

Factores que Influyen en la Efectividad de los Tratamientos Ácidos de Sepiolitas Asistidos con Microondas

/ FRANCISCO FRANCO (1), MANUEL POZO (2), JUAN ANTONIO CECILIA (1), MONICA BENITEZ-GUERRERO (1), EDUARDO POZO (2), JOSE ANTONIO MARTÍN-RUBÍ (3)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n 29071, Málaga (España)

(2) Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049 Madrid (España)

(3) Instituto Geológico y Minero de España. La Calera, 1. 28760 Tres Cantos. Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

La sepiolita es un mineral de la arcilla cuya estructura es similar a la de los filosilicatos trioctaédricos tipo 2:1. Sin embargo, la continuidad de las capas se pierde por la inversión periódica de los tetraedros a lo largo del eje *b*. Esta inversión genera unos canales microporosos de dimensiones 3.6x10.6 Å paralelos al eje *a* y que son los responsables del hábito fibroso que presenta este mineral de la arcilla. Los canales microporosos suelen estar ocupados por moléculas de agua coordinadas con iones Mg²⁺ situados en los bordes y con agua zeolítica que forman enlaces de hidrógeno con los oxígenos de los tetraedros o con otras moléculas de agua (Brauner y Preisinger, 1956). La presencia de estos canales en la estructura de la sepiolita permite la absorción de metales como Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ and Pb²⁺ dando lugar a importantes aplicaciones ambientales.

Con el objetivo de mejorar las capacidades de ad/absorción de las sepiolitas se han utilizado tradicionalmente métodos de activación como los tratamientos ácidos y tratamientos térmicos (Jiménez López et al., 1978). Estos tratamientos modifican considerablemente los canales microporosos, incrementan el número de centros ácidos, bien por la disgregación de las partículas, bien por la eliminación de impurezas mineralógicas y, además, se consigue la eliminación de los cationes metálicos adsorbidos por el intercambio con los protones de la disolución ácida (Myriam et al., 1998). Vicente Rodríguez et al. (1998) encontraron que durante los tratamientos ácidos se produce un

aumento paralelo de superficie específica y de centros ácidos, alcanzándose los mayores incrementos de superficie específica (de 293 a 492 m²/g) tras 24 h de tratamiento usando una disolución de HCl al 25% o tras 48 h (de 293 a 549 m²/g) si se utiliza una disolución de HCl al 1,25%.

Las técnicas de calentamiento basadas en los microondas se utilizan actualmente en muchos procesos químicos y ofrecen importantes ventajas frente a los métodos convencionales como una mayor velocidad de calentamiento y un calentamiento más homogéneo. Por esta razón, en este trabajo se evalúa la influencia de la utilización de la radiación de microondas en el tiempo de reacción necesario para activar los materiales, usando, asimismo, sepiolitas con diferentes características cristaloquímicas para estudiar la influencia de la cristalinidad, la composición química y la presencia de impurezas mineralógicas en la efectividad del proceso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar el estudio se han utilizado tres sepiolitas con diferencias en composición, orden estructural y contenidos mineralógicos que hemos denominado S1 (Vicálvaro), S2 (Barajas) y S3 (Batallones), todas ellas de depósitos de la Cuenca de Madrid (España). Se trataron en vasos abiertos de Pyrex, 5 g de cada sepiolita bien con 50 ml de una disolución 0.2 N de HCl, o bien con el mismo volumen de una disolución 0.2 N de HNO₃ durante 2, 4, 8 y 16 min. bajo radiación de microondas a una potencia de 800 W. Tras los tratamientos ácidos asistidos con

microondas, las muestras fueron centrifugadas y lavadas con agua desionizada hasta la completa eliminación de los iones NO₃⁻ o Cl⁻, y, finalmente, se secaron al aire.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio mediante difracción de rayos X (XRD) (Fig. 1a) permitió determinar que la muestra S1 estaba compuesta casi exclusivamente por sepiolita, mientras que la muestra S3 presentaba una cantidad mínima de calcita. Por el contrario, la muestra S2 contiene, además de sepiolita, menores cantidades de cuarzo, ópalo CT y feldespatos. Asimismo, un detallado estudio del perfil de difracción permite deducir que la muestra S1 es la que presenta una mayor cristalinidad, mientras que la muestra S2 es la muestra que presenta una mayor proporción de desorden estructural (Pozo et al., 2014).

