

## CARACTERIZACIÓN DE MINERALES NO ACTIVADOS Y ACTIVADOS PARA POSIBLE USO COMO SORBENTES

Ana Senese <sup>1\*</sup>, Natalia Hidalgo <sup>1</sup>, Ester Cano <sup>1</sup>, Luis Cañari <sup>2</sup>

1: Ingeniera, UNSJ-IIM-FI1. San Juan, Argentina

2: Ingeniero, UNSJ-IIM-FI1. San Juan, Argentina

\* E-Mail: asenese@unsj.edu.ar

### RESUMEN

La utilización del proceso de adsorción ha crecido rápidamente en los últimos años, acompañada por el aumento en los requerimientos ambientales y de calidad en los productos. En forma permanente se sintetizan nuevos materiales adsorbentes con propiedades especiales y aplicaciones específicas mediante modificaciones físicas o químicas, tales como los minerales de origen volcánico, bentonitas y zeolitas. Las activaciones de estos minerales mejoran algunas de sus propiedades para su uso como sorbentes. En la industria, la activación química, térmica y mecánica son las más utilizadas. El objetivo de este trabajo es la activación química de muestras de bentonitas y zeolitas para posible uso como sorbentes. La metodología consistió en una etapa de activación de las muestras en estudio para conseguir un aumento en el área superficial. Esta última fue determinada luego de aplicar los distintos tratamientos. Para el caso de las muestras de bentonitas, la activación se realizó por medio de la reacción de este mineral de arcilla con un ácido mineral en solución tal como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La activación de las zeolitas se llevó a cabo con una solución de NH<sub>4</sub>Cl. En esta etapa se realizó un intercambio entre el ion de la unidad sodalita y el ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Se concluye que las bentonitas y zeolitas activadas en estudio pueden ser empleadas como sorbentes de metales pesados.

**Palabras clave:** Caracterización, activación, minerales, sorbentes.

### CHARACTERIZATION OF NOT ACTIVATED AND ACTIVATED MINERALS FOR THEIR POTENTIAL USE AS SORBENTS

#### ABSTRACT

Use of the adsorption process has rapidly grown in recent years, accompanied by the increased environmental and quality requirements on the products. New adsorbent materials with special properties and specific applications are synthesized permanently by physical or chemical modifications, such as minerals of volcanic origin, bentonites and zeolites. Activation of these minerals improve some of their properties for use as sorbents. In the industry, chemical, thermal and mechanical activation are the most used. The aim of this work is to chemically activate bentonite and zeolite samples for their potential use as heavy metal sorbents. The method used here consisted in an activation stage of the samples under study so as to obtain an increase of the surface area, which was determined after application of the various treatments. In the case of bentonite samples, the activation was performed through the reaction of this clay mineral with an acid in solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Activation of zeolites was carried out by using an NH<sub>4</sub>Cl solution. At this stage,

an exchange was made between the sodalite unit ion and the  $\text{NH}_4^+$  ion. It may be concluded that the bentonites and zeolites under study can be used as potential heavy metal sorbents.

**Keywords:** Characterization, activation, minerals, sorbents

## 1. INTRODUCCIÓN

Los elementos metálicos, debido a que están presentes en los ecosistemas acuáticos a muy baja concentración, son denominados elementos traza. Algunos son nutrientes esenciales para las plantas y los animales, micronutrientes como Mn, Mo, Cu, Co, Zn, Sc y V mientras que otros elementos como el Ni, Sn y Cr son esenciales únicamente para los animales, pero cuando estos elementos están presentes en sistemas ambientales a concentraciones superiores a ciertos niveles, debido a desequilibrios naturales o por introducción antropogénica, pueden ser tóxicos para los seres vivos [1]. Otro término en la clasificación de los metales, es el de los metales pesados, refiriéndose a aquellos metales que causan un impacto ambiental debido a su toxicidad y cuya propiedad principal es tener una densidad aproximadamente superior a  $6 \text{ g/cm}^3$  exceptuando al Ti ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) pero también considerado como metal pesado y el As, que, aunque es un no metal, presenta una alta densidad de  $5,7 \text{ g/cm}^3$ , por lo que se considera un metal pesado, además de otras propiedades de carácter ambiental [1–2]. Dentro de los principales sectores industriales, que son fuentes de contaminación de metales pesados se encuentran: la minería, industria del cemento, colorantes, curtiduría, galvanoplastia, producción de acero, material fotográfico, pinturas corrosivas, producción de energía, fabricación de textiles, conservación de la madera, anodizado de aluminio, refrigeración por agua entre otras. El impacto ambiental generado por estas sustancias tóxicas ha llevado a la comunidad científica a desarrollar diferentes métodos para el tratamiento de los efluentes industriales contaminados con estas sustancias, entre los cuales están: precipitación, oxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación.

La utilización del proceso de adsorción ha crecido rápidamente en los últimos años, acompañada por el aumento en los requerimientos ambientales y de calidad en los productos. Estos materiales se caracterizan por poseer una elevada superficie interna otorgada por una estructura porosa muy desarrollada. Esta porosidad tiene diferentes características de tamaño y forma, que varían de un adsorbente a otro [3]. Se puede decir que las propiedades más importantes de los adsorbentes son: capacidad, selectividad, regenerabilidad, cinética, compatibilidad y costo. Es muy difícil que un solo adsorbente reúna los mejores valores de todas estas propiedades.

