

# Estudio por microscopía electrónica de transmisión de saponita activada.

*Study by transmission electron microscopy of activated saponite*

M. Suárez(\*), E. Romero(\*\*), C. de Santiago(\*\*) y J.M. Martín Pozas(\*)

(\*) Área de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Geología. Universidad de Salamanca.  
(\*\*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

## ABSTRACT

This work studies the modifications undergone by the Green Clays Saponite in the Tagus Basin subjected to activation treatments, and stresses the influence of the development of the electronic microscopy technique for studying these materials. Acid treatment with HCl and pillaring treatment with  $Al_3$  were performed. Characterization of the samples was carried out by DRX, chemical analysis of major elements and Transmission Electronic Microscopy. Acid treatment causes the delamination and fragmentation of the particles, partially dissolving the octahedral layer and generating amorphous silica, coming from the tetrahedral layer. Pillaring treatment gives rise to a stable solid with interlayer spacing at  $18\text{\AA}$ . The high number of crystalline defects present in the saponite conditions the formation of a low number of pillars per cell.

**Key Words:** Saponite, acid activation, pillaring, transmission electron microscopy.

Geogaceta, 26 (1999), 103-106  
ISSN: 0213683X

## Introducción

El interés industrial de las llamadas "arcillas especiales" (sepiolita, paligorskita y esmectitas) radica en sus propiedades absorbentes que están relacionadas con sus propiedades físico-químicas, concretamente, con la elevada superficie específica de estos minerales asequible a moléculas de diferente naturaleza. Estos minerales se utilizan como absorbentes industriales, decolorantes y clarificantes de aceites y vinos, como catalizadores o soporte de catalizadores y como tamices moleculares en procesos de "química fina". A partir de los años 70 la investigación de estas propiedades se vio incrementada en relación con los procesos de cracking del petróleo de manera que se desarrollaron métodos de activación de arcillas especiales tendentes a incrementar la superficie específica útil para dichos procesos. Se efectúan tratamientos térmicos, ácidos y de pilarización sobre distintos tipos de arcillas especiales, especialmente sobre montmorillonita. La investigación de las propiedades de saponita natural y activada no ha comenzado hasta esta década (Schoonheydt and Lee-man 1992, Malla and Komareni 1993, Chevalier *et al.* 1994, Bergaoui *et al.* 1995, Vicente *et al.* 1995, Vicente *et al.* 1996, Kooli and Jones 1997) debido a su escasez en la naturaleza. En nuestro país, sin embargo, este mineral es relativamente abundante y cobran especial interés los

estudios encaminados a incrementar el "valor añadido" de los distintos yacimientos localizados en la Cuenca del Tajo.

## Materiales y métodos

Se estudia la saponita del "Cerro del Aguila" (figura 1) en el límite de provincia Madrid-Toledo, que corresponde a la "Unidad de Arcillas Verdes" que tiene una potencia de 8-10 m y está compuesta por arcillas verdes o gris-verdoso con intercalaciones de delgados niveles de arenas micáceas con laminación paralela. Estos niveles verdes se explotan como bentonita y han sido descritos por García

Romero *et al.* (1988) y Santiago Buey *et al.* (1998).

La muestra "natural" molida (SA) se ha activado mediante tratamiento ácido y de pilarización. El tratamiento ácido se ha realizado con una disolución de HCl (0.62%) a temperatura ambiente y en agitación durante 6h. La muestra obtenida se ha lavado hasta la eliminación de cloruros y se denomina SA-AC. El proceso de pilarización consta de dos fases (Figueras, 1988): la intercalación de un polication ( $Al_3$ ) en la región interlamina de la saponita (da lugar a la muestra intercalada SA-IN) y la formación de un óxido por calcinación convencional (se obtiene la muestra pilarizada SA-PI). La disolución pilarizante se obtiene por adicción de NaOH a una disolución de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  con una relación  $OH^-/Al_3^{+}$  de 2.2 y el lavado del exceso de cloruros en la muestra intercalada se realiza mediante diálisis.

La caracterización de las muestras se ha realizado mediante DRX, análisis químico de elementos mayores, y Microscopía Electrónica de Transmisión de las muestras dispersadas y depositadas en la rejilla portamuestras así como de las muestras previamente preparadas según el método propuesto por Tessier (1984) que impide el colapso debido a la deshidratación durante las observaciones preservando la textura de la muestra.

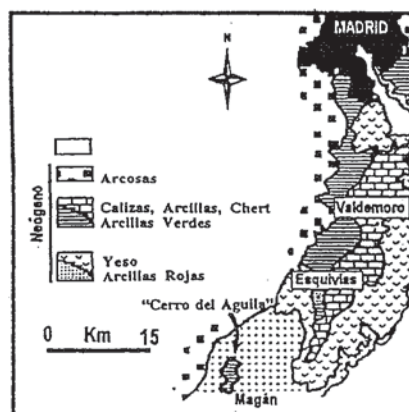


Figura 1: Situación geográfica del "Cerro del Aguila" y esquema geológico.

Figure 1: Location of "Cerro del Aguila" and geological scheme.

