

ARCILLAS ANIÓNICAS. UNA ALTERNATIVA A LAS MEZCLAS DE ÓXIDOS Zn/Mg EN EL PROCESO DE VULCANIZADO.

P. BENITO ⁽¹⁾, I. GUINEA^A, F.M. LABAJOS ⁽¹⁾, C. MARTÍN ⁽¹⁾, V. RIVES ⁽¹⁾, B. VEGA ⁽²⁾, N. AGULLÓ ⁽²⁾ Y S. BORRÓS ⁽²⁾

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

⁽²⁾ Grup d'Enginyeria de Materials (GEMAT-IQS), Institut Químic de Sarrià-Universitat Ramon LLull, Via Augusta 390, 08017-Barcelona. España

INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs), también llamados compuestos tipo hidrotalcita o arcillas aniónicas, son un tipo de materiales laminares consistentes en láminas cargadas positivamente y aniones intercambiables que coexisten junto con moléculas de agua en el espacio interlaminar (Rives, 2001). Su composición general está representada por la fórmula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$, donde M(II) y M(III) son los cationes divalentes y trivalentes respectivamente y A^{n-} es el anión intercambiable. Entre sus propiedades cabe destacar su capacidad de intercambio iónico, facilidad para variar su composición y facilidad de síntesis. Una de las aplicaciones más importantes, en cuanto al uso industrial de las hidrotalcitas, es como precursores de óxidos activos en procesos catalíticos; los óxidos obtenidos tras el proceso de calcinación tienen una serie de propiedades que les hace muy interesantes en Catálisis: área superficial específica alta (100-300 m²/g), interdispersión homogénea y térmicamente estable de los elementos, efectos sinérgicos entre los elementos y el denominado «efecto memoria», esto es, una reconstrucción de la estructura bajo condiciones suaves

Es bien conocido que sus propiedades físico-químicas dependen en gran parte de sus propiedades estructurales, una mejora del grado de cristalinidad conduce a unos sólidos más homogéneos y más estables térmicamente (Tao *et al.*, 2006). Por este motivo, en muchas ocasiones los sólidos obtenidos son sometidos a tratamiento hidrotermal. Sin embargo, el aumento en el grado de cristalinidad, producido por el tratamiento hidrotermal, da lugar a una disminución muy elevada del área superficial, debido se cree a que tiene lugar la sinterización de las partículas dando lugar a otras de mayor tamaño (Kovanda *et al.*, 2005). Intentando evitar esta disminución tan acusada del área superficial, en los últimos años se ha desarrollado un nuevo método de tratamiento hidrotermal, en el que se utiliza la radiación microondas como fuente de energía; con este método se consigue una cristalinidad similar a la alcanzada con el tratamiento hidrotermal convencional y un tamaño de partícula menor, lo que hace que el área superficial sea más elevada, en un tiempo considerablemente menor, lo que supone un ahorro de tiempo y energía (Hussein *et al.*, 2000).

La vulcanización es el proceso en el cual el caucho entrecruza sus cadenas mediante puentes de azufre.

Este proceso provoca muchos cambios en las propiedades del material, ya que éste pasa de ser un termoplástico a un elastómero. Este proceso es muy complejo porque un gran número de reacciones químicas ocurren de manera simultánea. Aunque el mecanismo de reacción propuesto por Morrison y Porter ha sido generalmente aceptado, aún existe mucha controversia sobre lo que ocurre exactamente en cada etapa del proceso. El óxido de zinc se usa en el proceso de vulcanización como activador que favorece tanto el procesado del material como la disminución del tiempo de curado. Además tiene efectos beneficiosos sobre las propiedades del vulcanizado final. Sin embargo, no existe una explicación globalmente aceptada para la actuación del óxido de zinc y existe aún discusión sobre el mecanismo de reacción. Debido a la legislación actual sobre el uso y aplicación del óxido de zinc y de los compuestos que contienen zinc, existe un interés creciente en encontrar sustitutos al óxido de zinc como activador de la vulcanización o reducir el contenido del mismo en los productos del caucho sin que esto afecte a las propiedades del material (Heideman *et al.*, 2005) y así disminuir el impacto ambiental de los desechos de caucho.