Los minerales arcillosos desde el punto de vista mineralógico, engloban a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte (silicatos con estructura laminar), cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a  $2 \mu\text{m}$ ). Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación como sorbentes ya que pueden retener agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de sorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción superficial entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato). En forma natural la bentonita es una roca blanda, generalmente de color beige claro a oscuro, amarillo verdoso y excepcionalmente blanco cremoso o verdoso. Su textura al tacto puede

describirse como grasosa o untuosa. Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales se basan en ciertas propiedades físicoquímicas, como su alta superficie específica, su capacidad de intercambio catiónico, su capacidad de absorción, hidratación e hinchamiento y plasticidad. Éstas, a su vez, se pueden explicar por las características estructurales de la montmorillonita. El reducido tamaño de partícula le confiere una gran área superficial, dándole poder adsorbente, propiedad fundamental para sus aplicaciones. En cuanto a la hidratación e hinchamiento, las bentonitas sódicas tienen la capacidad de hincharse considerablemente en agua formando masas gelatinosas, normalmente hinchándose de 10 a 20 veces su volumen. La bentonita, en tanto mineral industrial, posee una gran gama de aplicaciones.

Por su parte, las zeolitas son un conjunto de minerales de tipo aluminosilicato hidratado que pueden contar con metales alcalinos y alcalinotérreos en algunos de los sitios de su estructura cristalina. El nombre de este grupo de minerales deriva del griego “zein” y “lithos” que significa piedra que hierve, dado que cuando estos minerales se calientan a altas temperaturas se hinchan y desprenden burbujas. Su origen puede derivarse de múltiples materiales, siendo algunos precursores los vidrios volcánicos, los minerales aluminosilicatados e incluso otras zeolitas. Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas [4]. Las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes, sin embargo, solo una cuarta parte corresponden a zeolitas naturales [5]. Las zeolitas se descubrieron en 1756 y para 1970, solamente en Londres, se habían registrado 200 patentes y publicado 750 artículos en revistas especializadas. En el periodo comprendido entre 1985 y 1988, estas cifras se elevaron a 700 patentes registradas y 2.000 artículos publicados, en ambos casos, el dato es por año [6]. Las aplicaciones de las zeolitas son reconocidas en casi todas las áreas del conocimiento. Por ejemplo, para mejorar la actividad de los detergentes, se emplearon, solamente en Estados Unidos, 325 millones de libras en el año de 1980. Las zeolitas están siendo empleadas actualmente en la separación de hidrocarburos a gran escala, con el fin de mejorar las propiedades de materiales de construcción [7]. Por lo tanto, las zeolitas que poseen relación molar Si/Al = 1 tienen la máxima capacidad de intercambio catiónico por la saturación de los cationes de compensación. Además, muestran gran afinidad por los metales de transición, como el plomo y otros metales perjudiciales y frecuentes en procesos mineros e industriales como el  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$   $Mn^{2+}$  [8].

Las modificaciones químicas de los minerales más usadas en la industria y con propósitos científicos son activación química y física. La activación ácida de las bentonitas consiste en la reacción de los minerales de arcilla con un ácido mineral en solución, principalmente HCl o  $H_2SO_4$ . Un tratamiento ácido permite eliminar impurezas y reemplazar los iones interlaminares por iones hidrógeno, mejorando sus propiedades adsorptivas y absorbentes. Por último, un tratamiento organofílico reemplaza los iones intercambiables por iones orgánicos, como compuestos de aminas cuaternarias. Las zeolitas naturales tienen pequeña área superficial, pero ésta se incrementa notablemente al ser sometida a tratamientos de diversa naturaleza: alcalinos, térmicos y, fundamentalmente ácidos [9]. La principal tarea es obtener mayor superficie específica activa, porosidad y acidez superficial. La capacidad de intercambio de la zeolita natural se puede aumentar tratándola por intercambio catiónico y la capacidad de intercambio de la zeolita modificada depende del catión que se use en el tratamiento. En la modificación por intercambio catiónico, los iones intercambiables de la zeolita natural se intercambian por un solo ión, por esta razón a estas zeolitas se les conoce como homoiónicas. La activación térmica consiste en someter al mineral a distintas temperaturas y tiempos de exposición. Las aplicaciones de estos minerales o de estas

mezclas mineralógicas en el campo ambiental resultan variadas, entre ellas la adsorción de metales pesados.

El objetivo de este trabajo fue la caracterización de minerales (bentonitas y zeolitas) activadas y no activadas; y su posible uso como adsorbente de metales pesados.

## **2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Se trabajó con dos muestras de bentonitas, identificadas como M1 la proveniente de la provincia de San Juan (Grupo Barreal) y como M2 la extraída de la provincia de Río Negro (Lago Pellegrini), ambas de origen Argentina. También se llevó a cabo el estudio de dos muestras de zeolitas de Argentina (M3, M4) y una zeolita de Cuba (M5), esta última de carácter comercial para uso como adsorbente. Las muestras se redujeron a una granulometría de -140 # (ASTM) en tamizadora vibratoria, marca Zonytest Standart EJR modelo LR 2006. A continuación, se detallan los ensayos realizados para las bentonitas y zeolitas.

