

MARIO PEDINELLI

SUL POTERE DI SCAMBIO IONICO DI ALCUNE INCLUSIONI DELLE ROCCE EOCENICHE DEL MONTE BALDO

Lo scambio ionico, com'è noto, consiste nella proprietà presentata da talune sostanze naturali o artificiali, di scambiare o «permutare» certi componenti ionici del reticolo cristallino con altri componenti, per semplice contatto con opportune soluzioni acquose degli elettroliti che si vogliono permutare.

Più in particolare lo scambio cationico — per lo meno nel campo che ci interessa — consiste nella sostituibilità di componenti ionici alcalino-terrosi (comunemente calcio-magnesiaci) con componenti alcalini (generalmente sodici o potassici).

Simile proprietà scambiatrice è nota ed è stata sperimentalmente osservata da oltre un secolo fa, ad opera di J. T. WAY (¹), ma cominciò ad essere studiata scientificamente nel primo decennio del 1900 dopo che R. GANS (²) riconobbe le possibilità di utilizzarla tecnicamente, ad esempio per l'addolcimento delle acque calcaree.

Sugli scambiatori ionici esiste ormai una vastissima letteratura, soprattutto dacché, nel 1935, gli inglesi ADAMS e HOLMES (³) riconobbero in certi polimeri organici artificiali proprietà scambiatrici grandemente superiori a quelle delle sostanze naturali; da allora lo «scambio ionico» è divenuto una «operazione fondamentale» nella tecnologia chimica, che lo ha applicato nei più disparati processi. Sull'argomento esistono ampie rassegne informative (⁴).

La proprietà di «permutare» o «scambiare» ioni, pur rientrando formalmente nelle generiche reazioni di doppio scambio, presenta uno speciale aspetto per il fatto che essa avviene in sistemi eterogenei e preci-

samente tra una fase solida, cioè lo scambiatore di struttura per lo più granulare, ed una fase liquida, senza che la prima modifichi la propria struttura reticolare, e per l'altro motivo che si tratta di processi indefinitamente reversibili, regolati sostanzialmente dalla legge d'azione di massa. Appunto per tale reversibilità si parla anche di questi sistemi come di « bilance ioniche ».

Gli « scambiatori cationici » (o scambiatori di basi) storicamente più vecchi sono rappresentati da taluni minerali o rocce (tra cui prevalgono certe sabbie od argille) che poi la tecnica ha cercato di riprodurre artificialmente con notevole successo. Famose, tra gli scambiatori cationici naturali, sono le cosiddette « green sands » o sabbie verdi del New Jersey, di natura prevalentemente glauconitica, ma anche altri silico-alluminati naturali, argille, argille bentonitiche ecc. possiedono analoghe capacità di scambio ionico.

Scopo di questa nota è di studiare brevemente le proprietà di scambio cationico del materiale granuloso ricavabile da alcune formazioni rocciose di piccola entità che si ritrovano incluse nei tufi basaltici dell'Eocene, nella zona nord-orientale del Monte Baldo. Queste inclusioni si presentano prevalentemente come grosse amigdale di colore grigio verdastro scuro, di dimensioni variabili tra quelle d'una patata e quelle d'un grosso melone o anche più, a struttura spesso stratificata concentrica, facilmente enucleabili dalla matrice tufacea che le contiene (vedi fig. 1). La loro composizione chimica, come si vedrà più avanti, è assai prossima a quella delle glauconiti, ma, in considerazione della loro localizzazione ed origine, la loro natura è piuttosto da considerarsi celadonitica. Sono facilmente fratturabili sì da poter essere ridotte in granuli, come sabbie più o meno grossolane.

Per le già citate « green sands », che altrettanto diffusamente quanto impropriamente vengono chiamate soprattutto nel campo tecnico « zeoliti », viene data la formula generica cristallografica $K_{2,3} \cdot (Mg, Fe^{2+}, Ca)_{1,3} \cdot (Fe^{3+}, Al)_{3,6} \cdot (OH)_8 \cdot Si_{13,14}$, oppure secondo altri $(K, Ca, Na)_{<1} \cdot (Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg)_2 \cdot [(OH)_{2,3}, Al_{0,35}, Si_{3,65}O_{10}]$ in cui vari sono gli elementi vicarianti. Si tratta di fillosilicati complessi in cui l'alluminio si inserisce nel reticolo cristallino con lo stesso gruppo di coordinazione del silicio, rendendo di conseguenza necessaria la saturazione delle valenze negative, rimaste libere, da parte di ioni alcalini o alcalino-terrosi. Ciò spiega la possibilità reciproca di scambio per questi ultimi.

Si riporta qui appresso, nella tab. I la composizione chimica media dei granuli ricavabili per frantumazione delle amigdale celadonitiche (rige-

nerati in forma sodica, oppure in forma calcica) in raffronto con quella di una sabbia glauconitica del New Jersey (N. J.).

