cationes intercambiables: Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ por Absorción atómica con espectrofotómetro Perkins Elmer modelo AA100.

2.4. Determinación de la capacidad de adsorción de Cd

Para comparar la capacidad de adsorción de Cd se tomaron muestras de:

- Vermiculita expandida
- Vermiculita sin expandir
- Vermiculita expandida y activada con K(OH)
- Vermiculita expandida y activada con NaCl
- Zeolita

Se pesó 1 g de cada muestra y se dejó en contacto con 50 ml de solución de Cd de concentración 5 ppm. El tiempo de contacto fue de 48 hs, posteriormente se leyó la concentración de Cd por Absorción Atómica con espectrofotómetro Perkins Elmer modelo AA100 cuyo límite de detección es 0,0028 ppm para el Cd

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Caracterización mineralógica

Los resultados obtenidos a partir de la DRX para vermiculita, demuestran que las especies presentes con estructura cristalina y abundancia mínima como para ser detectada son: Hidrobiotita, biotita, vermiculita, montmorillonita y cuarzo, como puede observarse en la Figura 1.

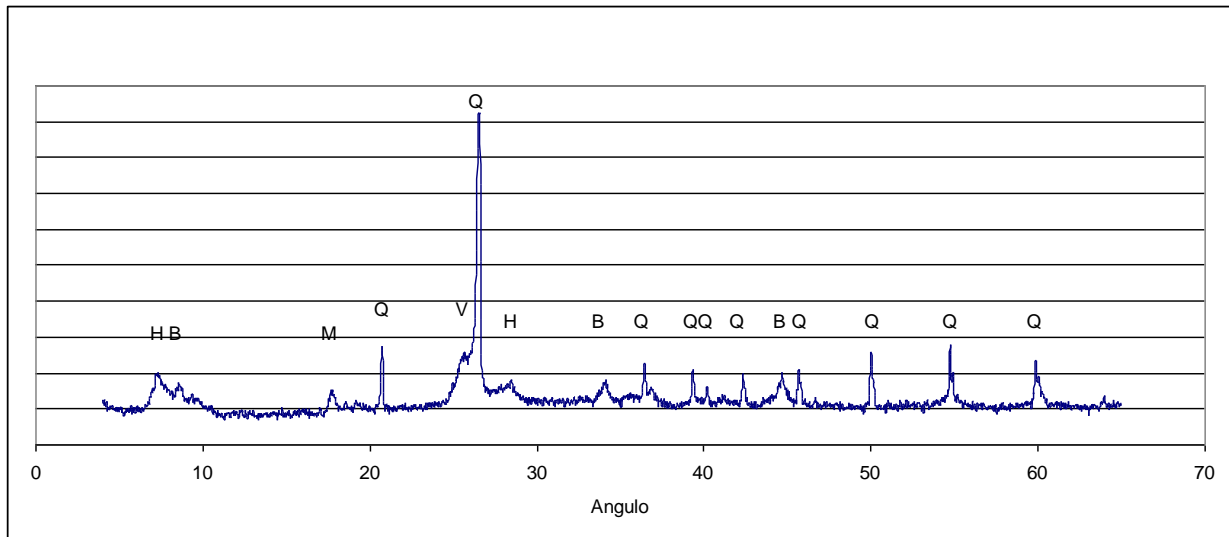


Figura 1 Difractograma de la muestra de Vermiculita, donde: B = Biotita, Q = Cuarzo, H = Hidrobiotita, M = Corita - Montmorillonita y V= Vermiculita

Los resultados obtenidos para zeolita a partir de DRX, demuestran que las especies minerales presentes, con estructura cristalina y abundancia tal son: Clinoptilolita ($\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72}\cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) y escaso Cuarzo (SiO_2), como puede observarse en el difractograma de la Figura 2.

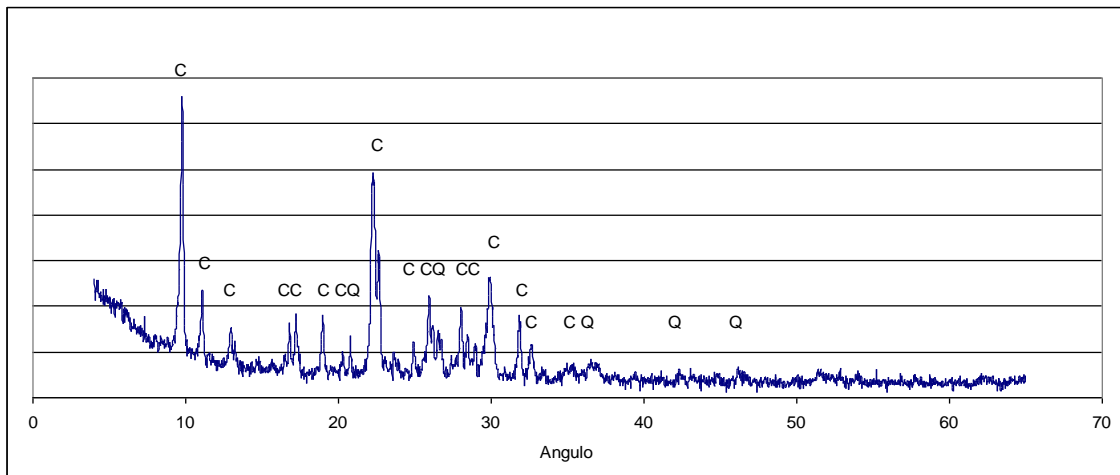


Figura 2 Difractograma de la muestra Zeolita, donde: C = Clinoptilolita y Q = Cuarzo.