### **2.1. Ensayos de caracterización de las bentonitas en estudio (M1 y M2)**

#### *2.1.1 Propiedades físicas*

- a. Determinación del hinchamiento: según norma IRAM 165311:2001, se expresa el hinchamiento como el volumen alcanzado por el contenido de una probeta, después de 24 horas de haber finalizado el agregado de bentonita seca, en mililitros. Se tomó 2 gramos de bentonita previamente tamizada a 200 mallas y secada en estufa (105 °C), luego se espolvorea suave y lentamente sobre 100 mililitros de agua en una probeta, evitando que el sólido toque las paredes y esperando que todo haya sedimentado antes de hacer otro agregado. Se dejó reposar 24 horas y por último se leyó el volumen de sólidos alcanzado.
- b. Humedad: se realizó en estufa a 105 °C hasta peso constante.
- c. Densidad: se prepararon suspensiones al 6%, agitado en un multimixer durante 20 minutos y luego se midieron sus densidades a través de balanza de lodos Marca Fann según normas API. La balanza de lodo es un dispositivo de medición preciso utilizado para determinar la densidad del fluido de perforación. Consiste en una copa donde se coloca las muestras a un volumen constante, la cual se conecta a un brazo de equilibrio que tiene cuatro escalas graduadas. Un jinete se mueve a lo largo del brazo de la balanza para indicar las lecturas de la escala
- d. Lectura de pH: se midieron en un microprocesador Fisher modelo Accumet 50.
- e. Peso Específico: según especificaciones API 13A Método del frasco Le Chatelier. Para ello se llenó un frasco de Le Chatelier con keroseno (líquido orgánico de baja volatilidad) hasta un punto entre 0 y 1 mililitros asegurándose de que quede seco en el interior por encima de este nivel, esta lectura fue el volumen inicial. Luego se agregó 60 gramos de bentonita, la cual ha sido previamente secada durante un mínimo de 2 horas a 105 °C, teniendo cuidado de no derramar el líquido ni untar las paredes por encima de este nivel, se determinó la lectura del volumen final después de haber colocado el frasco en un baño termostático a una temperatura aproximada de 10 °C por sobre temperatura ambiente. La diferencia entre el volumen final e inicial representa el volumen de líquido desplazado por el peso de la muestra usada.
- f. Área específica: se determinó tanto para las bentonitas no activadas y activadas. Las muestras fueron previamente desgasadas a temperatura constante de 250 °C durante 12 horas. La medición se realizó con el Equipo Quantasorb de Quantachrome Corp.

- g. CIC (Capacidad de intercambio Catiónico): se realizó mediante el método azul de metileno bajo los lineamientos del Manual de Laboratorios de Minerales Industriales (British Geological Survey- Mineralogy and Petrology Group-Technical Report WG/23/20-1993). El ensayo consistió en pesar 1,5 gramos de las muestras en estudio previamente secadas en estufa a 105 °C, se colocó en erlenmeyer con 50 mililitros de agua destilada se agitó durante 2 horas y se dejó reposar toda la noche. Se reguló pH con la adición de ácido sulfúrico, para luego ir realizando agregados de a 2 mililitros de azul de metileno hasta alcanzar el punto final.

### *2.1.2 Análisis químico*

La caracterización química de los elementos mayoritarios se realizó por vía húmeda a través de ataques ácidos. Las determinaciones de los elementos minoritarios se realizaron por la técnica ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo). Estos análisis se llevaron a cabo antes y después de activar las muestras en estudio.

### *2.1.3 Identificación de especies mineralógicas*

El estudio mineralógico llevado a cabo sobre las muestras en estudio, fue realizado mediante el empleo de un espectrómetro de infrarrojo Terraspec 4Hi-Res (AusSpec International-ASD Inc.), cuya finalidad fue la estimación cuantitativa de las distintas fases mineralógicas presentes en cada una de las muestras. Para ello, se utilizó un software TSG (The Spectral Geologist, versión 7.1.0.060. AusSpec International).

### *2.1.4 Activación química*

Se llevó a cabo por lixiviación de ácido: 5 g. de muestra con solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a concentraciones 5N y 7 N, a 80 °C, durante 2 horas, bajo agitación continua. Después del ataque ácido la suspensión se filtra y el precipitado se lava con agua destilada hasta pH neutro. Finalmente, cada muestra se seca primero al aire y después a 70 °C durante 3 horas. Los terrones de arcilla seca se trituran y se tamizan dejando el material a -149 µm (pasante malla ASTM #100).

Con el fin de comprobar el aumento de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla después de la activación acida se realizó la determinación de la CIC tanto para la arcilla no activada como para la arcilla activada mediante el método del azul de metileno. De la misma manera también la medición de las áreas específicas de las muestras en estudio. (Ver en apartado 2.1.1).

## **2.2. Ensayos de caracterización de las zeolitas en estudio. Muestras M3 y M4 (zeolitas argentinas) y M5 (zeolita cubana)**

### *2.2.1 Análisis químico*

Para la caracterización química de las zeolitas, se efectuó a los minerales el análisis clásico de disolución de rocas silíceas y ataque por fusión con carbonato de sodio; posteriormente solubilización de la sílice y la marcha clásica por gravimetría, con excepción del sodio y el potasio que se realizó por absorción atómica.

Las determinaciones de los elementos minoritarios se realizaron por la técnica ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo); se realizó la disolución total de la muestra y los líquidos se pasan por una llama de plasma entre 7.000 °K y 9.000 °K.

Estos análisis se llevaron a cabo antes y después de activar las muestras en estudio.

### 2.2.2 Capacidad de intercambio catiónico

La técnica consiste en pesar 1 gramo de muestra, agregar 30 ml. de solución (1M) de acetato de amonio y agitar 30 minutos. Centrifugar y pasar el líquido a un matraz de 100 ml. Repetir tres veces el procedimiento anterior. Enrazar el matraz con agua destilada y determinar en el líquido los iones Ca, Mg, Na, K. Luego se calcula la C.I.C con la siguiente ecuación:

$$CIC \left( \frac{meq}{100g} \right) = 100 \left( \frac{p_2}{A} \right) * 100 \quad (1)$$

$$p_2 = V * C / (10.000 * p_1) = C / 100 \quad (2)$$

Donde  $p_1$  es el peso de la muestra,  $p_2$  es el contenido de cationes intercambiables en porcentaje o también masa de cationes intercambiables (g. por cada 100 g de muestra), V es el volumen de solución: 100 ml, C es la concentración del catión en solución en ppm y A es la masa atómica del catión.