TAB. I - COMPOSIZIONE CHIMICA

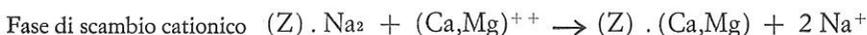
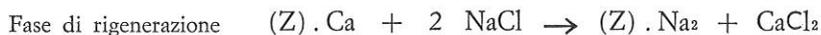
	Granuli celadonitici		Sabbia
	forma Na	forma Ca	del N. J.
SiO ₂ %	42,48	43,02	47,6
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	28,84	33,07	30,2
CaO	7,80	6,00	2,2
MgO	10,20	5,80	2,3
K ₂ O	0,02	tracce	—
Na ₂ O	tracce	2,30	8,9
Perdita alla calcinazione	10,56	9,70	9,9

La durezza delle inclusioni in studio, e dei granuli da esse ricavabili, intesa in senso mineralogico, non ha interesse per il chimico agli effetti delle caratteristiche di scambio: comunque è stata determinata approssimativamente a titolo indicativo, risultando assai prossima al grado 2,5 della scala di Mohs.

Maggior interesse riveste la friabilità del materiale, dato che come è già stato detto esso dev'essere in forma granulosa o sabbiosa per l'attuazione dello scambio ionico, e dato che le soluzioni acquose da «permutare» debbono necessariamente fluire attraverso strati più o meno profondi di materiale scambiatore ridotto in granuli. La conoscenza di tale friabilità, importante per gli usi tecnici dei materiali scambiatori, non si presta ad essere fisicamente dimensionata, e pertanto il suo accertamento non può essere che prettamente empirico. L'AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION ha cercato anni or sono di normalizzare i metodi per determinare la friabilità degli scambiatori ionici (5): le procedure adottate, pur esse ovviamente empiriche, sono valide se esattamente riprodotte con la stessa apparecchiatura. Sorvoliamo l'argomento, attinente esclusivamente la tecnologia.

La proprietà più importante da ricercare è il potere di scambio, definibile genericamente come la quantità di ioni che può essere scambiata da un quantitativo unitario di materiale scambiatore.

Posto che le reazioni d'equilibrio che s'instaurano sono le seguenti:



(ove il simbolo (Z) rappresenta convenzionalmente il macro-anione non diffusibile «zeolitico», glauconitico o celadonitico) i poteri di scambio si possono determinare secondo due metodi, uno statico, ed uno «in colonna».

Il primo consiste nel porre un quantità nota del materiale scambiatore, previamente rigenerato in forma sodica, entro una soluzione diluita contenente ioni Ca^{++} finché l'equilibrio sia raggiunto, determinando poi la diminuzione di ioni Ca^{++} nella soluzione, ossia la quantità permutata dal materiale scambiatore. Determinato in questo modo, il potere di scambio del materiale in istudio raggiunge gr 1,16 di CaO per 100 gr di materiale celadonitico granulato, ossia 0,414 milliequivalenti per gr di materiale.

Il metodo in colonna, assai usato perché ricalca le modalità di impiego tecnologico degli scambiatori, consiste nel riempire una colonnina di vetro col materiale opportunamente granulato (cioè a finezza compresa fra 0,3-0,8 mm di diametro, ossia assimilabile alle «sabbie medie» secondo i canoni di ATTEBERG) attraverso il quale vien fatta defluire per gravità dapprima la soluzione rigenerante (NaCl al 5% in acqua distillata) e poi, dopo lavaggio, la soluzione calcica da deindurire.

In questo secondo metodo i risultati dipendono da vari fattori operativi e cioè:

- a) dalle dimensioni dei granuli;
- b) dallo spessore dello strato filtrante;
- c) dal tempo di contatto col rigenerante;
- d) dalla quantità di NaCl usata per la rigenerazione.

Fissate le dimensioni dei granuli come sopra detto (una granulazione eccessivamente fine influirebbe negativamente sulla velocità di deflusso delle soluzioni attraverso la colonna) ⁽⁶⁾ ed assunto convenzionalmente uno spessore di strato di 1 m, la più importante variabile indipendente diviene il quantitativo di sale usato per la rigenerazione. Trattandosi come detto di una «bilancia ionica», più spinta è la trasformazione del minerale in forma sodica e maggiore diviene la capacità di permutare ioni calcio o magnesio: tale capacità naturalmente tende ad un massimo che è quello determinato col metodo statico. La tab. II riassume i poteri di scambio del materiale celadonitico col sistema in colonna, in funzione della quantità di sale impiegato per la rigenerazione.

