

CARACTERIZACION DE BENTONITAS PARA SU APLICACIÓN COMO DESECANTES

N. P. Castrillo^{ab}, A. Mercado^{bc} y C. Volzone^d

^a INIQUI-CONICET (Universidad Nacional de Salta, Argentina)

^b CIUNSa (Universidad Nacional de Salta, Argentina)

^c Fac. de Cs. Exactas (Universidad Nacional de Salta, Argentina).

^d CETMIC (CCT- La Plata-CONICET, CICIPBA, Argentina)

pao_2476@hotmail.com

Resumen

El objetivo del presente trabajo es caracterizar dos bentonitas denominadas BQ y BR provenientes de yacimientos ubicados en las provincias de Neuquén y Río Negro, respectivamente, con el fin de correlacionar propiedades fisicoquímicas con su comportamiento como adsorbente cuando son sometidos a procesos de adsorción de humedad del medio ambiente y sistemas cerrados.

La caracterización se realizó en muestras naturales y purificadas (< 2 µm) a través de análisis químicos, difracción de rayos X (DRX), FTIR.

Los ensayos de DRX se realizaron sobre muestra total y orientadas, secadas al aire, glicoladas y calcinadas. Para los estudios de FTIR se prepararon pastillas con muestra dispersada en KBr. El poder desecante de las bentonitas naturales y purificadas, se determinó a 25°C, en ambientes cerrados de 75 y 84% de HR y fueron expresados como porcentaje de Adsorción (% Adsorción).

Los resultados indicaron una estrecha relación entre el poder desecante y el grado de pureza de las arcillas.

Introducción

El control de la humedad en los ambientes internos es importante para el confort humano y la calidad del aire. Uno de los métodos utilizados en industrias para controlar la humedad es el uso de desecantes. Entre los desecantes más comunes se encuentran ciertos tipos de arcillas modificadas, gel de sílice y tamices moleculares. En particular, la bentonita, arcilla rica en esmectita, posee capacidad para retener agua (1). En el presente trabajo se estudiaron los procesos de adsorción de agua en bentonitas a valores HR contempladas dentro de los requerimientos industriales.

Las esmectitas son alúmino-silicatos con estructura laminar bidimensional y carga estructural negativa producida por sustitución isomórfica, la cual es neutralizada por cationes. Desde el punto de vista estructural, están compuestas por láminas, formadas por el apilamiento articulado de dos capas tetraédricas separadas por una octaédrica, denominada lámina tipo 2:1 (2). Las capas octaédricas y tetraédricas están constituidas por planos de átomos asociados, normalmente aniones de oxígeno, hidróxidos y/o flúor. La estabilidad del conjunto está asegurada por las cargas positivas de los iones localizados en las cavidades formadas. Los cationes en la lámina tetraédrica son normalmente Si⁴⁺ y los de la lámina octaédrica son normalmente Al³⁺. Estos cationes pueden ser sustituidos isomórficamente por otros con la única condición impuesta de que la relación de los radios iónicos sea la adecuada. Así un catión Si⁴⁺ puede ser reemplazado por un Al³⁺ y un Al³⁺ por Mg²⁺ o K⁺, por ejemplo. Estas sustituciones generan en las láminas un exceso de carga negativa la cual es compensada por cationes que se localizan en el espacio interlaminar y que generalmente son Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ (3, 4). Estos cationes pueden

ser hidratados dando lugar a la separación entre las láminas y posterior hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. Cuando el catión interlamina es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento. Otro aspecto muy importante en el uso de este tipo de arcilla es que su producción como desecante (5, 6, 7) tendría menos impacto sobre el medio ambiente ya que no requiere de químicos perjudiciales y es más económica desde el punto de vista energético.

Materiales y métodos

Las arcillas estudiadas corresponden a dos tipos de bentonitas argentinas, denominadas BQ y BR distribuidas por la firma Minarmco. La fracción arcillosa purificada (< 2 µm) se obtuvo por sedimentación, de acuerdo a la ley de Stokes (8). Los análisis por DRX se realizaron en un equipo Philips PW3710, 3kW, con radiación Cu-Kα, 45 kV, 20 mA, y rango de barrido 2θ comprendido entre 3 a 70°. Se obtuvieron difractogramas de muestras semiorientadas y secadas al aire, glicoladas y calcinadas a 550 °C. Para la identificación mineralógica se utilizó la base de datos Powder Diffraction File.