### 2.2.3 Activación química

Para la modificación química de zeolitas con  $NH_4Cl$ , las muestras de zeolitas fueron trituradas el 100 % a # -10 (ASTM) y luego clasificadas en clases cerradas con tamices, empleando en los ensayos la fracción  $-1700 \mu m +300 \mu m$ . En esta etapa se realiza un intercambio entre el ion de la unidad sodalita y el ion  $NH_4^+$  [10]. Este procedimiento consiste en colocar inicialmente la zeolita a reflujo en una solución de  $NH_4Cl$  al 0,5 M durante 0,5 horas con agitación mecánica (400 Rev/min). El  $NH_4Cl$  excedente se elimina por filtración. A continuación, se lava la zeolita en un recipiente con agua desionizada (0,5 litro por cada 20 gramos de zeolita) y agitación magnética durante 10 minutos. Finalmente se separa la zeolita del agua por filtrado en un embudo buchner colocado en un matraz kitazato al que se le hace un vacío primario. Con esto se obtiene el sistema: zeolita- $NH_4^+$ . A su vez, el ión  $NH_4^+$  se descompone en  $NH_3$  (gas) y  $H^+$ . El gas se evapora de forma natural, dando lugar al sistema zeolita- $H^+$ . Después de esta etapa decimos que tenemos una zeolita activada.

### 2.2.4 Identificación de fases cristalinas

Las fases cristalinas se identificaron mediante un equipo de Difracción de Rayos X, con generador PHILIPS tipo PW 1011/00. Tubo de cobre (SIEMENS), tipo FL Cu 4KE, con filtro de níquel, una tensión de 40 KV y corriente de 20 mA.

## 3. RESULTADO Y ANÁLISIS

### 3.1. Caracterización de bentonitas

#### 3.1.1 Propiedades físicas

Los resultados obtenidos de las muestras en estudio se detallan en Tabla 1.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos de la caracterización física de las muestras de bentonitas no activadas

Determinaciones Físicas	Bentonita M1	Bentonita M2
Hinchamiento (ml/2g)	20	40
Humedad (%)	7,90	8,90
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,04	1,05
pH	8,1	8,0
Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	2,36	2,34

A partir de los resultados de esta caracterización se puede observar que:

La muestra M1 proviene de un yacimiento de origen triásico, el cual presenta una variabilidad de características físico-químicas, produciendo bentonitas que apuntan a mercados tales como: enología, peletización, cerámica, cosmética y pinturas. Son también aptas para ser activadas (uso como adsorbentes). En cuanto a la bentonita M2, también pertenece a yacimientos de origen triásico, cumpliendo con especificaciones que abarcan a mercados tales como: fundición, lodos de perforación, siendo también aptas para ser activadas [11].

La muestra de bentonita M2 posee un alto hinchamiento en relación a la muestra M1. Una bentonita moderada produce 15-20 (ml/2g) de gel, una variedad buena alrededor de 25 (ml/2g) y una de grado excelente 30 (ml/2g) o más [12]. Ambas muestras tienen un porcentaje de humedad permitido menor al 10% en peso, cumpliendo con lo especificado a nivel industrial. La densidad debe mantenerse dentro de ciertos límites entre ciertos límites entre 1,10 -1,22 g/cm<sup>3</sup> [13].

El pH de la suspensión de una arcilla puede dar una indicación de la presencia de álcalis en la misma. En función de los yacimientos de los cuales provienen, con valores del pH mayores a 8 y menores a 9 [14]. Lo valores de peso específico obtenidos de las muestras estudiadas comparadas con los valores habituales para este tipo de arcillas son adecuados variando entre 2,2 a 2,8 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.1.2 Análisis químico

En la Tabla 2 se observan los resultados de la caracterización química de las muestras de bentonitas en estudio, y en la Tabla 3 se observan la composición química típica de los componentes mayoritarios de las bentonitas triásicas de las provincias de San Juan y Rio Negro (SEGEMAR).

**Tabla 2.** Resultados obtenidos de la caracterización química de las muestras de bentonitas no activadas.

Muestras en Estudio	*ppc	% peso								Relación Na <sub>2</sub> O/CaO
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
M1	8,2	59,6	17,5	6,58	1,5	1,0	2,1	1,6	1,28	1,41
M2	5,6	59,3	24	4,74	0,6	1,6	3,0	0,3	0,30	4,61

\*ppc= porcentaje de pérdida de peso por calcinación

**Tabla 3.** Composición química de bentonitas triásicas típicas (SEGEMAR).

Muestras en estudio		% (en peso)						Relación Na <sub>2</sub> O/CaO	
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O
SJ	Mín	51	14,6	5	0,2	0,3	1,0	0,2	1,04
	Máx	61	22,2	10,3	2,5	1,20	2,6	1,8	5,00
RN	Mín	51,4	22,20	4,0	0,6	3,0	2,0	0,3	1,29
	Máx	59,7	25,2	4,1	2,4	3,1	3,1	0,4	3,33

En función de analizar los resultados de las bentonitas en estudio se observa que el contenido de sodio es mayor en la muestra M2. Esto se condice con que, la capacidad de hinchamiento de las bentonitas depende de la naturaleza del catión intercambiable y de la carga laminar. Por lo tanto, la bentonita M2 posee un hinchamiento más elevado en comparación con la otra muestra, presentando además una relación Na<sub>2</sub>O/CaO mayor. Con respecto a la composición química de la muestra se puede observar que los valores se ajustan a la composición química de bentonitas típicas (SEGEMAR) detalladas en la Tabla 3. Siendo la principal característica química de estas bentonitas de San Juan, su bajo contenido de hierro [15].

A continuación, en la Tabla 4 se compara la composición química de las bentonitas M1 y M2 no activadas y activadas.