3.2. Caracterización química

La Tabla 1, presenta los resultados del análisis químico realizado para la muestra de vermiculita. Se observa que la composición mayoritaria es de silicato (SiO_2) y aluminio (AlO_3). Se observa que la relación $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3 = 3,95$, de acuerdo a Buol, *et al*, 1990 [9] posee una baja capacidad de intercambio catiónico, ya que presenta bajo contenido de Al comparado con el silicato presente.

Por otra parte se observa presencia de magnesio, potasio y hierro, respondiendo la vermiculita a la siguiente fórmula química: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, esto corrobora el análisis mineralógico, confirmando la presencia de biotita e hidrobiotita. Este análisis confirma que la vermiculita estudiada contiene cuarzo como impureza, lo cual baja la calidad del mineral.

La Tabla 1 Muestra la composición química porcentual de vermiculita

Composición química porcentual			
Compuesto		Método de determinación	%
Pérdida por Calcinación		Gravimétrico	4,74
Sílice e Insoluble	SiO	Gravimétrico	57,4
Óxido de Aluminio	AL ₂ O ₃	Gravimétrico	14,5
Óxido de Hierro	Fe ₂ O ₃	Volumétrico (Dicromatometría)	6,4
Óxido de Sodio	Na ₂ O	Espectrofotometría de AA *	0,5
Óxido de Potasio	K ₂ O	Espectrofotometría de AA *	3,5
Óxido de Titanio	TiO ₂	Espectrofotometría de AA *	0,1
Óxido de Calcio	CaO	Espectrofotometría de AA *	0,5
Óxido de de Magnesio	MgO	Complejometría con EDTA	12,2

3.3. Comparación de resultados de la C.I.C.

De acuerdo a la los resultados obtenidos por C.I.C. en la Tabla 2, se observa que la vermiculita natural presenta una baja C.I.C., comparada con la zeolita. Mientras que la vermiculita activada con NaCl aumentó considerablemente la C.I.C.. La activación con K(OH) también aumentó la C.I.C con respecto a la vermiculita natural, pero no tanto como la activación con NaCl.

La Tabla 2 Muestra los miliequivalentes de cationes intercambiables

MUESTRA	meq Na/100g	meq K/100g	meq Ca/100g	meq Mg/100g	CIC Σmeq/100g
Vermiculita Activada con NaCl	108,00	0,80	7,02	2,30	118,12
Vermiculita Activada con K(OH)	1,09	76,08	3,84	1,47	82,47
Vermiculita	21,10	0,94	6,17	2,81	31,02
Zeolita	99,50	5,24	9,40	2,32	116,45

3.4. Comparación de la capacidad de adsorción de Cd

En la Tabla 3, Figura 3, se observa que el mejor porcentaje de adsorción lo presenta la zeolita con 8.08 % y la vermiculita activada con K(OH) con 6.8 %. Mientras que la vermiculita activada con NaCl, presenta una adsorción de tan solo el 5.12 %, a pesar que su C.I.C. es mayor con respecto a la C.I.C. de la vermiculita activada con K(OH). Esto infiere que la activación con K(OH) es más efectiva que con NaCl debido a que el catión K⁺ se intraestratifica a diferencia del catión Na⁺, que no adsorbe específicamente como el catión K⁺. Sin embargo la activación química con ambas soluciones aumentan el porcentaje de adsorción de Cd con respecto a la adsorción de la vermiculita natural, la cual es de un 5.1 %.

Tabla 3 Resultados de los porcentajes de adsorción de Cd en las distintas muestras

MUESTRA	Concentración inicial de Cd ppm	Concentración final de Cd ppm	Concentración retenida de Cd ppm	% Adsorbido de Cd
Vermiculita Activada con NaCl	5.468	5.173	0.295	5.39
Vermiculita Activada con K(OH)	5.468	5.095	0.373	6.82
Vermiculita expandida	5.468	5.188	0.280	5.12
Vermiculita sin expandir	5.468	5.189	0.279	5.10
Zeolita	5.468	5.026	0.442	8.08