Para el desarrollo de nuevos activadores es necesario entender el mecanismo de interacción existente entre el óxido de zinc y el resto de la formulación de caucho. Un posible mecanismo propuesto para explicar su actividad indica que la superficie de ZnO actúa como reactivo y también activando y aproximando entre sí

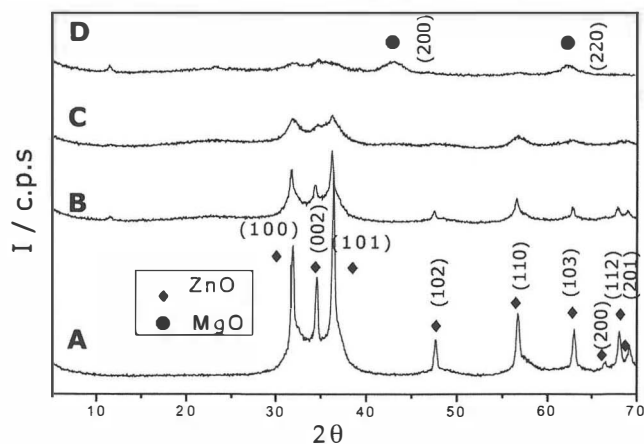


Figura 1: Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas

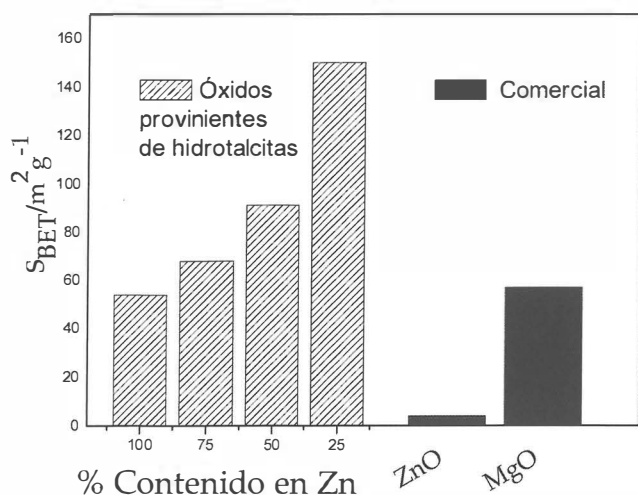


Figura 2: Valores de superficie específica de los óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas y de ZnO y MgO comercial calculados mediante el método BET.

las especies reaccionantes. Las moléculas de acelerante, azufre y ácidos grasos difunden por la matriz del caucho y se adsorben sobre el ZnO formando especies intermedias. El óxido de zinc es un material denso que tiende a compactar y dispersar con dificultad, por lo que un parámetro importante en el mecanismo descrito es la dispersión uniforme del ZnO, así como la superficie de contacto entre las partículas de ZnO y los acelerantes. Esto indica que los factores clave en dicho proceso pueden ser el tamaño de partícula y la superficie específica de los óxidos.

EXPERIMENTAL

Se han sintetizado 4 compuestos con estructura tipo hidrotalcita con Zn^{2+} y Mg^{2+} como cationes divalentes y Al^{3+} como el catión trivalente. La relación $(\text{Zn}+\text{Mg})/\text{Al}$ se mantuvo constante e igual a 3 en todos los casos, la relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ se ha modificado desde un 100% en contenido en Zn hasta un 0%. Por lo tanto vamos a disponer de 4 hidróxidos dobles laminares con fórmula general: $[\text{Zn}_{0.75-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.125-n}\text{H}_2\text{O}$ donde $x=0, 0.19, 0.38, 0.55$. El método empleado para la síntesis fue el de coprecipitación, (Reichle, 1986) que consiste en la adición gota a gota de una disolución que contiene las sales de los cationes (Zn, Mg y Al) en las proporciones deseadas sobre una disolución de Na_2CO_3 a temperatura ambiente. Para aumentar la cristalinidad de las muestras se llevó a cabo un tratamiento hidrotermal por microondas (Rivera *et al.*, 2006) utilizando, en este caso, un horno microondas Ethos Plus, manteniendo la temperatura a 100 °C durante 180 minutos. Los óxidos mixtos se obtuvieron mediante el empleo de un nuevo sistema de calcinación con una mufla-microondas, Milestone Pyro System, a 550 °C y una rampa de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹ (muestras A, B, C y D respectivamente). Las muestras se caracterizaron mediante: difracción de rayos X, espectroscopia FT-IR, sus propiedades de textura superficial se determinaron mediante adsorción de nitrógeno a -196 °C. La espectroscopia FT-IR también se aplicó para ver la acidez superficial de los compuestos mediante la adsorción de una molécula sonda, en este caso piridina (Py).

