

# Efectos del Tratamiento Térmico en la Mejora de Propiedades Industriales en Materiales Diatomíticos

/ ADOLFO MIRAS RUIZ, ISABEL GONZÁLEZ DÍEZ, EMILIO GALÁN HUERTOS, ANTONIO ROMERO BAENA

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla (Spain)

## INTRODUCCIÓN

Las diatomitas son rocas sedimentarias formadas esencialmente por fósiles de diatomeas, y otros organismos como radiolarios, foraminíferos y espículas de esponjas, constituidos por sílice prácticamente pura. Hay más de 30 países productores de diatomitas, con una producción anual de unos 2,1 Mt (2012). Los mayores productores de este tipo de materiales son Estados Unidos, China y Dinamarca (67%). España se encuentra entre los 7 primeros países (50000 t/año).

Sus propiedades físicas: elevada porosidad, baja densidad, alta capacidad para absorber líquidos, punto de fusión entre 1.400-1.750 °C e inercia química, hacen que se usen para un gran número de aplicaciones industriales. Algunas de estas propiedades se modifican cuando se calcinan, como el peso específico que puede aumentar de 2.0 hasta 2.3g/cc, la superficie específica natural (10-30m<sup>2</sup>/g) se reduce hasta 0.5-5m<sup>2</sup>/g, la dureza se incrementa de 4.5 hasta 6.

El principal uso de las diatomitas es como filtro en industrias alimentarias (aceites, vinos, cervezas, etc), tanto naturales como calcinadas, aunque en los últimos años se han usado como fertilizantes e insecticidas en polvo y/o mezcladas con agua, con grandes ventajas desde un punto de vista ecológico frente a otros productos clásicos.

El procesamiento industrial de las diatomitas suele ser sencillo y consiste en una molienda (<100 µm) y secado para su uso como insecticida, y una calcinación, en su caso, para mejorar sus propiedades como filtros. El polvo obtenido no es tóxico para los humanos, es muy estable y no reacciona con otros compuestos en el medioambiente.

En Andalucía existen numerosos afloramientos de este tipo de materiales asociados a sedimentos margosos del Oligoceno-Mioceno de la cuenca del Guadalquivir, o formando parte de las unidades alóctonas (olistrostromas) (Molina et al., 1987, Galán et al., 1989, Galán et al., 1993). Por lo que se ha considerado de interés valorar las posibles aplicaciones industriales de los materiales diatomíticos de la provincia de Jaén.

El objetivo de este trabajo ha sido la caracterización mineralógica, textural, microestructural y la determinación de propiedades tecnológicas, de los materiales diatomíticos, tanto naturales como calentados a diferentes temperaturas, con objeto de valorar su posible adecuación para su uso como filtros, fertilizantes de suelos o como insecticidas.

Se ha realizado el estudio detallado del comportamiento térmico debido a las variaciones comentadas para estos materiales con la temperatura, especialmente si se pretenden usar como filtros.

## METODOLOGÍA

La caracterización mineralógica se ha realizado por difracción de rayos-X, para la muestra total y la fracción menor de 2µm. Se ha determinado la evolución de la composición mineralógica y la variación relativa en la proporción de material silíceo amorfo (Ópalo A) y cristalino (Ópalo CT) durante el calentamiento entre 30-900°C mediante DRX en continuo (D8C de Bruker).

Las muestras naturales se calentaron a 650, 750 y 900°C en horno programable (Cress: Mod E23SPN, 20°/h - 2h en max. t<sup>ra</sup>). La selección de dichas temperaturas se realizó en función de los cambios mineralógicos observados

para ellas. En estas muestras diatomíticas (naturales y calentadas) se realizaron ensayos de fisiorción (ASAP 2420) para establecer las áreas superficiales y sistema poroso fino. También se determinó la densidad mediante picnómetro de He (Pentapycnometer 5200e). Se completó el estudio del sistema poroso y la distribución de volumen en las diatomitas mediante porosimetría de Hg (Pore Master 60 GT), determinándose los poros entre 7-300µm a bajas presiones (0.2-50 psi) y los poros <7µm a altas presiones (60000 psi).