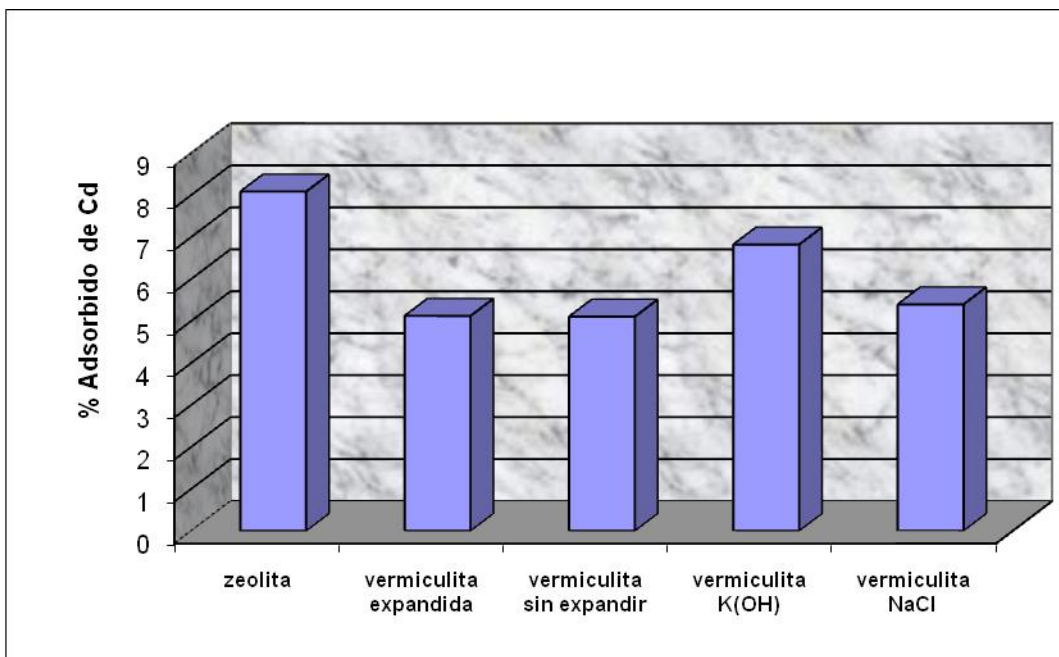


Figura 3 Análisis de los porcentajes de adsorción de Cd para cada muestra.

4. CONCLUSIONES

A partir de la caracterización mineralógica y química se concluye que la vermiculita estudiada está contaminada con cuarzo, por lo que su C.I.C. es baja (31 meq/100 mineral) comparada con la C.I.C. teórica (200 meq/100 mineral).

La activación con NaCl aumenta casi cuatro veces la C.I.C. con respecto a la vermiculita natural. Esta C.I.C. lograda con la vermiculita activada es comparable con la zeolita, el cual es un buen intercambiador catiónico.

La activación con KOH aumenta 2.7 veces la C.I.C con respecto a la vermiculita natural y es menor que la C.I.C. de la zeolita.

Se concluye que la capacidad de adsorción de Cd, es mayor en las vermiculitas activadas que en la natural.

La activación con K(OH) es más efectiva que la activación con NaCl, ya que los porcentajes de adsorción de Cd son mayores en la activación con K(OH), esto se debe a que la sustitución de los iones K^+ están interstratificados, por el contrario los iones Na^+ están débilmente retenidos.

Se recomienda ensayar con vermiculitas más puras con bajo contenido de cuarzo, para realizar la activación química.

5. REFERENCIAS

- [1] Gianotti Jorge R. F. Interstratificación de minerales en las vermiculitas del cerro los guanacos departamento de Calamuchita, provincia de Córdoba, Argentina. Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentológica Tomo II n° 3-4 pág 73 – 78, 1971.
- [2] Fusari Cayetano. *Vermiculita de mina Don Alberto, Mendoza*. En Recursos Minerales de la República Argentina ed. E o. Zappettini), Instituto de Geología y Recursos Minerales. Segemar, Anales 35 , 839-841, Buenos Aires, 1999.
- [3] Grim, R. E. Clay mineralogy, 2 a. ed. McGraw – Hill, New York, 1968.
- [4] Villavicencio Carlos, Aurora Molina, Lenys Fernández. Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 24, N° 3, pp. 95–107, 2009 1Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Laboratorio de Electroanálisis, Apdo. 89000, Caracas 1080A, Venezuela. noviembre de 2008
- [5] Adilson Curi, Wilmer J. V. Granda, Hernani M. Lima y Wilson T. Sousa Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros -Información Tecnológica-Vol. 17 N°6-2006, pág.: 111-118 La Serena 2006.
- [6] Breck, D.W. Estructura de Tamiz molecular de la Zeolita. Chemistry and Use. John Wiley & Sons, 1974,
- [7] Hanson, A. Natural Zeolites Many Merits, Meagre Market. Industrial Minerals, 1995
- [8] Rodríguez G., A. Rodríguez. Comparación de la CIC en dos suelos, utilizando Acetato de Amonio, Acetato de Sodio y Cloruro de Amonio. Rev. Facultad Agronómica. v.19 n.4 Caracas oct. 2002.
- [9] Buol S.W..FD Hole- R.J. McCracken. Génesis y clasificación de suelos, 2° edición, Editorial Trillas México – 1990.