

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES LITOLÓGICOS OXÍDICOS DE CARGA VARIABLE, PARA ESTUDIOS DE ADSORCIÓN IÓNICA

Fernando Millán¹; José G. Prato²; Marlin García¹

¹Instituto Universitario Politécnico Santiago Mariño, IUPSM, ext. Mérida, Esc. Ing. Química, fcarlosmillan@gmail.com. ²Universidad Nacional Experimental del Táchira, Departamento de Ingeniería Ambiental, San Cristóbal, pratoj@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron materiales litológicos oxídicos de carga variable, provenientes del estado Mérida, (Lagunillas, Guáimaras y Vallecito) para la preparación de lechos adsorbentes. Son materiales franco arenosos de pH 7,66, 4,63 y 6,57 respectivamente. Las conductividades ($0,18, 0,07, 0,23 \text{ dS m}^{-1}$) muestran poca salinidad y la CIC ($13,40, 13,77$ y $6,76 \text{ cmol}(+) \text{kg}^{-1}$) similares a la caolinita. Los lechos preparados son sometidos a un tratamiento térmico hasta 750°C por dos horas. La DRX no muestra cambios significativos en la composición antes y después del calcinado. El material de Los guáimaras se compone básicamente de cuarzo y minerales de aluminio mientras que el de Lagunillas posee minerales de hierro ($AlFeHO_3Si$). Las cargas superficiales responsables de las adsorciones dependen del pH y sus PCNC se encuentran entre pH 7 y 7,5 Por debajo de estos pH puede haber adsorción de aniones mientras que por encima predomina la adsorción de cationes.

Palabras clave: Mineralogía de suelos, PCNC, Mérida, Lagunillas.

INTRODUCCIÓN

En el sur del estado Mérida, Venezuela, existen suelos, tipo ARIDISOLES, muy evolucionados y expuestos a clima árido, con contenidos importantes de óxidos anfóteros de hierro y aluminio, además de cuarzo y otros minerales. Estos suelos presentan serias limitaciones para el uso agrícola ya que los óxidos deshidratados por el sol se endurecen irreversiblemente, formando costas ferruginosas y limitando seriamente el crecimiento vegetal (Casanova, 2005). Sin embargo, estos óxidos presentan superficies aptas para adsorción de iones debido a la variabilidad de sus cargas que son pH dependientes. (Qafoku *et al*, 2004). Los grupos oxídicos pueden disociarse o ser protonados, dependiendo del pH del medio, modificando las cargas superficiales de las partículas y pudiendo generar tanto adsorción de cationes como de aniones. De esta manera, el valor de pH donde las densidades de carga negativa y positiva son iguales se le denomina *Punto de Carga Neta Cero*, PCNC (Sposito, 1981). Los objetivos del presente trabajo fueron: a) la caracterización fisicoquímica de estos materiales litológicos y b) la preparación de lechos adsorbentes para su aplicación en adsorción iónica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales litológicos estudiados consisten en muestras de suelos, tipo aridisoles, desarrollados “*in situ*” sobre rocas sedimentarias con diferentes grados de metamorfismo. Los mismos provienen de las zonas de Lagunillas, El Vallecito y Los Guáimaras al sur de la ciudad de Mérida, estado Mérida, Venezuela. Las muestras

fueron tomadas en un horizonte sobreyasente a la roca en descomposición (horizonte cámbico) con alto grado de oxidación del hierro