El seguimiento del proceso de vulcanización del caucho natural es complicado debido a la multitud de re-

acciones simultáneas que tienen lugar y a la naturaleza no soluble de las muestras de caucho. Es por todo ello que para estudiar los procesos que tienen lugar durante el vulcanizado se trabaja con moléculas modelo (Model Compound Vulcanization). En este trabajo se ha escogido el escualeno como molécula modelo de caucho natural (Vidal-Escales and Borros, 2004). Los productos intermedios de reacción y el grado de reticulación se han estudiado mediante diferentes métodos de HPLC-MS.

RESULTADOS

La caracterización de los precursores tipo hidrotalcita ya ha sido anteriormente discutida (Benito *et al.*, 2006), por lo que el presente trabajo se centrará en la caracterización de los óxidos mixtos obtenidos y la eficiencia de estos en el grado de reticulación en el proceso de vulcanizado del escualeno. Los difractogramas de los óxidos, Figura 1, muestran que para todos los casos tenemos una fase cristalina de ZnO, (Padmasri *et al.*, 2002) excepto para la muestra E que no tiene contenido en Zn, únicamente se observa una fase adicional de MgO cuando el contenido en Mg es igual al 75 % (muestra D).

En la muestra D se observan unos picos adicionales a los del MgO, que pueden atribuirse a hidrotalcita, por dos causas; la primera de ellas es que se haya reconstruido parcialmente la hidrotalcita al estar expuestas las muestras al aire, o bien que en el proceso de calcinación quedaran carbonatos sin calcinar. Se observa una menor cristalinidad a medida que vamos aumentando el contenido en Mg. En todos los casos los valores experimentales de los picos coinciden perfectamente con los teóricos de ZnO y MgO.

Los espectros FT-IR son muy similares en todos los casos. Durante el proceso de calcinación, se produce la deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación de la estructura tipo hidrotalcita y por ello, los espectros obtenidos no se deberían observar bandas atribuibles a grupos OH o CO_3^{2-} , siendo las bandas observadas debidas a los grupos hidroxilo presentes en el agua que las muestras han podido adsorber en la superficie.

Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 , son de tipo II, según clasificación IUPAC, con histéresis H3. El área superficial calculada mediante el método BET esta representada en la Figura 2. Los datos indican un aumento gradual a medida que lo hace el contenido en Mg, ya que como se observó en las medidas de difracción de rayos X las muestras con un mayor contenido en Mg presentan una menor cristalinidad.

La adsorción de Py sobre la muestra A, Figura 3, pone de manifiesto la presencia de Py coordinada a centros ácidos Lewis a 1608 y 1450 cm⁻¹. Con el tratamiento térmico a 100 °C se observa una importante disminución en la intensidad de las bandas y a 200 °C ya no se observan bandas características de la Py, lo que indica que estas muestras presentan centros ácidos tipo Lewis pero de carácter débil.

Los datos del estudio de la reticulación del escualeno en el proceso de vulcanizado se muestran en la Figura 4, se han incluido también los datos de las pruebas utilizando ZnO ó MgO comerciales. La muestra B presenta un mayor grado de reticulación, incluso mayor que cuando utilizamos los compuestos

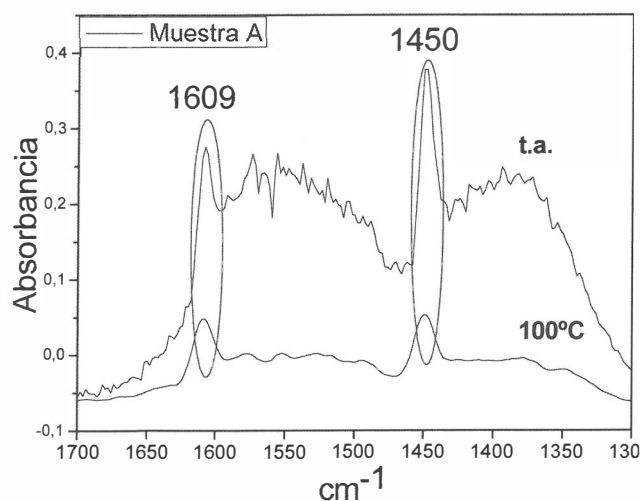


Figura 3: Espectros FT-IR registrados tras la adsorción de Py a t.a. de la muestra A y evacuada a 100 °C.