La microestructura de las diatomitas (en muestras naturales y calentadas) se observó mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), realizándose análisis químico sobre áreas de interés mediante (EDAX). Esta técnica ha permitido la observación en detalle de cómo han afectado los calentamientos a los poros de las frústulas de las diatomeas pennaes y céntricas, que conforman más del 90% de las muestras.

También se ha determinado la distribución granulométrica mediante absorción de rayos-X (Sedigraph 5100), así como la capacidad de absorción de aceite y de agua mediante el método de Westinghouse y la composición química de elementos traza mediante FRX.

## RESULTADOS

Las muestras estudiadas contienen abundante sílice biogénica como ópalo A (35-50%), además de cuarzo (5-9%), calcita (20-27%), filosilicatos (24-33%) y trazas de feldespatos y dolomita. Los filosilicatos observados han sido esmectitas (70-90%), illita (6-26%), caolinita (<8%) y trazas de interestratificados I-Sm. A partir de los diagramas de DRX con calentamiento en continuo se ha visto

**palabras clave:** Diatomitas, efectos térmicos, usos.

**key words:** Diatomites, thermic effects, uses.

una evolución que permite distinguir claramente un importante incremento del porcentaje en amorfos entre 500-700°C en las muestras D2 y D6, que no se aprecia en D8 y D10 (fig. 1).

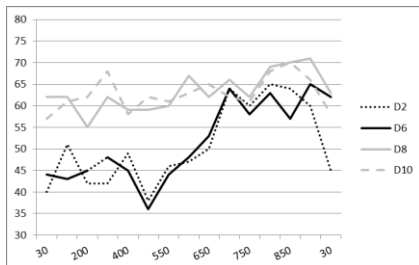


fig. 1 Variación del porcentaje en ópalo A (amorfos) determinado por DRX en cámara con calentamiento continuo.

Las muestras tienen elevados porcentajes en SiO<sub>2</sub> (>80%), y contenidos en Al, Ca, Mg, Na y K (<20%). Los porcentajes de hierro son muy bajos (<1%). No se ha observado la presencia de materia orgánica, que obstruiría los poros y afectaría a la capacidad filtrante. La pérdida por calcinación oscila entre 11-19% congruente con la mineralogía presente en las muestras.

Los datos de densidad obtenidos oscilan entre 2.26-2.78g/cm<sup>3</sup>, siendo heterogéneas las variaciones obtenidas en las muestras calentadas (tabla 1).

$\rho$ (g/cc)	650°C	750°C	900°C	
D2	2.66	2.50	2.48	2.66
D6	2.51	2.53	2.56	2.51
D8	2.78	2.39	2.30	2.46
D10	2.26	2.33	2.28	2.44

tabla 1. Datos de densidad de las muestras diatomíticas sin tratamiento y calentadas.

La superficie específica varía de unas muestras a otras (21-59m<sup>2</sup>/g) y tras los calentamientos, como era de esperar disminuye drásticamente en todas ellas, quedando reducida a 1-2.5 m<sup>2</sup>/g tras calentar a 900°C (fig. 2).

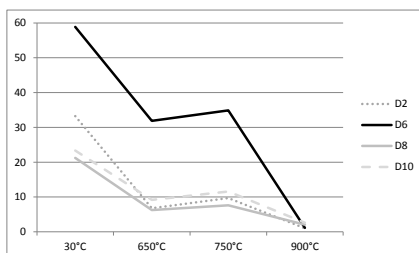


fig. 2 Variación de la superficie específica BET con el calentamiento.

La porosidad total obtenida mediante porosímetro de Hg varía alrededor del 15% para las muestras D2 y D6,

mientras que D8 y D10 son más porosas (25%). Esencialmente es de tipo intrapartículas (>90%) lo que concuerda con la microestructura observada en las frústulas de las diatomeas.