Tras los tratamientos ácidos asistidos con microondas se puede comprobar que la reflexión 110 de las sepiolitas va decreciendo progresivamente en intensidad, siendo este descenso más acusado en la muestra S2. De hecho, tras 16 min de tratamiento, con HCl o HNO₃, la reflexión 110 de esta muestra ha desaparecido completamente. Por el contrario, la intensidad de la reflexión 110 de la muestra S3 es la que menos modificaciones sufre a lo largo de estos tipos de tratamiento. Además de las modificaciones anteriormente descritas, las reflexiones situadas entre 18 y 30 °2θ disminuyen en intensidad y son sustituidas por una banda ancha centrada a 24°2θ (Fig. 1b).

palabras clave: Sepiolita, Tratamiento ácido, microondas

key words: Sepiolite, acid treatment, microwave

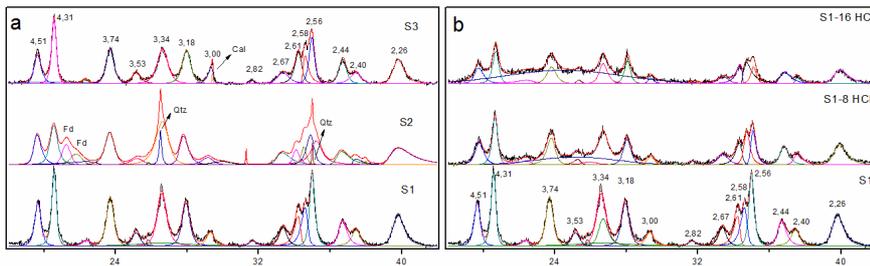


fig. 1. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de partida (a) y las obtenidas a partir de la muestra S1 tras 8 y 16 minutos de tratamiento con HCl (b). Fd: feldspatos, Qtz: cuarzo, Cal: calcita

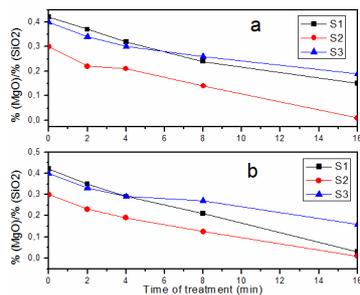


fig 2. Evolución del contenido en Mg²⁺ en relación al de Si⁴⁺ a lo largo de los tratamientos con HCl (a) y HNO₃ (b).

La composición química de las sepiolitas de partida y de los materiales obtenidos se analizó mediante fluorescencia de rayos X. A partir de estos datos no se pudo calcular la composición química de las sepiolitas naturales dada la influencia de la presencia de otras fases mineralógicas en algunas muestras. No obstante, estos análisis evidenciaron que la muestra S3 tiene un mayor contenido en Al³⁺ en la capa octaédrica en comparación con la muestra S1. Además, se pudo comprobar que los tratamientos ácidos asistidos con microondas producen una disolución selectiva de los iones Mg²⁺, mientras que las cantidades de Al³⁺ y K⁺ se mantienen constantes, al menos, en relación con la cantidad de Si⁴⁺ remanente en el sólido. La disolución de los iones de Mg²⁺ es más pronunciada en la muestra S2 (Fig. 2). En dicha muestra este elemento desaparece completamente tras 16 min. con los diferentes tratamientos ensayados. Por otro lado, la muestra S3 es más resistente que la muestra S1 ante estos procesos de disolución. Esto sugiere que el mayor contenido de Al³⁺ en posiciones octaédricas influye negativamente en la liberación del Mg²⁺ adyacente.