Los estudios de FTIR se realizaron en un Spectrum GX Perkin Elmer, entre 4500-450 cm⁻¹. Las muestras previamente secadas a 70 °C durante 16 hs, se prepararon en pastillas soportadas en KBr, compactada a una presión de 4 Tn/cm².

Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizaron en un equipo Netsch, STA 409. Las experiencias se realizaron con 20 mg de muestra, la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min en atmósfera de aire dinámico.

El análisis químico de las muestras se realizó utilizando un espectrómetro Rigaku RIX-2000, dispersivo en longitud de onda equipado con un tubo de Rh, detector de centelleo SC y cristales monocromador LiF.

Los estudios de adsorción de humedad se ensayaron por duplicado durante 240 hs, en ambientes cerrados (desecadores de vidrio) a 25°C y humedad relativa (HR) del 75 y 84%. Los valores de HR deseados, se obtuvieron con soluciones salinas saturadas (NaCl HR 75%, KCl HR 84%). Las muestras fueron secadas previamente a 70 °C durante 24 hs. El ensayo consistió en colocar 0.5 g de muestra en el desecador de HR apropiado. El porcentaje de adsorción de agua se determinó mediante pesadas periódicas hasta la obtención de masa constante (9, 10). El cálculo del porcentaje de adsorción en función del tiempo se determinó a partir de la ecuación (1)

$$\% \text{ adsorción} = (m_t - m_s) / m_s \quad (1)$$

donde m_t representa el peso de la muestra húmeda (g) en el momento t y m_s representa el peso de la muestra seca (g).

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

La Fig. 1 presenta los difractogramas de muestra total de cada una de ellas antes y después de ser purificadas. Se observan las reflexiones características del mineral arcilloso esmectita, que de acuerdo al difractograma observado el material es poco cristalino. Entre las fases asociadas a la esmectita se encuentran cuarzo (26,65 °2θ) y yeso (7,04 °2θ) como impurezas. Puede observarse que si bien la muestra BR presenta un mayor grado de pureza que la BQ, el tratamiento de purificación ha enriquecido el contenido arcilloso en ambas muestras (11).

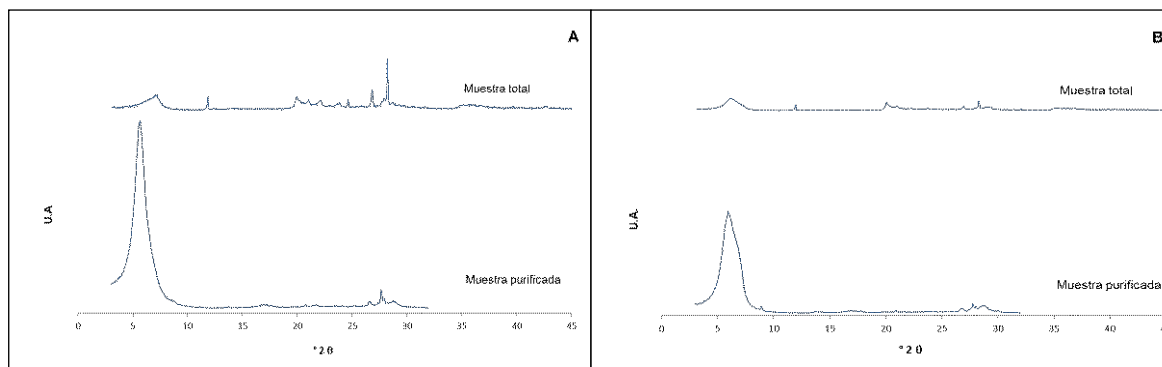
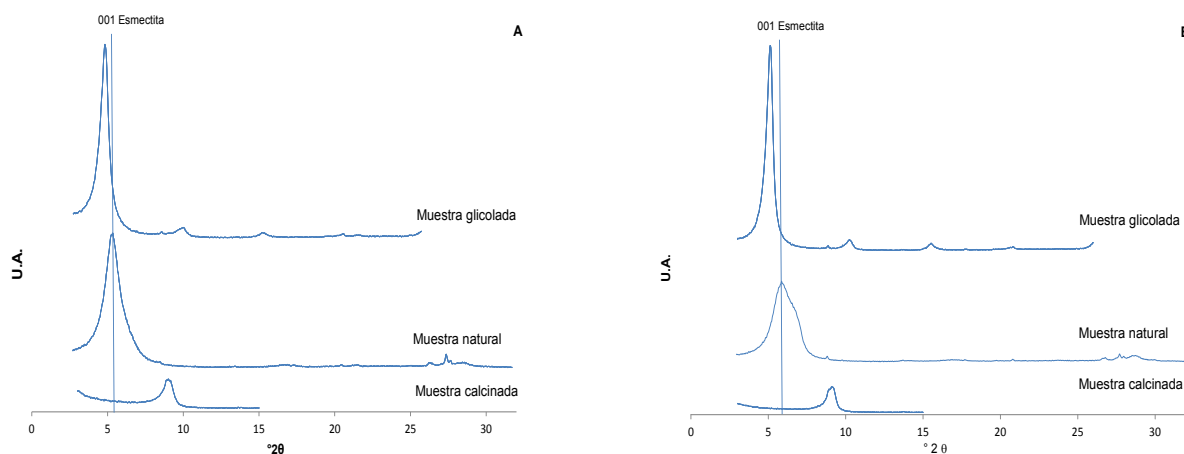