**Tabla 4.** Composición química de las Muestras de bentonitas M1 y M2 no activadas y activadas.

Muestras en Estudio	*ppc	% (peso)								Relación SiO <sub>2</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO)
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
M1	8,2	59,6	17,5	6,58	1,5	1,0	2,1	0,6	0,28	2,37
M15N	8,3	70,58	18,70	6,90	1,80	1,10	1,9	0,5	0,23	2,65
M1 7N	8,2	71,84	19,77	7,13	1,60	1,20	1,8	0,7	0,25	2,75
M2	5,6	59,3	24	4,74	0,60	1,60	3,0	0,3	0,30	1,95
M2 5N	5,8	63,40	25,2	4,95	0,90	1,70	2,04	0,19	0,20	1,99
M2 7N	5,7	65,85	26,2	5,06	1,20	1,88	2,70	0,23	0,18	1,99

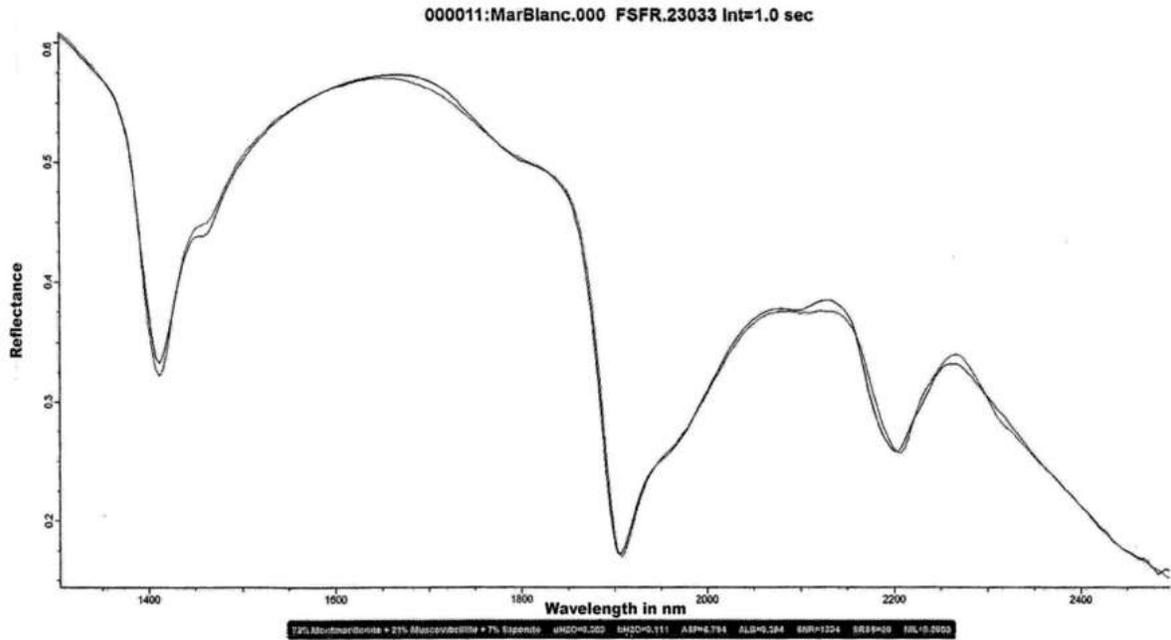
\*ppc: porcentaje de pérdida de peso por calcinación

M1 y M2: muestras no activadas; M1 5N; M1 7N; M2 5N; M2 7N: muestras activadas

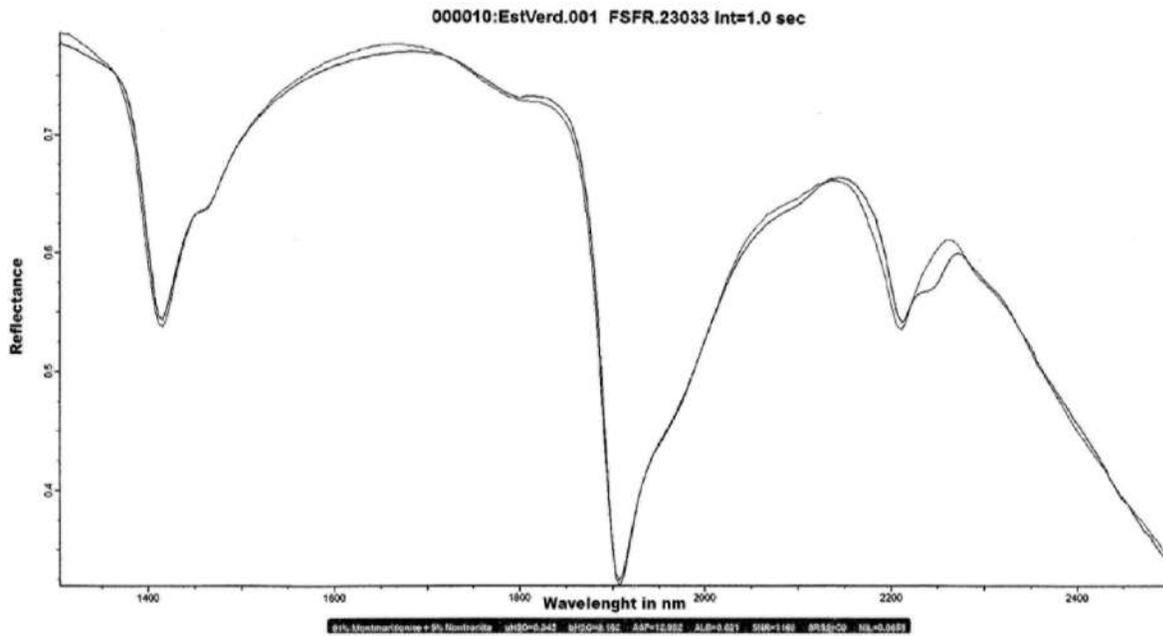
En los análisis se observa como el SiO<sub>2</sub> aumenta cuando las muestras son activadas con ácido sulfúrico. Eso corresponde a que los demás elementos son eliminados parcialmente de las capas octaédricas. También se puede ver como la relación entre el SiO<sub>2</sub> y los óxidos de Al, Fe y Mg aumentan en las muestras M1 y M2 al activar las muestras con el ácido, lo cual se condicen las muestras para uso como sorbentes.

### 3.1.3 Identificación de las especies mineralógicas

Los resultados de los espectros obtenidos en cada una de las muestras analizadas se detallan en las Figuras 1 y 2.



*Figura 1. Espectro de la muestra M1.*



*Figura 2. Espectro de la muestra M2.*

Los espectros anteriores tienen el aspecto característico de los correspondientes a los minerales arcillosos [16].