Se han distinguido dos tipos de nanofacies, en una de ellas predominan las diatomeas céntricas correspondientes a los géneros *coscinodiscus*, *thalassiosira* y *actinocyclus* (fig. 3), mientras en la otra predominan las diatomeas pennales (*thalassiothrix longissima*, *sinedra cf. Jouseana* y *Nitzschia praereinholdii*) (Fig. 4). También se han podido observar restos de espículas de esponjas, coccolitofóridos, foraminíferos calcáreos y radiolarios. En algunas muestras calentadas a 900°C se han apreciado efectos de cierre de nanoporos e indicios de fusión y destrucción de algunas estructuras en las diatomeas céntricas (Fig. 5), mientras las diatomeas pennales han perdido los bordes longitudinales porosos en su mayor parte. En otras ocasiones, sin embargo, se ha conservado la nanoestructura porosa de detalle, debido a la baja conductividad térmica de este tipo de materiales. La porosidad aumenta con la temperatura y también lo hace su capacidad de absorción (aceite 120-250 y agua 150-300 %).

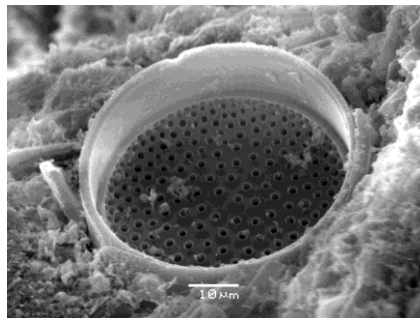


fig. 3. Detalle de diatomea céntrica *actinocyclus* en D10-900°C.

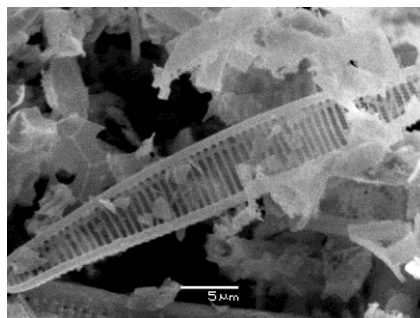


fig. 4. Detalle de diatomea pennal "*Nitzschia praereinholdii*" en primer plano y restos de *thalassiothrix longissima* en D10.

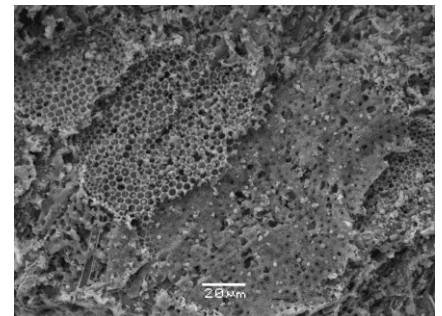


fig. 5. Microestructura de diatomeas céntricas en D6-900°C con destrucción de gran parte de nanoporosidad.

## CONCLUSIONES

Las diatomitas estudiadas son de buena calidad para su uso tanto en filtros, como en soportes de fertilizantes e insecticidas. La problemática asociada a su contenido en calcita y esmectitas se resuelve mediante el calentamiento entre 800-900°C, que a su vez incrementa la porosidad y mejora sus propiedades sorbitivas. Las muestras con predominio de nanofacies pennales manifiestan una mejor porosidad y se recomienda su uso en filtrado de aceites, vinos, aguas, etc.

Su utilización como insecticida y desparasitador mediante aplicación directa es perfectamente factible mediante una suave molienda en producto natural.

## AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía P09RNM5163. A los servicios de Microscopía, Caracterización Funcional y Rayos-X del CITIUS de la Universidad de Sevilla.

## REFERENCIAS

- Galán, E. González, I. Mayoral, E. Miras, A. y Vázquez, M.A. (1989): Caracterización y condiciones de sedimentación de la facies diatomítica de Sanlúcar de Barrameda, Cuenca del Guadalquivir, SW de España. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Sec. Geol.)*, **84** (3-4), 101-113.
- , —, — (1993): Properties and applications of diatomite materials from SW Spain. *Applied Clay Science*, **8**, 1-18.
- Molina, J.M., Bustillo, M.A., Ruiz-Ortiz, P.A. (1987): The marine diatomite-dominated sediments of the Guadalquivir basin in the Jaén province (Upper Miocene, Southern Spain). 8<sup>th</sup> I.A.S. Regional Meeting of sedimentology. Tunis. 353-354.