

Adsorción de agua por arcillas bentoníticas modificadas

Natalia Castrillo^{1,2}, Adela Mercado^{2,3} & Cristina Volzone⁴

(1) *Instituto de Investigaciones para la Industria Química- CONICET, Universidad Nacional de Salta, Argentina.*

ncastrillo@unsa.edu.ar

(2) *CIUNSa, Universidad Nacional de Salta, Argentina.*

(3) *Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Argentina.*

adelaisabelmercado@gmail.com

(4) *CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CCT- La Plata- CONICET, CICPBA, Argentina.*

cvolzone@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN: arcillas bentoníticas naturales y modificados fueron utilizadas como materiales adsorbentes de humedad. Las muestras estudiadas contenían similares composiciones mineralógicas pero diferente grado de pureza. Las modificaciones se llevaron a cabo, por tratamiento térmico hasta 500 °C y por agregado de cloruro de calcio (CaCl₂). Los procesos de adsorción de las muestras se estudiaron a 25 °C y diferentes humedades relativas (HR). Los resultados obtenidos indicaron un mejor desempeño de las muestras con agregado de CaCl₂ (mezclas desecantes) con respecto a las arcillas naturales y a las modificadas térmicamente en todo el rango de HR de trabajo. Además se observó que el agregado de CaCl₂ favorece también las propiedades adsorptivas con respecto a un tratamiento de purificación. De este modo, dado que la causa principal para la retención de agua por los materiales bentoníticos se debe a la presencia de esmectita y considerando también las propiedades higroscópicas del CaCl₂, las mezclas desecantes podrían ser sólidos potenciales para su utilización en procesos de adsorción de humedad.

1 INTRODUCCION

El uso de arcillas para diversos fines, es una práctica muy antigua. Son importantes en geología, agricultura, construcción, ingeniería, industrias de proceso, así como en aplicaciones ambientales y tradicionales. Actualmente, las investigaciones científicas y aplicaciones tecnológicas de estos sólidos conducen a la exploración y caracterización de estos materiales, dando lugar a nuevos e innovadores productos de arcilla. Muchas de estas nuevas aplicaciones son el resultado de procesamientos y otras modificaciones físicas y químicas, los cuales incluyen arcillas pilareadas para su uso como adsorbentes y catalizadores (Volzone, 2008), aplicaciones farmacéuticas y medicinales (Carretero, 2002), arcillas para la extracción de contaminantes (Adebowale, 2005; Lenoble, 2002), industria alimentaria (Thoruwa, 2000) entre otros. Si bien la adsorción de agua puede ser efectuada por bentonitas naturales existe una estrecha relación entre el poder desecante y el grado de pureza del mineral arcilloso (Castrillo, 2012). Por otra parte, la presencia de diferentes cationes de cambio en la capa intermedia y la carga de la lámina de esmectita modifica el comportamiento de los minerales de arcilla en lo que respecta a la adsorción de agua. (Bergaya,

2006). En este sentido estudios realizados con anterioridad con otras bentonitas indican que la adsorción de humedad por bentonitas homoionicas se ajusta al siguiente orden: Ca²⁺ > Mg²⁺ > Li⁺ > Na⁺-montmorillonita (Dios Cancela, 1997). En este trabajo se presentan los resultados de los estudios de adsorción de agua a 25 °C y diferentes HR por arcillas bentoníticas antes y después de ser purificadas y modificadas.

2 MATERIALES Y METODOS

Se emplearon dos bentonitas argentinas procedentes de la provincia de Río Negro y de San Juan, denominadas BR y BG respectivamente. La fracción arcillosa purificada de cada muestra (< 2 µm), denominadas BRp y BGp, se obtuvo por sedimentación, de acuerdo a la ley de Stokes.