La Tabla 5 muestra las especies mineralógicas presentes de las muestras de bentonitas M1 y M2.

**Tabla 5.** Resultados de la caracterización mineralógica de las muestras de bentonitas no activadas

Composición mineralógica	Nombre	M1 (%)	M2 (%)
$(Ca,Na)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Montmorillonita	72	91
$KAl_2(OH,F)AlSi_3O_{10}$	Muscovita	21	--
$Ca_{0.25}(Mg,Fe)_3((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	Saponita	7	--
$Na_{0.3}Fe_2((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	Nontronita	--	9

(%) = porcentaje en peso

En la Tabla 5 se puede observar que la montmorillonita es el componente mayoritario para las dos muestras de bentonitas M1 y M2, siendo mayor en la muestra M2. La montmorillonita es el componente prioritario de una bentonita.

### 3.1.4 Activación ácida y capacidad de intercambio catiónico

A continuación, se detallan en la Tabla 6 los valores de área superficial de las muestras M1 y M2 no activadas y activadas respectivamente.

**Tabla 6.** Valores de área superficial y CIC de bentonitas no activadas y activadas con ácido sulfúrico a 5 Normal y 7 Normal.

Muestra N°	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)			CIC meq/100 g.		
	Act. 5 N	Act. 7 N	Sin Activar	Act. 5N	Act. 7N	Sin Activar
M1	359,47	125,42	106,49	101	78	70
M2	293,95	279,39	105,69	85	75	62

Se puede observar a partir de la Tabla 6 el incremento del área superficial como resultado del tratamiento ácido aplicado a diferentes concentraciones, siendo mayor el área expuesta al tratamiento 5 N con respecto al 7 N.

Según la British Geological Survey (BGS), considera valores de capacidad de intercambio catiónico de entre 42,5 a 110 meq/100 g en esmectitas. La determinación de la CIC de las arcillas no activadas y de las arcillas activadas permite establecer los cambios producidos al variar la concentración de ácido sulfúrico en la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas [16–17]. Como resultado se obtuvo valores mayores de CIC para la concentración 5 N del ácido empleado en ambas muestras de bentonita.

## 3.2. Caracterización de las muestras M3, M4 (zeolitas argentinas) y M5 (zeolita cubana)

### 3.2.1 Análisis químico

La composición química de una roca rica en clinoptilolita y mordenita se presenta en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Valores típicos de una roca rica en clinoptilolita y mordenita.

Muestras en Estudio	% Peso								Capacidad de intercambio catiónico (meq/g)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Otros	
Rica en Clinoptilolita	72,87	12,36	1,14	1,78	1,57	0,78	2,49	7,01	2,2
Rica en Mordenita	69,9	10,75	0,78	3,45	0,05	1,75	1,12	12,2	2,4

Los resultados de los análisis químicos de las muestras estudiadas de zeolitas argentinas (M3 y M4) y la muestra cubana (M5), se observan en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Composición química de las muestras M3, M4 y M5.

Composición química			
% Peso	M3	M4	M5
SiO <sub>2</sub>	64,3	63,21	66,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,43	12,45	12,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,18	0,81	2,08
CaO	3,24	2,36	3,19
MgO	0,81	0,69	0,77
Na <sub>2</sub> O	2,08	1,20	1,53
K <sub>2</sub> O	1,00	2,31	1,20
p.p.c*	15,1	15,51	11,02
Otros	1,86	1,46	1,42
Total	100	100	100
Si/Al	6,19	4,50	4,83

\*p.p.c: pérdidas de peso por calcinación

De la Tabla 8 se observa que la relación Si/Al en la muestra M3 es mayor que 5, con lo cual se concluye que es una zeolita tipo Clinoptilolita. Las muestras M4 y M5 tienen un valor de Si/Al menor a 5 por lo que las rocas zeolíticas del presente estudio se pueden considerar Heulanditas [17].

Las zeolitas se consideran de baja relación si el cociente Si/Al, se encuentra entre  $1 \leq \text{Si/Al} < 5$  y de alta relación Si/Al cuando es superior a 5 [18].

Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación Si/Al. Para el caso de las muestras en estudio se observa una baja relación de Si/Al, para las muestras M4 y M5 lo que conlleva a tener una mayor capacidad de intercambio iónico.

### 3.2.2 Capacidad de intercambio catiónico

En la Tabla 9, presentada a continuación se describen los valores de la capacidad de intercambio catiónico de las muestras de zeolitas en estudio.

**Tabla 9.** Valores de capacidades de intercambio catiónico de las muestras M3, M4 y M5.

Muestras	C.I.C (meq/100 g.)
M3	140
M4	120
M5	150

Los valores de C.I.C. de las muestras en estudio, se corresponden con los valores típicos de las zeolitas, estos se encuentran entre 100 y 300 meq/100g, dependiendo de la cantidad de  $Al^{3+}$  que reemplaza al  $Si^{4+}$  en la estructura [19–21].

Se observa que las muestras de zeolitas argentinas no difieren significativamente de los valores de C.I.C de la zeolita cubana comercial.

### 3.2.3 Activación de la zeolita

Los resultados del análisis químico de la zeolita no activada y una vez activada se presentan en la Tabla 10.