comerciales, las demás muestras presentan una ligera disminución en el grado de reticulación, pero hay que tener en cuenta que son mezclas de óxidos mixtos de Zn, Mg y Al, por lo que el porcentaje en peso de Zn y de Mg es menor que en caso de los óxidos comerciales.

CONCLUSIONES

Los resultados indican que el uso de precursores tipo hidrotalcita para la obtención de óxido de cinc y magnesio, es una alternativa interesante al empleo de mezclas físicas de dichos óxidos en el proceso de vulcanizado. los óxidos mixtos obtenidos en este trabajo son activos en el proceso de vulcanización del escualeno, obteniendo grados de reticulación semejantes a los óxidos comerciales pero con un menor contenido en Mg y sobre todo con un menor contenido en Zn, lo que conlleva unos beneficios medioambientales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación a MCyT (MAT2003-06605-C02-01), Fundación Samuel Solorzano, JCyL (SA030/03) y FEDER. P. Benito agradece una beca de investigación a la JCyL. GEMAT agradece a la Generalitat de Catalunya la concesión de la ayuda SGR 2005 como Grupo Consolidado de In-

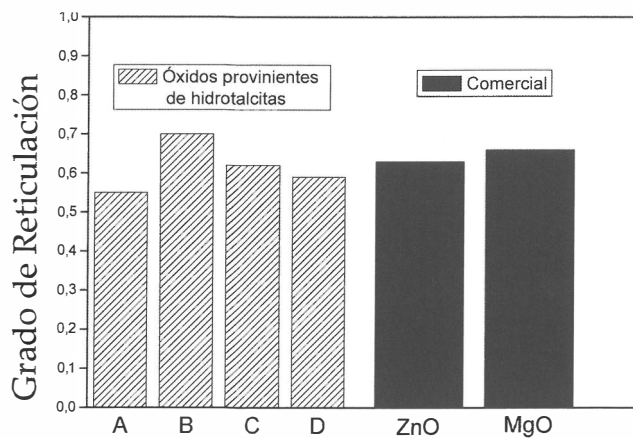


Figura 4: Grado de reticulación de los óxidos sintetizados y de ZnO y MgO comerciales.

vestigación de Catalunya. B. Vega agradece al IQS la concesión de una beca predoctoral.

REFERENCIAS

- Benito, P., Guinea, I., Labajos, F.M., and Rives, V. (2006). In *Materiales arcillosos: De la geología a las nuevas aplicaciones*, M. Suarez, M.A. Vicente, V. Rives, and M.J. Sanchez, Eds. S.E.A., Salamanca p. 221-229.
- Heideman, G., Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M., and van Baarle, B. (2005). *J. App. Polym. Sci.*, 95, 1388-1404.
- Hussein, M.Z.B., Zainal, Z., y Ming, C.Y. (2000). *J. Mater. Sci. Lett.*, 19, 879-83.
- Kovanda, F., Kolousek, D., Cilova, Z., y Hulinsky, V. (2005). *Appl. Clay Sci.*, 28, 101-109.
- Padmasri, A.H., Venugopal, A., Kumari, V.D., Rao, K.S.R., y Rao, P.K. (2002). *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 188, 255-265.
- Reichle, W.T. (1986). *Solid State Ionics*, 22, 135-141.
- Rivera, J.A., Fetter, G., y Bosch, P. (2006). *Micropor. and Mesop. Mat.*, 89, 306-314.
- Rives, V. (2001) *Layered double hydroxides: Present and future*. Nova Science Pub. Inc., New York. 439 p
- Tao, Q., Zhang, Y.M., Zhang, X., Yuan, P., y He, H.P. (2006). *J. Solid State Chem.*, 179, 708-715.
- Vidal-Escapes, E., y Borros, S. (2004). *Talanta*, 62, 539-547.