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°. Para la identificación mineralógica se utilizó la base de datos Powder Diffraction File. 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. La modificación de las bentonitas se llevó a cabo por tratamiento térmico a 100, 300 y 500 °C y por agregado de CaCl₂ mediante mezcla mecánica y conservando una proporción de 5, 10 y 15 gramos de Ca²⁺ por cada 100 gramos de arcilla. Las muestras con tratamiento térmico fueron denominadas BR 100, BR 300, BR 500, BG 100, BG 300 y BG 500 y las muestras con contenido de calcio fueron denominadas BR 5, BR 10, BR 15, BG 5, BG 10 y BG 15.

Los ensayos de adsorción de humedad se llevaron a cabo a 25°C en ambientes cerrados a 11, 56 y 98 % de HR. Los valores de HR deseados, se obtuvieron con soluciones salinas saturadas (LiCl HR 11%, Mg(NO₃)₂ HR 56% y K₂SO₄ HR 98%). Las muestras fueron secadas previamente a 70 °C durante 24 hs. El ensayo consistió en colocar 0,5 g de muestra en el desecador con HR apropiada. La cantidad de agua adsorbida se determinó mediante pesadas periódicas hasta obtención de masa constante (Norma ISO 12571, 2000). El cálculo de la cantidad de Agua adsorbida (g/g) para cada HR se determinó a partir de la ecuación (1).

$$\text{Agua adsorbida (g/g)} = (m_e - m_s) / m_s \quad (1)$$

donde m_e representa el peso de la muestra húmeda (g) en el equilibrio y m_s representa el peso de la muestra seca (g).

3 RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 1 se presentan los resultados de los análisis por Difracción de Rayos X de la muestra natural y purificada.

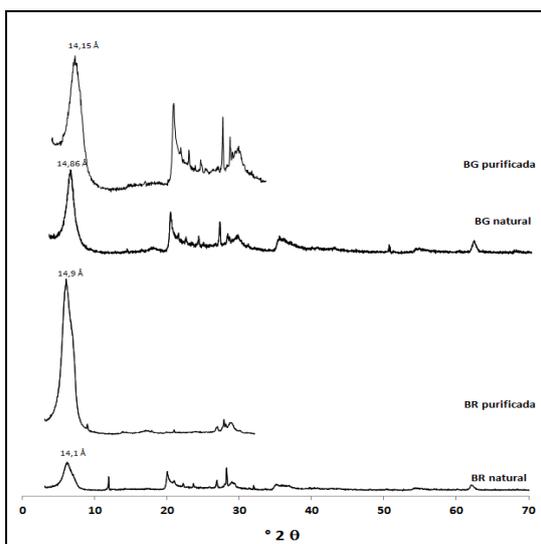


Figura 1. DRX de muestras naturales y purificadas.

Allí se observa que las muestras presentan reflexiones características del mineral arcilloso esmectita. El espaciado $d(001)$ de las muestras medidas a 55% de HR está en el rango de 14,10-14,90 Å. Entre las fases asociadas a la esmectita se encontraron cuarzo (26,65 °2θ) y yeso (7,04 °2θ) como impurezas. Se observa que, a pesar de que la muestra BG contenía mayor cantidad de impurezas, el tratamiento de purificación enriqueció el contenido arcilloso en ambas muestras.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas que representan a las reflexiones de los espaciados interlaminares de los materiales con tratamiento térmico.

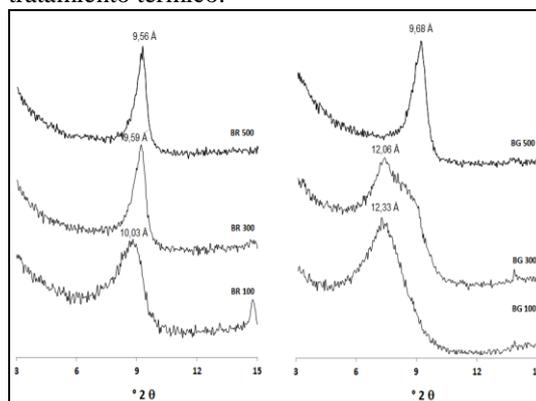


Figura 2. DRX de muestras tratadas térmicamente.