TAB. II - POTERE DI SCAMBIO IN FUNZIONE DELLA QUANTITA' DI NaCl RIGENERANTE

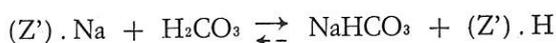
gr di CaO scambiato Gr di NaCl per	Potere di scambio gr di CaO scamb. da 100 gr
6,25	0,735
5,70	0,790
5,35	0,840
5,00	0,910

Strato filtrante di 1 m

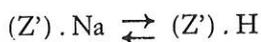
Agli effetti dell'impiego di un materiale scambiatore cationico, come quello in istudio, riveste notevole importanza l'accertamento della sua resistenza chimica, e precisamente:

- resistenza in campo acido;
- resistenza in campo alcalino
- resistenza alla solubilizzazione della silice contenuta.

Nel campo acido, come misero in evidenza BEHRMANN e GUSTAFSON (?) bisogna distinguere fra i pH compresi fra 6,9 e 4,3, e quelli ancora più acidi. Questi ultimi attaccano irreversibilmente il materiale, mentre gli altri (come quelli di acque carbonicate) agiscono reversibilmente spostando l'equilibrio nel senso di diminuire le reattività con i sali calcio-magnesiaci. Ciò si ritiene imputabile alla messa in libertà di acidi allumo-silicici, ad opera dell'acido carbonico, col quale essi restano in equilibrio:



In sostanza l'equilibrio globale, che in pratica è quello che interessa, si stabilirebbe tra la forma sodica dello scambiatore (attiva nei riguardi dei sali calcio-magnesiaci) e la forma idrionica (inattiva):



con spostamento dell'equilibrio verso destra per effetto di pH decrescenti.

Nel campo alcalino si ha invece graduale peptizzazione al crescere del pH con disgregazione irreversibile del materiale scambiatore.

Infine le acque povere di silice esercitano una certa solubilizzazione della silice contenuta nel materiale scambiatore celadonitico, e

ciò porta a lungo andare ad una lieve disgregazione della massa. Ciò si avverte meno sensibilmente negli scambiatori naturali rispetto a quelli artificiali.

La tabella che segue riassume due serie di prove effettuate sia in campo acido, sia in campo alcalino col sistema della colonna, attraverso cui veniva fatta defluire una soluzione a pH noto. Questo veniva raggiunto nel campo acido mediante soluzione di anidride carbonica in acqua, e nel campo alcalino per aggiunta di carbonato sodico. La tab. III conferma le conclusioni di BEHRMANN e GUSTAFSON: infatti dopo le prove acide tornando ad alimentare lo scambiatore con acqua a pH normale, si osservava che il potere di scambio risaliva pressoché ai valori originali, e precisamente al 98,9% del normale. In campo alcalino l'alcalinità ha influito notevolissimamente sulla friabilità, raddoppiandola, mentre ha agito pochissimo sul potere di scambio.

TAB. III - RESISTENZA CHIMICA IN CAMPO ACIDO (pH 6)

	Durata giorni	Potere di scambio relativo	Indice convvenz. friabilità
Determinazioni iniziali	—	100%	1,00
Trattamento con acqua a pH 6	3	90	1,06
» » » »	10	93	1,06
» » » »	15	92	1,06
» » » »	30	90	1,2

RESISTENZA CHIMICA IN CAMPO ALCALINO (pH 8,5)

Determinazioni iniziali	—	100%	1,00
Trattamento con acqua a pH 8,5	3	100	1,06
» » » »	10	100	1,51
» » » »	15	98	1,80
» » » »	30	97	2,30

L'attacco della silice, come già s'è accennato, è assai poco rilevante nei materiali scambiatori naturali. Per questo, volendo seguire la quantità di silice asportata dalle acque filtranti, si è fatto ricorso alle microdeterminazioni, eseguendole sull'effluente da una colonna filtrante riempita del granulato celadonitico. Ci si è serviti del procedimento

spettrofotometrico di URBACH (*) modificato da VISINTIN e GANDOLFO (**) che consente di determinare con esattezza quantità di silice comprese fra 10 e 800 gamma (1 gamma = gr 0,000001). La raccolta dell'effluente fu effettuata in recipienti di acciaio inossidabile e l'elaborazione in capsula di platino per evitare possibili solubilizzazioni della silice del vetro.

TAB. IV - SOLUBILIZZAZIONE DELLA SILICE

	Silice presente		Silice disciolta
	in entrata	nell'effluente	
Alimentazione con acqua contenente SiO ₂ 7,1 mg/lt	7,150	7,766	0,161
Alimentazione con acqua contenente SiO ₂ 20,1 mg/lt	20,105	20,545	0,440
Alimentazione con acqua contenente SiO ₂ 30 mg/lt	30,000	30,60	0,060

La tab. IV riassume i risultati, i quali confermano che la solubilizzazione della silice è una funzione approssimativamente inversa del tenore in silice delle acque di alimentazione, ma tale solubilizzazione in pratica non raggiunge limiti praticamente avvertibili.