Fig. 1. Difracción de rayos X de las bentonitas naturales y con posterior enriquecimiento en fracción arcilla: A: bentonita BQ, B: bentonita BR

Las muestras purificadas orientadas, glicolada y calcinada para cada una de las bentonitas se muestran en la Fig.2, donde se observan los corrimientos característicos de los espaciados de la esmectita ante cada tipo de tratamiento. (12). Para la muestra secada al aire, el espaciado $d(001)$ de las BQ y BR es de $15,65 \text{ \AA}$ y a $14,91 \text{ \AA}$, respectivamente, los cuales se desplazan a valores de $17,38$ y $17,24 \text{ \AA}$, respectivamente, luego de la saturación con etilenglicol. El aumento del espaciado de la celdilla unidad, es provocado por la solvatación de los cationes interlaminares por las moléculas de etilenglicol (13). El proceso de calcinación causó una reducción del espacio interlaminar, observándose el desplazamiento de la reflexión a $9,00$ y $9,08 \text{ } ^\circ 2\theta$ para la bentonita BQ y BR, respectivamente.



Espectroscopía de absorción infrarroja

En la Fig.3 se presentan los espectros IR de las muestra naturales. La banda alrededor de 3620 cm^{-1} y otra mas ancha próxima a 3438 cm^{-1} , corresponden al estiramiento de los OH enlazados a los cationes de la capa octaédrica, fundamentalmente Al^{3+} y a enlaces puente hidrógeno, respectivamente. Las vibraciones entre 1641 y 1637 cm^{-1} corresponden a la vibración tipo bending de los OH contenidos en el agua de hidratación de las muestras (12, 14). En la zona de 1038 - 1041 cm^{-1} aparecen un conjunto de bandas características de la vibración stretching del enlace Si-O-Si en las montmorillonitas.

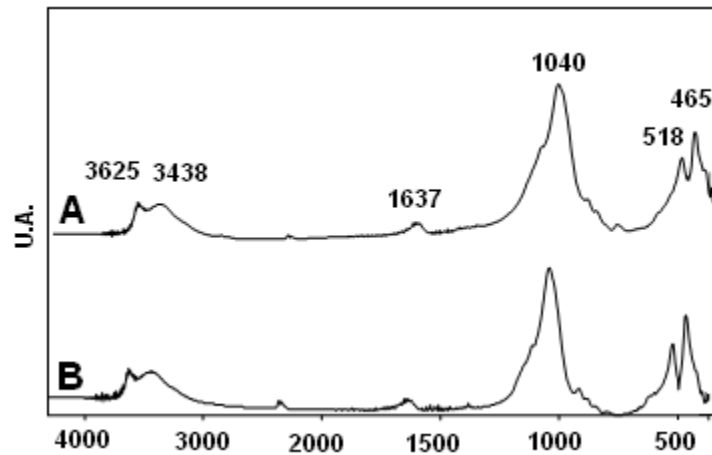
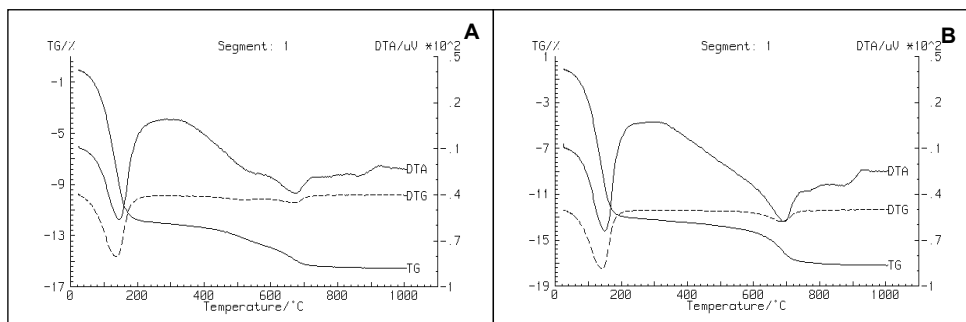