Este espaciado interlaminaar corresponde a la distancia entre una lámina y la siguiente, medida desde la parte superior de una lámina (capa tetraédrica de Si), hasta la parte superior de la siguiente lámina y constituyen la estructura del mineral de arcilla. A partir del valor de °2θ asociado al pico de la reflexión 001 y aplicando la ley de Bragg, se obtiene el valor de la distancia entre las láminas del mineral de arcilla (Bojemueller, 2001). Según se observa en los difractogramas, el tratamiento térmico dio lugar a una disminución gradual en el espaciado interlaminaar como consecuencia de la desorción de agua de hidratación causando el acercamiento de las láminas de arcilla. El ensanchamiento de los picos se observa en las muestras tratadas hasta 300 °C indicando un desordenado empaquetamiento de las partículas. A 500 °C la banda se hace aguda nuevamente, lo cual indicaría un reordenamiento de las muestras, probablemente diferente al de la muestra natural (Fabbri, 2012).

En la Fig. 3 se presentan los diagramas ATD-TG de las fracciones menores a 2 μm. El proceso endotérmico alrededor de 139-146 °C está asociado a la pérdida de agua adsorbida. El

segundo proceso endotérmico se produce alrededor de 658-690 °C y está asociado a la pérdida de grupos hidroxilos. El último efecto alrededor de 850 °C corresponde a la destrucción de la estructura del mineral arcilloso y posterior formación de fases de alta temperatura (Volzone, 2011).

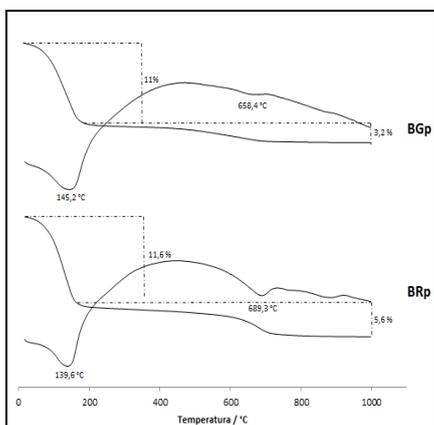


Figura 3. Diagramas ATD-TG de las fracciones menores a 2 µm de bentonita BR y BG.

Se observa que los resultados de DRX y ATD-TG obtenidos para las bentonitas naturales, purificadas y con tratamiento térmico están cerca de los valores reportados en bibliografía para otras bentonitas (Hernández, 2006; Wang, 2012). En la Fig. 4 a y 4 b se presentan los resultados de adsorción de humedad obtenidos a partir de las pruebas comparativas entre muestras naturales, purificadas y modificadas para la muestra BR y BG respectivamente.

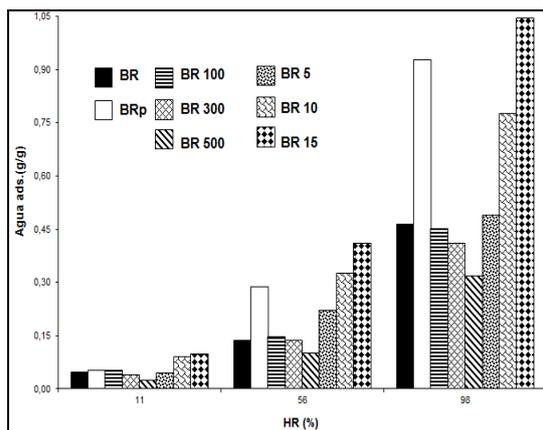


Figura 4 a. Adsorción de humedad en bentonita BR natural, purificada y modificada.

