

Preparación de Saponitas Sintéticas Mediante Tratamiento Hidrotérmico Usando Radiación Microondas

ELENA RICO (1,*), RAQUEL TRUJILLANO (1), MIGUEL A. VICENTE (1), VICENTE RIVES (1), ANTONIO GIL (2), SOFIA A. KORILI (2)

(1) GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca (España)

(2) Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, 31006-Pamplona (España)

INTRODUCCIÓN.

Las arcillas constituyen un grupo de materiales con importantes aplicaciones industriales. El uso de arcillas naturales presenta unas ventajas fundamentales, como son su abundancia en la corteza terrestre y su facilidad de explotación, que se traducen en su bajo precio. Sin embargo, su composición, tanto mineralógica como química, es muy variable, varía de un yacimiento a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento, lo que supone una desventaja en el caso de las nuevas aplicaciones tecnológicas, como aditivos en la preparación de materiales poliméricos o en catálisis heterogénea. Éstas precisan de materiales puros, cuya composición sea constante, y con superficie y porosidad bien controladas.

Por todo ello, en los últimos años se han realizado diversos estudios para la preparación de arcillas sintéticas con propiedades diseñadas a medida, y bien controladas. Y dentro de los materiales arcillosos, las saponitas han sido las que mayor atención han recibido, principalmente para ser utilizadas como catalizadores, ya que presentan una alta actividad superficial por sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica y son muy estables térmicamente.

Para llevar a cabo la síntesis de este tipo de arcillas, generalmente suelen utilizarse métodos hidrotérmicos. En este trabajo se utilizó radiación microondas (MW). Las microondas están siendo muy utilizadas en Química del Estado Sólido, p.ej. en la unión de cerámicos, en la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita sustituyendo a la calefacción convencional, etc., pero han sido muy poco estudiadas en el caso de la síntesis de arcillas. La radiación microondas presenta ciertas ventajas frente al calentamiento hidrotérmico convencional como son el ahorro

energético y en tiempo a la hora de preparar las muestras, entre otras.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Preparación de las muestras.

Se prepararon una variedad de saponitas sódicas con dos cationes divalentes ocupando las posiciones octaédricas, Ni^{2+} y Mg^{2+} , utilizando una relación molar Al/Si de 1:7, mediante tratamiento hidrotérmico con radiación microondas (Milestone Ethos Plus, 600W) durante distintos tiempos para cada una de las series. Dada la relación entre sus distintos componentes utilizada en las síntesis, las arcillas sintetizadas atienden, a la fórmula $[\text{Si}_7\text{Al}][\text{M}_6]\text{O}_{20}(\text{OH})_4[\text{Na}]_n\text{nH}_2\text{O}$, siendo M el catión divalente utilizado en cada caso.

Para la síntesis de cada una de las series, se preparó una disolución A añadiendo lentamente y con agitación constante 7,79 g de disolución de silicato sódico sobre una disolución tampón que fue preparada disolviendo 3,61 g de NaOH y 6,57 g de NaHCO_3 en 50 cm^3 de agua bidestilada. La disolución A resultante tiene un pH de 13. Seguidamente, se preparó una solución B disolviendo $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, guardando una relación atómica Al/M 1:6, siendo $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$ en una serie y Mg^{2+} en la otra. Se añadió lentamente y con agitación constante la disolución B sobre la A. El gel resultante en cada una de las series fue sometido a calentamiento mediante radiación microondas a 180°C de temperatura durante 1, 2, 3 y 4 h.

Posteriormente, las muestras fueron lavadas con agua bidestilada y centrifugadas hasta eliminación de los cloruros. Para comprobar la ausencia de Cl⁻, las aguas de lavado fueron analizadas utilizando una disolución de

AgNO_3 , verificando la ausencia de precipitado de AgCl. Las muestras se dejaron secar en estufa a 100°C durante 48 h.

Caracterización.

Todas las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX). Para ello, se utilizó un difractómetro Siemens modelo D500. El equipo utiliza radiación $\text{K}\alpha$ de Cu filtrada ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos, entre 400 y 4000 cm^{-1} , con un espectrómetro infrarrojo con Transformada de Fourier PERKIN-ELMER FT1730, provisto de una fuente de radiación láser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Los espectros de las muestras se realizaron sobre pastillas de bromuro potásico de uso espectroscópico.

Los estudios de superficie específica y porosidad de los compuestos sintetizados se realizaron a partir de la capacidad de adsorción de N_2 a -196°C. Las cantidades adsorbidas se obtuvieron en un analizador MICROMERITICS GEMINI. Antes de realizar el estudio superficial, las muestras fueron pretratadas en un horno MICROMERITICS FLOWPREP 060, a 110°C durante 2 h, haciendo pasar una corriente de N_2 a través de las muestras. El área superficial total se estimó empleando el método B.E.T., mientras que el área superficial externa y el volumen de microporos se estimaron a partir de la aplicación del método t.

La distribución de tamaño de partículas de algunas de las muestras se determinó utilizando un analizador de tamaño de partículas MALVERN, MASTERSIZER 2000. La distribución se obtiene mediante dispersión láser: el sistema utiliza dos fuentes de láser, una de luz roja (láser He-Ne, 630 nm) para

palabras clave: Saponita, Síntesis, Microondas.

key words: Saponite, Synthesis, Microwaves.

partículas más grandes y otra de luz azul (fuente en estado sólido, 470 nm) para las partículas más pequeñas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

DRX.