La textura se midió por dispersión con hexametáfosfato, (método Bouyucos), el pH se midió a la relación 1:1 suelo agua, la conductividad eléctrica se midió con un conductímetro marca Hanna modelo HC3010, la CIC se determinó por el método del acetato de amonio a pH 7 y la materia orgánica se determinó por el método de Wakley Black. (Gilabert de Brito y Nieves, 1990). La densidad aparente se midió en suelo perturbado. La composición se determinó por DRX (sobre polvo, Difractómetro Phillips X'Pert con radiación monocromática $K\alpha$ -Cu y base de datos programa X'Pert High Score Plus) y ATD ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y atmósfera de N_2). El hierro, aluminio y titanio se determinaron por EAA después de digestión ácida de la fracción menor de 2 mm. La determinación del PCNC se realizó por valoración potenciométrica en agua y KCl 1M descrita en la literatura por Adams Melitón (1995) y Marcano-Martínez *et al.* (1989). La preparación del lecho adsorbente, el tratamiento térmico y la metodología del experimento de columna han sido descritas en la literatura por Millán *et al.* (2009) y Fernández *et al.* (2005). La superficie específica y el volumen promedio de poro de los materiales calcinados se determinaron por adsorción de N_2 y la macroporosidad se midió por absorción de agua según procedimiento descrito por Foth (1990).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los valores de algunos parámetros fisicoquímicos importantes en la caracterización de los materiales estudiados. Las texturas van desde Franco arenoso (Lagunillas), Franco (Vallecito) y Areno francoso (Los Guáimaras), con capacidades de intercambio bajas y un muy bajo contenido de materia orgánica. La baja conductividad eléctrica indica que hay efectos despreciables de salinidad, además de indicar la insolubilidad de los materiales, que básicamente son cuarzo y óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio insolubles.

Tabla 1.- Caracterización de los Materiales sin Calcinar

Material	Color	d_{ap} (g/mL)	Textura (%)			C.I.C cmol (+) kg^{-1}	pH	Materia Orgánica (%)	C E dS m^{-1}	%Fe	%Al	%Ti
			A	L	a							
Lagunillas	Rojo	1,18	54	44	2	13,40	7,66	0,40	0,18	16,29	26,60	0,39
Vallecito	Amarillo	1,29	45	33	22	13,77	4,63	0,25	0,07	7,76	18,20	0,75
Guáimaras	Beige	1,28	74	24	2	6,76	6,57	0,35	0,23	8,39	21,96	0,39

A: arena, L: limo, a: arcilla

El análisis por DRX (Figura 1) muestra cuarzo como componente común en todos los materiales estudiados, además el material de Lagunillas es una mezcla de minerales de hierro (Clinocloro: $AlFeHO_3Si$) y aluminio (moscovita: $Al_{2,9}H_2KO_{12}Si_{31}$ y Albita $NaAlSi_3O_8$) lo cual es apoyado por el color del material. En el caso del material de Los Guáimaras el análisis muestra básicamente minerales de aluminio, lo que concuerda también con el color. Igualmente los difractogramas no muestran cambios significativos en la composición debido al tratamiento térmico, sin embargo, se observa la pérdida de una fase mineral llamada Tosudita, $Al_6H_{18}K_{0,8}O_{34}Si_8$, en el material de los Guáimaras.