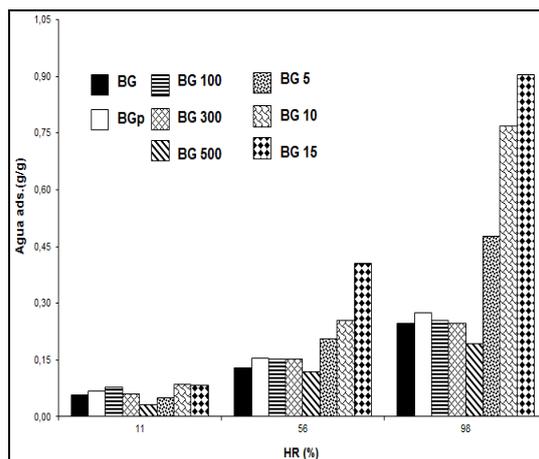


Figura 4 b. Adsorción de humedad en bentonita BG natural, purificada y modificada.

En todas las muestras la capacidad de retención de agua crece notablemente con el aumento de la HR del ambiente. Dichos valores de adsorción de humedad máxima logrados por las muestras después de haber alcanzado el equilibrio se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados de los ensayos de adsorción de agua para muestras naturales, purificada y modificadas.

Agua adsorbida [g/g]		
	BR	BG
Natural	0,464	0,248
Purificada	0,927	0,274
100 °C	0,451	0,254
300 °C	0,409	0,245
500 °C	0,318	0,192
5	0,490	0,476
10	0,776	0,768
15	1,043	0,902

En el caso de las bentonitas modificadas térmicamente los valores de la capacidad de retención de agua son similares a las muestras naturales y tratadas hasta 300 °C. En el caso de las muestras calcinadas a 500 °C, la capacidad desecante de cada arcilla disminuyó entre un 27-49 % (BR) y un 8-47 % (BG) aproximadamente con respecto a la muestra natural en el rango de HR analizado. Este comportamiento podría deberse a que dichas muestras tratadas a 500 °C

además de perder agua fisisorbida podrían presentar, junto al reordenamiento, una modificación de la estructura expandible reduciendo el acceso de moléculas de agua y derivando en una menor capacidad desecante. En tanto las muestras tratadas a 100 y 300 °C presentan mayor o similar capacidad de retención dado que, de acuerdo a los resultados de ATD-TG, con el tratamiento térmico sólo hubo pérdida de agua fisisorbida. Estos resultados señalan una fuerte relación entre la pérdida de masa inducida por la deshidratación y la capacidad desecante de las bentonitas tratadas a 100 y a 300 °C. Por otra parte, los resultados de adsorción de agua sobre las mezclas muestran una mejora progresiva en el comportamiento desecante de las mismas, conforme aumenta el contenido de calcio, con respecto a la muestra natural y purificada, lo cual estaría de acuerdo con resultados reportados en la bibliografía (Bulut, 2009). Esto puede explicarse en términos de la mayor interacción de calcio con agua respecto a otros cationes de intercambio como sodio, litio y magnesio (Thoruwa, 2000), a pesar de que la mezcla mecánica de la bentonita con CaCl₂ no aseguraría un intercambio catiónico total. Por otro lado, la principal ventaja de la mezcla desecante sobre CaCl₂ es que no se observa la formación de películas líquidas, esto se debe a que esta última es adsorbida por el material de soporte, es decir por la bentonita. En consecuencia, dicha mezcla podría considerarse como un desecante manipulable y con mejor rendimiento para aplicaciones industriales. Mientras que por su bajo costo, dichas mezclas desecantes podrían ser reemplazadas luego de una pérdida de rendimiento.

4 CONCLUSIONES

La capacidad de retención de agua crece notablemente con el aumento de la humedad relativa del ambiente.