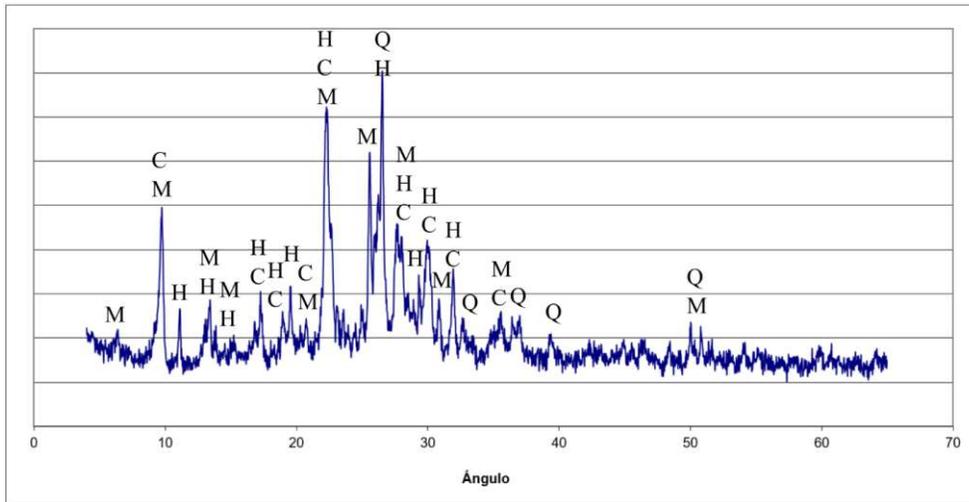
**Tabla 10.** Análisis químico de las muestras no activada y posterior a la pérdida de los cationes intercambiables Mg, K, Ca y Na en la activación.

Muestra	Na (%)	Mg (%)	Ca (%)	K (%)
M3	1,54	0,49	2,31	0,83
M4	0,89	0,41	1,68	1,91
M5	1,13	0,46	2,28	1,00
M3 activada	0,60	0,21	2,07	0,50
M4 activada	0,30	0,19	1,42	1,23
M5 activada	0,96	0,16	2,00	0,85

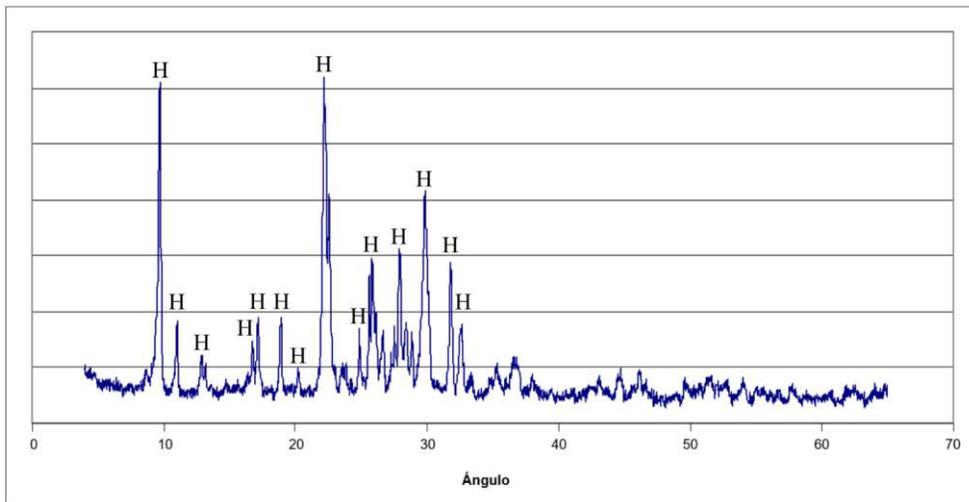
En la Tabla 10 se puede observar el desplazamiento de los iones intercambiables en las zeolitas activadas, por lo cual aumenta la capacidad de adsorción de metales [22].

### 3.2.4 Identificación de especies mineralógicas

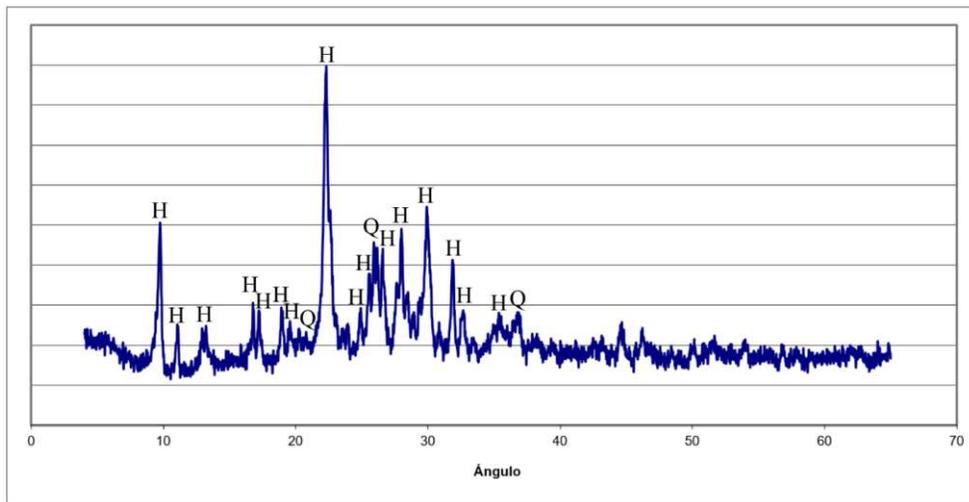
Los resultados de la identificación de las especies mineralógicas presentes en las muestras M3, M4 y M5 se presentan en las Figuras 3, 4 y 5.



**Figura 3.** Difractograma de la muestra M3 - zeolita amarilla argentina.



**Figura 4.** Difractograma de la muestra M4 - zeolita verde argentina.



**Figura 5.** Difractograma de la muestra M5 - zeolita cubana.

El análisis de los difractogramas proporciona patrones típicos bien definidos de zeolitas tipo clinoptilolita (C), heulandita (H), mordenita (M), seguida de cuarzo (Q) [23].

#### 4. CONCLUSIONES

Como resultado de la caracterización tanto física, química y mineralógica de las bentonitas en estudio, se puede concluir que los valores obtenidos corresponden a bentonitas típicas triásicas de la zona donde se extrajeron. Con respecto a la modificación química, se obtuvo por un lado un incremento en el área superficial de las bentonitas activadas en comparación a las bentonitas sin activar. Por el otro lado, un incremento similar de los valores de CIC para las bentonitas activadas, evidenciando de esta manera la eficacia que produjo la activación ácida de las muestras y su posible uso como absorbentes de metales pesados.