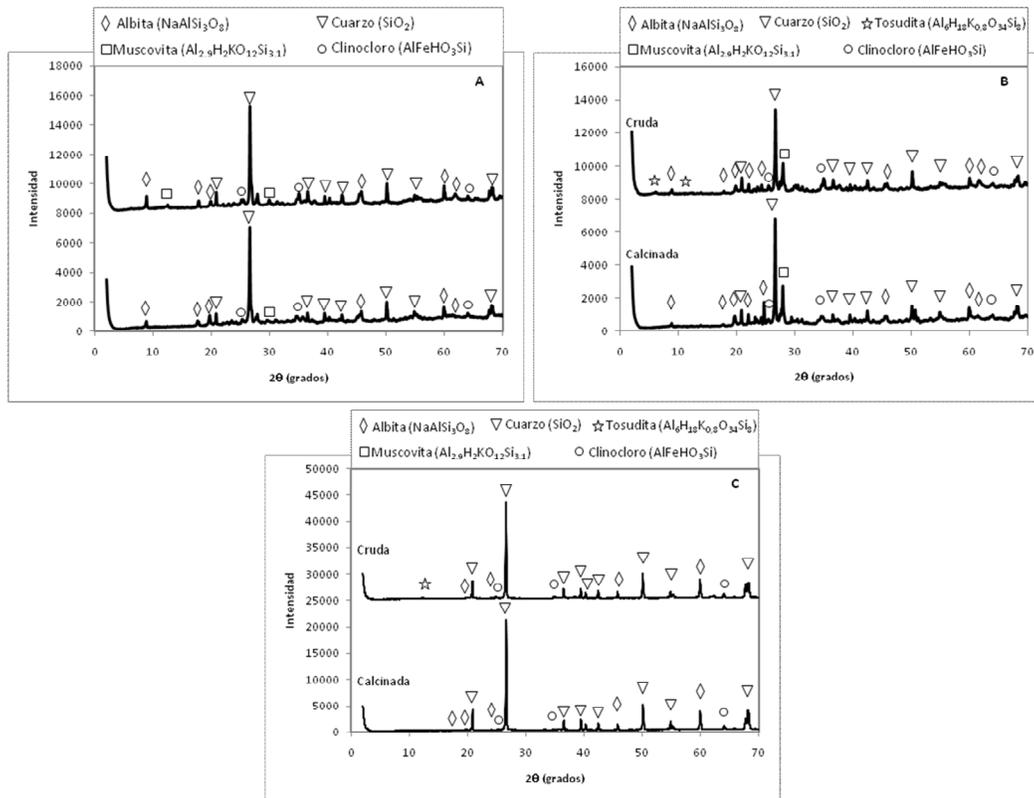


Figura 1.- Difractogramas de las muestras crudas y calcinadas. A: Lagunillas, B: Guáimaras, C: Vallecito.

El ATD, (Figura 2) muestra mejor el comportamiento de los materiales litológicos durante el calcinamiento. Los termogramas diferenciales muestran la presencia de gibbsita y goethita en cada una de los materiales litológicos en mayor o menor grado (pico endotérmico sobre los 300 grados correspondiente a la reacción de dehidroxilación de la gibbsita, Tan, 1996).

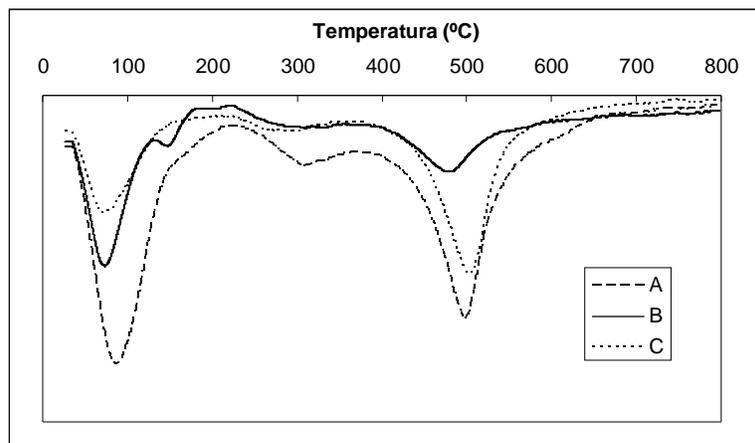


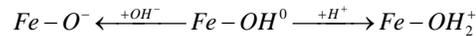
Figura 2.- Termogramas: A: Lagunillas, B: Guáimaras, C: Vallecito

Muestra igualmente la presencia de caolinita (pico endotérmico sobre los 500 grados correspondiente a la dehidroxilación de la caolinita, Tan, 1996), la cual no había sido identificada por la DRX debido al alto contenido de cuarzo. Esto sería confirmado, según Tan (1995), con un pico exotérmico a los 1000 °C correspondiente a la formación de la mulita (γ - *alúmina*). Sin embargo, la calcinación del lecho adsorbente se lleva sólo hasta 750 °C y la mulita no se forma. Al colapsar la estructura de la caolinita se ve afectada la capacidad de adsorción catiónica del lecho calcinado por la pérdida de esa fase. Los resultados del análisis de absorción de N_2 para los lechos calcinados (Tabla 2) muestran que las superficies específicas obtenidas son bajas y comparables a la de la caolinita, lo que limitará la capacidad de adsorción. En el caso del material de los Guáimaras, el calcinado reduce la superficie específica 2 veces en comparación con el material crudo, sin embargo, el volumen y ancho promedio de poro se incrementa, lo que puede favorecer la adsorción por dar mayor cabida a la solución dentro del mismo.