Las muestras tratadas a 100 y 300 °C mostraron bandas menos agudas, lo cual estaría asociado a una disminución en el orden de apilamiento de las láminas de arcilla respecto al material de partida. En este sentido, los materiales naturales mejoran y mantienen su capacidad adsorptiva cuando son tratados a 100 y 300 °C respectivamente, lo cual indicaría que no habría modificación estructural sino solo eliminación de agua fisisorbida provocando un aumento en la capacidad desecante. El tratamiento térmico a 500°C no solo eliminó agua fisisorbida sino que, además de inducir un reordenamiento posiblemente diferente al del material natural, modificó la estructura laminar expandible reduciendo el acceso de

moléculas de agua y derivando en una menor capacidad desecante.

Usando como materiales de partida una bentonita y CaCl₂ fue posible obtener mezclas que presentan buen comportamiento desecante. Dichas mezclas lograron una mayor adsorción de humedad con respecto a la modificación térmica. Las mezclas desecantes fueron obtenidas por una simple mezcla mecánica. Esto podría jugar un rol importante en la posibilidad de aplicaciones a nivel industrial, que requieren desecantes en cantidad y cuyo precio se determina más por el proceso de preparación que por el precio de las materias primas.

Por otra parte, los resultados indicaron una estrecha relación entre el poder desecante y el grado de pureza del mineral arcilloso. Sin embargo el tratamiento del agregado calcio favorece aún más el comportamiento desecante respecto a un tratamiento de purificación.

Análisis en realización permitirán continuar hacia un estudio más detallado sobre aspectos fisicoquímicos de las mezclas arcilla-CaCl₂ en relación a su capacidad desecante. Así también se investigarán los procesos de regeneración del material para estimar el ciclo de vida de estos materiales desecantes.

5 REFERENCIAS

- Adebowale K. O., Unuabonah J. E. & B. J. Olu-Owolabi, Adsorption of some heavy metal ion on sulfate and phosphate modified kaolin, *Applied Clay Science*, 29, 145–8, 2005.
- Bergaya, F., Theng, B. & G. Lagaly *Handbook of Clay Science*, Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier Ltd, 2006.
- Bojemueller A., Nennemann G. & G. Lagaly, Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites, *Applied Clay Science*, 18, 277–284, 2001.
- Bulut G., Chimeddorj M., Esenli F., & M.S. Celik, Production of desiccants from Turkish bentonites, *Applied Clay Science*, 46, 141–147, 2009.
- Carretero, M. I., Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, *Applied Clay Science*, 21, 155–163, 2002.
- Castrillo, N.; Mercado, A. & C. Volzone, Caracterización de bentonitas para su aplicación como desecantes, *Anales Argentina Ambiental - Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental*, 320-325, 2012.
- Dios Cancela, G.; Huertas, F.J.; Romero Taboada, E.; Sánchez-Rasero, F. & A. Hernández Laguna, Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of

- adsorption and desorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 185, 343–354, 1997.
- Fabbri B., Gualtieri S. & C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, *Applied Clay Science*, Artículo en prensa, 2012.
- Hernández Y., Carriazo J.G. & O. Almanza, Characterization by XRD and electron paramagnetic resonance (EPR) of waste materials from “Cerro Matoso” Mine (Colombia), *Materials Characterization*, 57, 44–49, 2006.
- Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaut B. & J. C. Bollinger, Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 52–58, 2002.
- 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)
- Thoruwa T., Johnstone C., Grant A. & J. Smith, Novel, low cost CaCl₂ based desiccants for solar crop drying applications, *Renewable Energy*, 19 513-520, 2000.
- Volzone C. & L. Garrido, Tratamiento a alta temperatura de arcillas intercaladas con polímeros inorgánicos OH-Al, *Actas de SAM / CONAMET*, 129-135, 2011
- Volzone C. & L. Garrido, Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium (III) removal from solutions, *Journal of Environmental Management*, 88 1640–1648, 2008.
- Wang Ch., Hong H., Li Z., Yin K., Xie J., Liang G., Song B., Song E. & K. Zhang, The Eocene–Oligocene climate transition in the Tarim Basin, Northwest China: Evidence from clay mineralogy, *Applied Clay Science*, Artículo en prensa, 2012