Las dos muestras de zeolitas argentinas muestran características típicas (análisis químico, capacidad de intercambio iónico, efecto de tamizado molecular) potencialmente aplicables, resultando la capacidad de intercambio iónico de las muestras argentinas (M3 y M4) similar respecto de la zeolita comercial cubana.

En las muestras de zeolitas activadas se observó el desplazamiento de los iones intercambiables, lo cual posibilita su uso como adsorbente de metales pesados; lo cual demuestra que dichas propiedades de las zeolitas pueden mejorar mediante el proceso de activación de las mismas.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Domenech, X; Peral, J. Química Ambiental de Sistemas Terrestres. Editorial Reverté. Barcelona, España. 239 pp, 2008.
- [2] Londoño Franco, L.; Londoño Muñoz, P. Risk of heavy metals in human and animal health. Vol. 14 No. 2 (145-153), 2016.
- [3] O'Connell, D; Birkinshaw, C; O'Dwyer, T. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. Bioresource Technology. 99, 6709 – 6724, 2008.
- [4] Georgiev, D., Bogdanov, B., Markovska, I, Hristov, Y. “A Study on the Synthesis and Structure of Zeolite Nax”. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48, 2, pp.168-173, 2013.
- [5] Costafreda, J. Mustelier EDITORIAL: Fundación Gómez-Pardo Madrid 2011 ISBN: 978-84-694-4481-8 N° Registro: 11/60734 Fecha: 09/06/2011.
- [6] Cordova, A.; Valenzuela, J.; Acosta, M., Solano, J.; MORENO, F. “Estudio sobre la incorporación y retención de plomo en zeolita natural” Universidad de Sonora, 04 de abril de 2014- pag. 16-22 ISSN: 2007-4530.
- [7] Barffuson Domínguez, F. Zeolita natural como componente en materiales de construcción. Tesis de posgrado. Maestría en Metalurgia Extractiva, Depto. de Ing. Quím. UNISON. 120 p. 2004.
- [8] Alvarado Ibarra, J.; Sotelo Lerma, M.; Meza Figueroa, D.; Maubert Franco, M. y Paz Moreno, F.A. “Evaluación de la Potencialidad de una Chabasita Natural Mexicana en la Remoción de Plomo en Agua”. Rev. Int. Contam. Ambient vol.29 N° 2, 2013.
- [9] Korkuna, O.; Leboda, R.; SKubiszewska Zieba, J.; Vrubleus'ka, T.; Gun'ko, V.M. and Ryczkowski, J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. Microporous and Mesoporous Materials, 87: 245- 254, 2006.
- [10] Román Zamorano, J.F.; Flores Acosta, M.; Arizpe Chávez, H.; Castellón Barraza, F.F.; Farías, M.H. y Ramirez Bon, R. “Structure and properties of lead and lead sulfide nanoparticles in natural zeolite”. Journal of Materials Science, volumen 44, ISSN: 0022-2461, pp. 4781- 4788, 2009.

- [11] Marconi, M. Bentonitas en Argentina. I jornada em minerales industriales. Intemin. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR. Fundacion Empremin, Argentina, 2, 123-157, 1998.
- [12] Laird, D. Influence of layer charge on swelling of smectites. Applied Clay Science. Elsevier, 34(2006), 74-87, 2006.
- [13] Hevia, R. *Bentonitas. Propiedades y usos industriales*. Informe Inédito. Proyecto INTI-SEGEMAR, Unión Europea, 13 págs, 2007.
- [14] Peña, J. Estudio para la Optimización del Uso de Fluidos de Perforación en el Campo de Petroproducción. Trabajo Inédito. Facultad de Ciencias de la Ingeniería Escuela de Tecnología en Petróleo Equinoccial, Quito, 156 págs.+10 págs. (anexos), 2007.
- [15] Arredondo, D. Resumen de lodos. Informe Inédito, Universidad Autónoma Gabriel Rene Moreno. AGRM, Ingeniería Petrolera, Bolivia, 41 págs, 2009.
- [16] Tuesta, E.; Vivas, M.; Sun, R.y Gutarra, A. Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. Rev. Soc. Quím. Perú, 71, N° 1, (26-36), 2005.
- [17] Cooper, T. Cation Exchange and Cation Exchange Capacity. <http://www.swac.umn.edu/classes/soil2125/doc/s12ch2.htm>. 2009.
- [18] Rosas, N. M.; Guerrero, V. H.; Cañar. F. Activación química de nanoarcillas y su aplicación en la remoción de metales pesados. IX Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE 2014. ISSN: 1390-4663.
- [19] Revista Electrónica Nova Scientia N° 11 Vol 6 (ISSN 2007-0705) pp 01-11, 2013.
- [20] Villaquirán Caicedo, M. A.; Gordillo Suárez, M.; Mejía De Gutiérrez; R.; Constanza Gallego, N. “Producción de Zeolitas de Baja Sílice a Partir de Caolín Colombiano”. Ingeniería Investigación y Tecnología, Vol 17, No 1, pp. 109-118, 2016.
- [21] Pérez Rosales, A.; Galvis Spínola, A.; Bugarín Montoya, Ruben.; Hernández Mendoza, T. Vázquez Peña, M. y Rodríguez González, A. “Cation exchange capacity: description of the silver thiourea method (AgTU+ n)”. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas Vol.8 Núm.1 01 de enero - 14 de febrero, p. 171-177, 2017.
- [22] Curi, A. Wilmer J. V.; Granda Hernani, M. y Wilson T. Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater. Universidad Federal de Ouro Preto. Departamento de Engenharia de Minas- Informação Tecnológica-Vol. 17 N°6, pág.: 111-118, 2006.
- [23] Moscoso, J. G.; Lewis, G. J.; Gisselquist, J. L.; Miller M. A. and Rohde, L. M. Crystalline aluminosilicate zeolitic composition: UZM-9. U.S patent 6,713,041 B1, 2004.