Tabla 2.- Resultados de adsorción de N_2 y macroporosidad de los lechos calcinados

Parámetro	Vallecito	Lagunillas	Guáimaras	Guáimaras crudo
Sup. Específica. ($m^2 g^{-1}$)	14,70	33,82	6,52	15,16
Vol. poro ($\mu L g^{-1}$)	91,6	140,06	71,63	58,01
Ancho poro (Å)	249,31	165,65	439,48	153,11
Diámetro poro (Å)	97,33	74,60	102,86	69,03
Macro porosidad (%)	17,63	18,30	23,09	-----

En la superficie del óxido calcinado, las cargas responsables de la adsorción iónica dependen del pH según McBride (1994):



y el PCNC indica que tipo de ion será preferencialmente adsorbido a un pH dado.

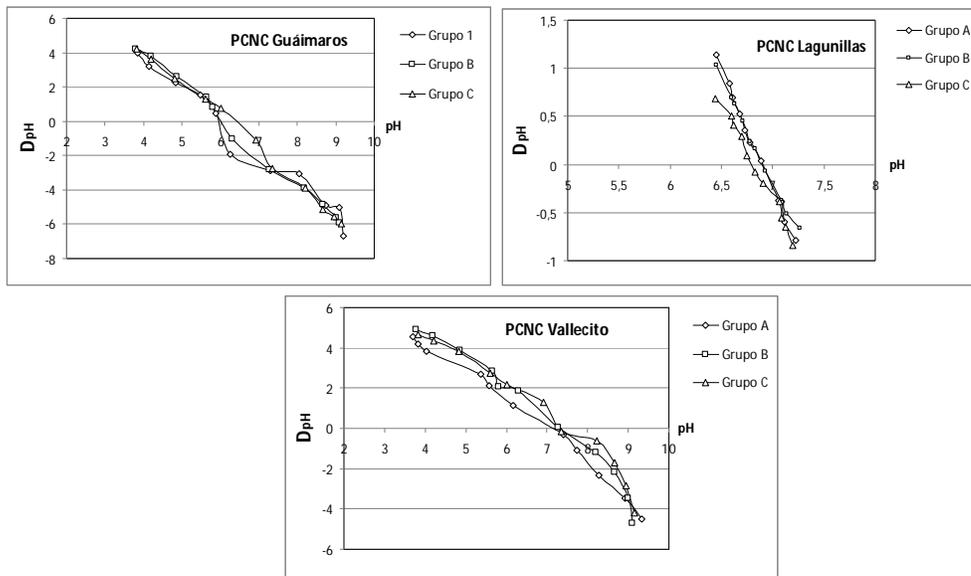


Figura 3.1 Punto de Carga Neto Cero (PCNC) de los materiales crudos.

Según el modelo anterior a pH menores que el $PCNC$ se adsorberán preferencialmente aniones, mientras que a pH mayores se adsorberán preferencialmente cationes. En la Figura 3 se muestran las curvas de valoración potenciométrica para la determinación del $PCNC$ de los materiales crudos. Los $PCNC$ obtenidos son similares y sus valores están entre 7 y 7,5. Los $PCNC$ para los óxidos de hierro, *goethita* y *hematita* están entre 7 y 8,5 mientras que para la *gibbsite* es de 5 como mínimo (Adams, 1995). Tomando en cuenta los valores de pH de los materiales, para el caso del material de Lagunillas, la capacidad de absorción catiónica debería ser similar, lo que ya ha sido confirmado en la literatura por Millán *et al.* (2009), mientras que para Los Guáimaras y El Vallecito debe predominar la adsorción de aniones, especialmente en este último. De acuerdo al modelo presentado anteriormente de los óxidos de cargas variables dependientes del pH , el lecho calcinado puede ser tratado con una solución de $NaOH$ para la formación de cargas negativas, reacción de deprotonación (Tabla 3, reacción 2)

Tabla 3.- Reacción de deprotonación

	mmol OH total	mmol OH salida	mmol OH reaccionante
Lagunillas	168,09	96,39	71,70
Guáimaras	172,07	104,56	67,51
Vallecito	162,22	95,37	66,85

Las cantidades de iones OH reaccionantes son bastante similares entre si. Debido a que la estequiometría de la reacción es 1:1 se puede decir que los milimoles de OH reaccionantes equivalen a los milimoles de carga negativa formadas sobre la superficie del óxido calcinado, incrementándose la capacidad de adsorción de cationes de manera significativa. Esto podría ser ventajoso en el caso de la aplicación de estos lechos calcinados al proceso de ablandamiento de aguas duras, retención de metales pesados en aguas residuales, en la preparación de catalizadores, entre otras aplicaciones.