Las imágenes de SEM de las muestras de partida mostraron que las partículas tienen su característica morfología fibrosa. En estas muestras la longitud de las fibras varía entre 1 y 15 µm. Sin

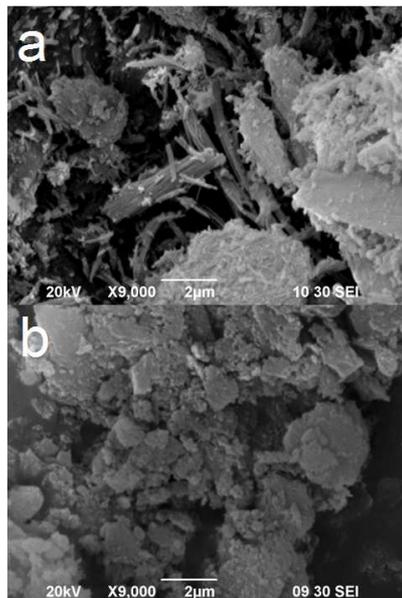


fig 3. Imágenes de SEM de las muestras S1 y S2 tratadas con HNO₃ tras 16 min.

embargo, existen notables diferencias entre los tamaños que predominan en cada muestra. Así por ejemplo, en la muestra S1 predominan las fibras de tamaño superior a 6 µm que se agrupan en bloques compactos con tamaños superiores a 20 µm. Por el contrario, en la muestra S3 predominan las fibras cuya longitud es inferior a 2 µm. Por otro lado, la muestra S2 presenta una gran homogeneidad de tamaños de partícula. En este último caso, las fibras tienen un tamaño cercano a 4 µm. En las muestras S2 y S3 son más escasos los agregados en bloque observados en la muestra S1. Los tratamientos ácidos asistidos con microondas producen en primer lugar la disgregación de los agregados en bloque, seguido por una fuerte reducción de la longitud de las fibras individuales, y en los tratamientos más largos (16 min.) las fibras acaban perdiendo su morfología fibrosa adquiriendo geometrías muy irregulares, siendo las partículas más pequeñas (<0.2 µm) casi globulares. (Fig. 3b). En aquellos casos en los que la sepiolita muestra una mayor resistencia a los

tratamientos ácidos coexisten partículas fibrosas con las anteriormente descritas.

Estos tratamientos ácidos asistidos con microondas tienen una influencia notable en la superficie específica. Cabe resaltar que la utilización de los microondas para el calentamiento durante el tratamiento ácido mejora sensiblemente los tiempos de reacción en comparación con los tradicionales métodos de calentamiento. En los métodos tradicionales, son necesarias de 24 a 48 h de tratamiento para alcanzar superficies específicas del orden de 400-500 m²/g (Vicente Rodríguez et al., 1998). Cuando se utilizan los microondas para hacer las activaciones ácidas estos valores de superficies se alcanzan tras 16 min.

CONCLUSIONES

El presente estudio ha permitido comprobar que la utilización de microondas reduce drásticamente el tiempo de activación, lo que supone una gran ventaja en los procesos industriales. Asimismo, se ha podido comprobar que la efectividad del tratamiento depende de factores extrínsecos a la sepiolita como el tipo de ácido utilizado, pero también de su composición y cristalinidad. Se ha comprobado que las muestras con peor cristalinidad y aquellas con menores cantidades de Al³⁺ en la capa octaédrica presentan mayores reactividades frente a aquellas más cristalinas y con una mayor proporción de sustituciones isomórficas de Mg²⁺ por Al³⁺ en la capa octaédrica.

REFERENCIAS

- Brauner, K. & Preisinger, A. (1956): *Struktur und Entstehung des Sepioliths: Tschernaks Mgner. u. Petrogr. Mittlgn.*, **Bd. 6**, 120-140.
- Myriam M., Suarez M., Martin-Pozas J.M. (1998): *Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment Clays Clay Miner.* **46**, 225-231.
- Vicente Rodríguez, MA., López González, J., Bañares Muñoz, M.A. (1994): *Acid activation of a Spanish sepiolite: Physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. Clay Miner.* **29**, 361-367.
- Pozo, M., Calvo, J.P., Pozo E., Moreno, A. (2014): *Genetic constraints on crystallinity, thermal behaviour and surface area of sepiolite from the Cerro de los Batallones deposit (Madrid Basin, Spain) Appl. Clay Sci.*, **91-92**, 30-45.