I dati sopra esposti derivano da un'estesa serie di esperienze e pertanto possono essere riguardati come valori medi.

Un vivo ringraziamento è dovuto al M.d.l. Mario Randi per l'accurata sperimentazione.

Trento, Laboratori della Soc. Lavorazioni Organiche Inorganiche - S.L.O.I., agosto 1964.

RIASSUNTO - L'A. esamina talune proprietà, legate allo scambio ionico, di uno scambiatore naturale ottenibile granulando certe inclusioni amigdaloidi che si trovano nelle rocce eoceniche del Monte Baldo. In particolare vengono studiati il potere di scambio, la composizione chimica, la resistenza chimica in campo acido ed alcalino nonché la solubilizzazione della silice contenuta, ad opera delle acque effluenti attraverso lo scambiatore. Esso ha mineralogicamente una natura celadonitica.

ZUSAMMENFASSUNG - Der Verfasser untersucht einige Eigenschaften eines natürlichen Ionenaustauschers erhältlich von den gewissen celadonitischen Einschlüssen, welche sich in den aeocenischen Gesteines der Gebirges Monte Baldo (Italien) befinden. Im Einzelnen untersucht er die Austauschkapazität, die chemische Zusammensetzung, die chemische Beständigkeit im saure bzw. alkalisch Gebiet, und zuletzt die Löslichkeit des Siliciumdioxides, von dem Wasser, welches durch den Ionenaustauscher fließt, bewirken.

SUMMARY - The Author describes some properties, related to the ionic exchange, of a natural cationic exchanger made by grinding some celadonitic inclusions of eocenic rocks of Monte Baldo (Italy). Particularly he examines the exchange power, the chemical composition, the chemical resistance in acidic or basic solutions, and finally the solubilisation of silica made by water flowing through the exchanger.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. T. WAY, *J. Roy. Agr. Soc.*, (London), 25, 313 (1850).
- (2) R. GANS, *Jahrbuch kgl. preuss. geol. Landesanstalt und Bergakademie*, 26, 179 (1905).
- (3) B. A. ADAMS e E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 1 T (1935).
- (4) M. PEDINELLI e F. BOVELACCI, *La Chim. e l'Industria*, 32, 281 e 341 (1950).
- (5) D. E. DAVIS e Collab., *J. Amer. Water Works Assoc.*, 41, 451 (1949).
- (6) R. KUNIN, *Anal. Chem.*, 21, 95 (1949).
- (7) A. S. BEHRMANN e H. GUSTAFSON, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1279 (1936).
- (8) C. URBACH, *Mikrochemie*, 14 189 (1933).
- (9) B. VISINTIN e N. GANDOLFO, *Annali di Chim. Applic.*, 31, 509 (1941).

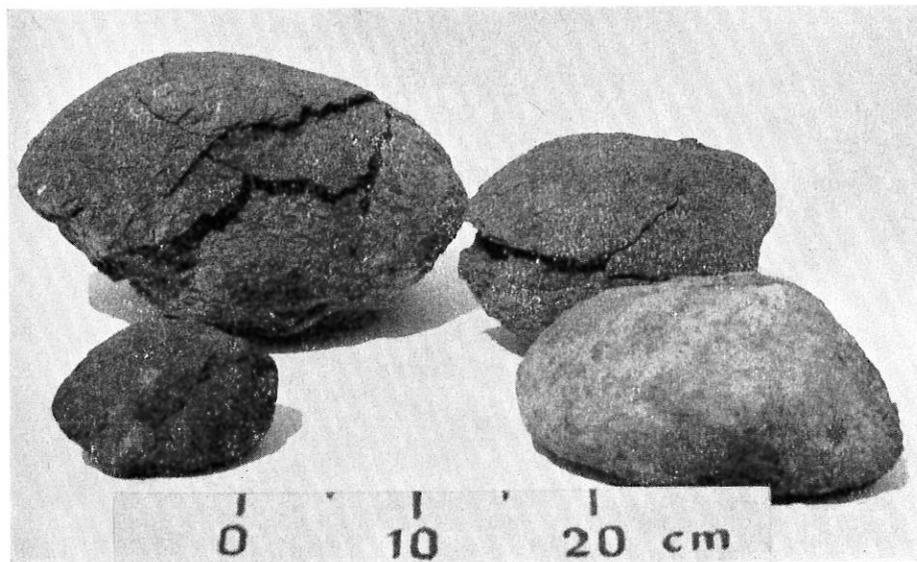


FIG. 1 - Alcune inclusioni a forma amigdaloidi, di natura celadonitica, dei tufi eocenici del Monte Baldo. Si noti la struttura stratificata, a gusci concentrici.