CONCLUSIONES

Los suelos de los cuales provienen estos materiales litológicos tienen grandes limitaciones para su uso agrícola debido a problemas de aridez, sin embargo, tanto su bajo contenido de materia orgánica su alto contenido en óxidos de hierro y aluminio anfóteros de cargas variables, permite su uso en la preparación de lechos adsorbentes para iones. Son altamente resistentes al tratamiento térmico sin embargo la porosidad se ve afectada por este en mayor o menor grado. Debido a la dependencia “*carga – pH*”, la capacidad de adsorción de cationes se incrementa con un tratamiento alcalino debido a la formación de nuevos sitios activos debido a la reacción de deprotonación de los hidróxidos de hierro y aluminio presentes. Esta propiedad que presentan estos materiales litológicos les confiere una versatilidad para su aplicación en diversos campos como la aplicación de los lechos calcinados como enmiendas a suelo de baja capacidad de intercambio iónico, El lecho saturado con calcio puede aplicarse a suelos ácidos para incrementar la capacidad de neutralización ácida. Igualmente, estos lechos se pueden aplicar al tratamiento de aguas duras el tratamiento de aguas debido a la capacidad para la adsorción de iones calcio. Por último, estos lechos saturados con cobre podrían servir de base para la fabricación de catalizadores sólidos para la conversión de los NO_x en N_2 (método Dumas para la determinación de N Total).

Agradecimiento

Agradecemos al *IUPSM*, ext. Mérida por el apoyo institucional, a la *CEE* y la *UNET*, a través del Proyecto “Fortalecimiento de la capacidad de gestión ambiental e interactiva de la Universidad Nacional Experimental del Táchira” (Laboratorio de Ingeniería Ambiental), al Instituto de Tecnología Química (*UPV-CSIC*), Valencia-España. Al Ing. Francisco Lama por las recomendaciones acerca de la geología de las zonas muestreadas.

BIBLIOGRAFÍA.

- Casanova, E. Introducción a la ciencia del suelo. 2005. Ed CDCH, UCV, Caracas: (Óxidos de hierro: pag 53 – 54
- Qafoku N. P; van Ranst, E ; Noble, A. y Baest, G. . Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management. *Advances in Agronomy*. 2004; **84**. 170 – 172.
- G. Sposito. The Operational Definition of the Zero Point of Charge in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981; **45**: 292 – 297.
- J. Gilaber de Brito y L. Nieves, 1990. Manual de Métodos para Caracterizar Perfiles de Suelos, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas, INIA, Maracay, Venezuela
- Adams, M. Fundamentos de Química de Suelos. 1995; Ed CDCH, UCV, Caracas: 153.
- Marcano-Martínez, E y McBride, M. B. 1989. Comparison of the Titration and Ion Adsorption Methods for Surface Charge Measurement in Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1040 – 1045.
- Millán, F; Prato, J; López, Ma. A. y López, L. Estudio de la retención de iones calcio por materiales térmicamente modificados provenientes de suelos de la región de San Juan de Lagunillas, estado Mérida, Venezuela. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. 2009; **32**, (1): 48 – 54.
- Fernández, D.; Xavier,A; Portugal, I; Da Silva, F.A. y Silva, C.M.: “Dynamic and equilibrium adsorption experiments”. *J. Of Chem Educ.* 2005; **82** (6): 919 – 923.
- Foth, H. D. 1990. *Fundamentals of Soil Science*, 8th ed., John Wiley & Sons, New York, p 47 – 48
- Kim H. Tan, 1996. *Soil Sampling, Preparation and Analysis*. Marcel Dekker, Inc, New York, p 354 - 357
- Kim H. Tan, 1995. *Principles of Soil Chemistry*. 2nd ed. Marcel Dekker, Inc, New York, p 167
- McBride, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*, Ed. Oxford Univ. Oxford. 1994: 125.