Los difractogramas de las saponitas sintéticas de níquel se presentan en la Figura 1. La asignación de los picos de las saponitas se estableció comparando los datos obtenidos con los existentes en bibliografía. Los difractogramas obtenidos para las dos series reflejan que las reflexiones son las mismas para las cuatro saponitas sintéticas de cada serie. Las cuatro muestras de cada serie difieren en las reflexiones relacionadas con el espaciado basal, en concreto en la reflexión (001), debida a la separación entre las láminas. El valor del espaciado interlaminar d es el mismo para las cuatro muestras de cada serie, la diferencia radica en la definición del pico, en su intensidad. Se observa que al aumentar el tiempo de exposición de las muestras a la radiación microondas, comienza a definirse paulatinamente el pico correspondiente a la reflexión considerada, es decir, que en los sólidos formados se apilan correctamente un mayor número de láminas.

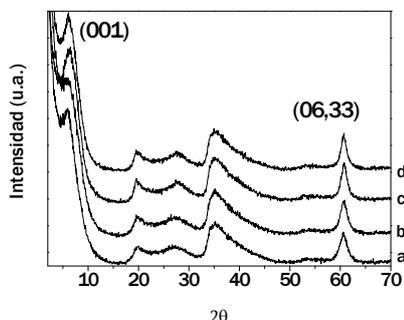


Fig. 1. XRD de la serie de saponitas de níquel: a=1 h, b=2 h, c=3 h, d=4 h de radiación microondas.

La reflexión (06,33) en las muestras de las dos series aparece a un valor de espaciado aproximado de 1,52 Å, lo que demuestra el carácter trioctaédrico en las muestras estudiadas.

FT-IR

La asignación de las bandas se llevó a cabo teniendo en cuenta tanto los valores observados en diversas saponitas sintéticas como naturales publicados en bibliografía. Los espectros obtenidos para las muestras de las dos

series son muy similares entre sí y característicos de una saponita, donde pueden diferenciarse claramente dos zonas. La primera de ellas corresponde a la región en la que se encuentran los modos de tensión de los grupos OH, donde se observan bandas a 3620-3630, 3580-3590 y 3450-3460 cm^{-1} propias de las vibraciones de tensión de M-OH, Si(OH)Al y H-O-H de las moléculas de H_2O adsorbidas, respectivamente. La segunda zona del espectro corresponde a la región comprendida entre 400-1300 cm^{-1} , donde se encuentran las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces Si-O, así como los modos de vibración de tensión correspondientes a los enlaces de los cationes metálicos con los aniones oxo y los grupos hidroxilo.

Área superficial.

A partir de las cantidades de N_2 adsorbido a -196°C se calcularon los valores de área superficial total aplicando el método B.E.T. (S_{BET}). Asimismo, mediante el método t, se obtuvieron los valores de área superficial externa (S_{EXT}). Los resultados obtenidos para las muestras de 2 y 3 h de tratamiento MW de cada serie se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. S_{BET} y S_{EXT} calculados para las saponitas de níquel de 2 y 3 h MW y para las saponitas de magnesio de 2 y 3 h con MW.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)
sapoNi2h	304	222
sapoNi3h	232	180
sapoMg2h	417	362
sapoMg3h	398	331

El área superficial disminuye al aumentar el tiempo de tratamiento de las muestras por radiación microondas. Este resultado puede explicarse por un aumento de la cristalinidad cuanto mayor es el tiempo de envejecimiento, observado por DRX.

Distribución de tamaño de partícula.

Los resultados de distribución de tamaño de partícula de las muestras de las dos series muestran que al aumentar el tiempo de tratamiento de radiación microondas, las muestras se van haciendo más homogéneas, obteniéndose un intervalo de partículas cada vez más estrecho, al mismo tiempo que las partículas formadas son cada vez más pequeñas.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales indican que al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, las muestras sintetizadas son cada vez más cristalinas, al mismo tiempo que presentan cada vez mejor apilamiento laminar. La única fase cristalina detectada corresponde a la saponita.

En los dos sistemas se obtienen valores elevados de área superficial, que van disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico. Los valores observados en las muestras de magnesio son mayores que los correspondientes de las de níquel.

AGRADECIMIENTOS.

El trabajo ha sido financiado por el MEC y Fondos FEDER (MAT2007-66439-C02-01 y MAT2007-66439-C02-02), la Junta de Castilla y León (SA101A07), y la Agencia Española de Cooperación Internacional (C/7459/07). R.T. y S.A.K. agradecen al MEC sendos contratos del Programa Ramón y Cajal.

REFERENCIAS.

- Bisio, C., Gatti, G., Boccalesri, E., Marchese, L., Superti, G.B., Pastore, H.O., Thommes, M. (2008): *Understanding physico-chemical properties of saponite synthetic clays. Microporous Mesoporous Mater.*, **107**, 90-101.
- Brindley, G.W., Brown, G. (1980): *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Editado por G.W. Brindley y G. Brown. Mineralogical Society, Londres.
- Kawi, S., Yao, Y.Z. (1999): *Saponite catalysts with systematically varied Mg/Ni ratio: synthesis, characterization, and catalysis. Microporous Mesoporous Mater.*, **33**, 49-59.
- Prihod'ko, R., Hensen, E.J.M., Sychev, M., Stolyarova, I., Shubina, T.E., Astrelin, I., van Santen, R.A. (2004): *Physicochemical and catalytic characterization of non-hydrothermally synthesized Mg-, Ni- and Mg-Ni-saponite-like materials. Microporous Mesoporous Mater.*, **69**, 49-63.
- Suquet H., de la Calle C., Pezerat, H. (1975): *Swelling and structural organization of saponite. Clays Clay Miner.*, **23**, 1-9.