Fig. 3. Espectro de FTIR de las muestras naturales. A: bentonita BQ, B: bentonita BR

Por último aparecen dos bandas a 518 y 465 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los enlaces Si-O-Al en la capa octaédrica y Si-O en la capa tetraédrica respectivamente (15). Los espectros IR de las muestras purificadas mostraron resultados similares a los de las muestras naturales.

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

En la Fig. 4 se presentan los diagramas ATD-TG de las fracciones menores a 2 μm . El proceso endotérmico alrededor de 150-160 $^{\circ}\text{C}$ está asociado a la pérdida de agua adsorbida. El segundo proceso endotérmico se produce alrededor de 650-700 $^{\circ}\text{C}$ asociado a la pérdida de grupos hidroxilos. El último efecto alrededor de 850 $^{\circ}\text{C}$ corresponde a la destrucción de la estructura del mineral arcilloso y posteriormente formación de fases de alta temperatura (3).



Fluorescencia de rayos X

En la Tabla 1 se presentan los análisis químicos expresados en % en peso de óxidos, de las bentonitas naturales secas a 100 $^{\circ}\text{C}$. Los resultados se corresponden con valores típicos de bentonitas. En estos análisis, están incluidos los óxidos de las impurezas presentes.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₃	Ti ₂ O	PPC	Total
BQ	62,67	16,60	5,78	0,04	2,02	2,66	3,09	1,00	0,11	0,63	5,89	100,47
BR	60,16	19,11	4,89	0,05	3,00	1,87	3,34	0,40	0,06	0,20	7,56	100,63

Tabla 1. Composición química de las bentonitas naturales

Estudios de adsorción de Humedad

En la Fig 5. se presentan los porcentajes de adsorción de agua en función del tiempo de contacto. Se observó que alrededor de las 96 hs todas las muestras se saturaron de agua. En los ambientes de mayor HR la adsorción de agua aumentó. En todos los casos el % de adsorción es mayor para la fracción purificada que para la muestra natural, como era de esperar, ya que las impurezas fueron eliminadas.

Se observó que la cantidad adsorbida de agua aumentó rápidamente en las primeras 24 hs. La alta velocidad de adsorción inicial puede ser atribuida a la disponibilidad de un gran número de sitios de adsorción (16). Cuando los sitios se van llenando gradualmente, la adsorción se hace lenta y la cinética se hace más dependiente de la velocidad a la cual el agua se transporta desde la fase cubierta a los sitios de adsorción que aún no están cubiertos.

El máximo porcentaje de adsorción de vapor de agua a 25 °C fue de 14,6 y 19,7 % para las muestras BQ natural y BQ purificada, respectivamente. En tanto para las muestras BR natural y BR purificada fue de 19,2 y 40,5 %, respectivamente. La mayor capacidad de retención de agua por parte de la muestra BR podría atribuirse a un mayor grado de pureza de la bentonita.

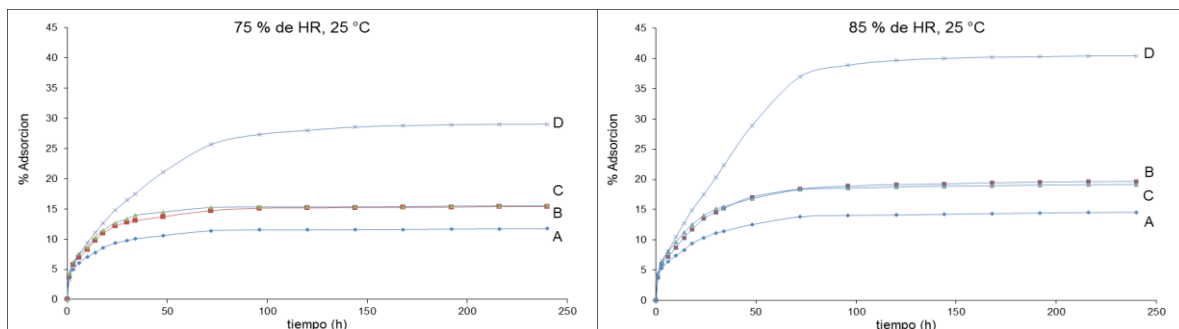


Fig. 4. Isothermas de adsorción de humedad.
A: bentonita BQ natural, B: bentonita BQ purificada, C: bentonita BR natural, D: bentonita BR purificada

CONCLUSIONES

Las bentonitas estudiadas están compuestas principalmente por el mineral arcilloso esmectita, acompañada por cuarzo y yeso en diferentes proporciones conforme a los resultados obtenidos por drx. El corte granulométrico por debajo de 2 micrones concentró el mineral arcilloso esmectítico.

Los análisis químicos de las muestras naturales estarían indicando un mayor contenido de impurezas por parte de la muestra BQ, en tanto que los espectros de análisis por infrarrojo indican presencia de esmectita típica en ambas muestras.

Los resultados de adsorción de agua, obtenidos a HR 85 y 75%, confirmaron la posibilidad de aplicación de estas bentonitas como material adsorbente de humedad, indicando una estrecha relación entre el poder desecante y el grado de pureza del mineral arcilloso.

Análisis estructurales y texturales en realización permitirán continuar hacia un estudio más detallado sobre aspectos fisicoquímicos de las arcillas con el poder desecante.

Palabras claves: bentonitas, adsorción, desecantes, caracterización.

REFERENCIAS

- 1.- Bravo, N., 2004. *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos*. Universidad de Belgrano. Buenos Aires. Argentina.
- 2.- Bergaya, F; Theng, B. K. G; Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science. Developments in clay science*.
- 3.- Mercado, A., 2007. Tesis doctoral. *Preparación y caracterización de materiales laminares pilareados con SiO₂ y óxidos mixtos de SiO₂*. UNT. Argentina.
- 4.- Carriazo J., M. Saavedra, M. Molina. 2009. *Estudio por drx de la intercalación-pilarización de un mineral de arcilla tipo 2:1 con especies polioxocatiónicas de aluminio*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 8, 3, 299-305.
- 5.- Mekhamer W.K. 2011. *Energy storage through adsorption and desorption of water vapour in raw Saudi bentonite*. Arabian Journal of Chemistry. 1-5
- 6.- Bulut G., Chimeddorj M., Esenli F., Celik M.S. 2009. *Production of desiccants from Turkish bentonites*. Applied Clay Science 46, 141–147.
- 7.- Tretiak C., Abdallah N. 2009. *Sorption and desorption characteristics of a packed bed of clay–CaCl₂ desiccant particles*. Solar Energy 83, 1861–1870
- 8.- Ruiz Cruz, M. 2001. *Mineralogía y aplicaciones de las arcillas*. Universidad de Publicaciones e intercambio científico de la universidad de Málaga.
- 9.- Norma española UNE-EN ISO 12571. *Prestaciones higrotérmicas de los productos y materiales para edificios. Determinación de las propiedades de sorción higroscópica (ISO 12571: 2000)*
- 10.- Süd-Chemie Performance Packaging. 2003. *Datos sobre el desempeño de desecantes comerciales*.
- 11.- Hernández Y., Carriazo J., Almanza O. 2005. *Characterization by XRD and electron paramagnetic resonance (EPR) of waste materials from Cerro Matoso*. Materials Characterization, 57, 44–49 .
- 12.- Bravo Y., Gómez C., Ramírez I. 1980. *Análisis por espectroscopia IR de algunas arcillas colombianas*. Revista Colombiana de Química, 10,45-52.
13. Moore, D. M. and R.C. Reynolds Jr. 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.
- 14.- Weller M. 1994. *Inorganic Materials Chemistry*.
- 15.- Kazuo Nakamoto. 1970. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*.
- 16.- Atkins. 2008. *Química Física*.