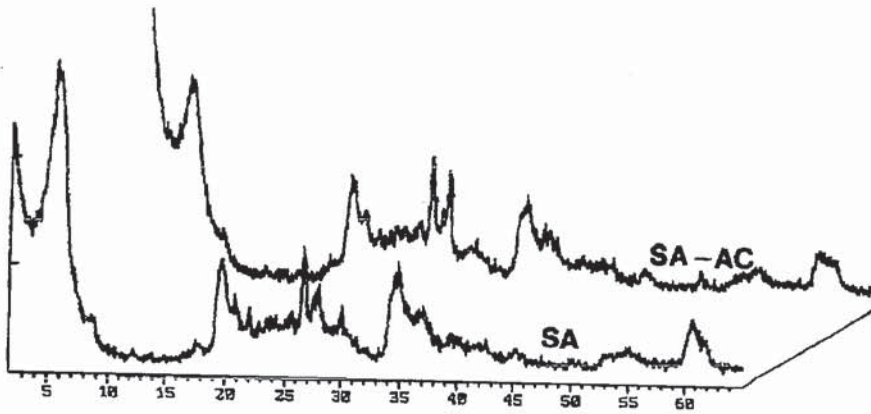


Figura 2: Diagramas de Difracción de Rayos-X de la saponita natural y activada con ácido.

Figure 2: XR Diffractions patterns of natural and acid activated saponite.

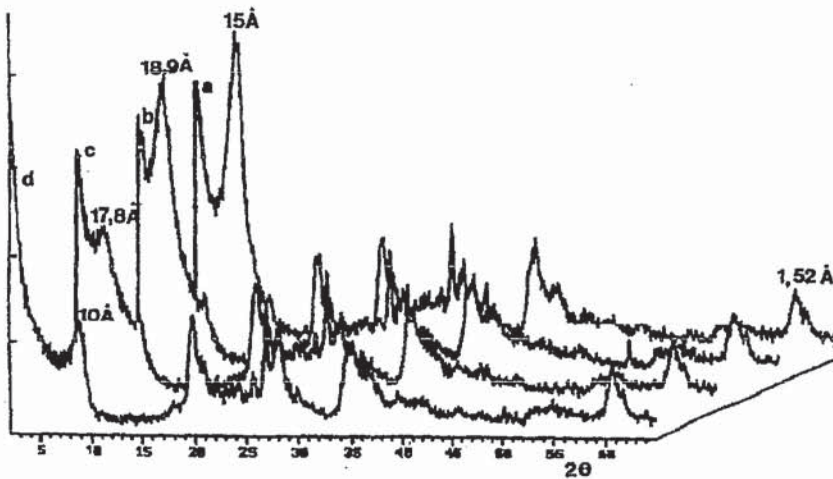


Figura 3: Diagramas de Difracción de Rayos-X de la saponita intercalada, pilarizada y calcinada.

Figure 3: XR Diffractions patterns of intercalated, pillared and calcinated saponite.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
SA	59,73	13,5	4,65	0,75	17,15	0,90	0,64	2,62
SA-AC	64,86	13,84	4,93	0,70	13,01	0,22	0,63	2,82
SA-IN	58,00	18,90	4,35	0,61	14,4	0,16	0,54	2,37

Tabla 1: Análisis químico de elementos mayores expresado en porcentaje de óxidos.

Table 1: Chemical analyses of studied samples, expressed in oxide form.

Se ha utilizado un difractómetro Siemens D-500 con anticátodo de Cu y monocromador de grafito y un microscopio electrónico de Transmisión JEM 2000FX trabajando a 200kV. El análisis químico de elementos mayores ha sido realizado por activación neutrónica en "ACTLABS laboratories" de Canada.

**Resultados**

**Difracción de RX y Análisis Químico.** Mediante DRX se han caracterizado las muestras estudiadas, los difractogramas de polvo obtenidos se encuentran en las figuras 2 y 3. La saponita presenta impurezas de illita, cuarzo y feldspatos. Comparando el difractograma de la muestra

natural con el correspondiente a la muestra activada por tratamiento ácido (Fig. 2) puede comprobarse que la intensidad de la reflexión basal (001) ha disminuido debido a la destrucción parcial de la estructura. Las reflexiones (hk0), por el contrario, apenas disminuyen de intensidad indicando la delaminación sufrida por las partículas con el tratamiento efectuado. La reflexión (060) a 1.52 Å disminuye de intensidad siendo más apreciable el pico a 1.49 Å debido a las impurezas de illita que son resistentes al tratamiento ácido. Además puede observarse la formación de una banda de sílice amorfa en la zona central del difractograma, sílice que debe proceder de la capa tetraédrica del filosilicato.

Las muestras intercalada y pilarizada se caracterizan por sus espaciados basales a 19 Å y 18 Å, respectivamente, propios de esmectitas pilarizadas con el polication Al<sub>13</sub>. Como puede comprobarse la calcinación de la muestra con posterioridad a la intercalación del polication en la región interlaminar de la saponita impide el colapso de la misma (Fig. 3).

Los resultados del análisis químico de elementos mayores, expresado en porcentaje de óxidos, se recogen en la tabla I. Se puede observar la modificación de la composición química de la saponita tras el tratamiento ácido efectuado que supone la disolución del 25% del Mg por disolución parcial de la capa octaédrica. La destrucción parcial de la estructura del filosilicato da lugar a la generación de sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica incrementándose el contenido de sílice con respecto a la muestra natural. Además se puede comprobar el lavado del Ca como catión de cambio ya que disminuye su contenido. Na y K se encuentran, fundamentalmente, en las impurezas de feldspatos e illita y no se modifica su contenido.

El análisis químico de la muestra intercalada con Al<sub>13</sub> permite deducir la cantidad de Al fijado en la región interlaminar de la saponita (5.4%) y, a partir de este dato y del cálculo de la fórmula estructural de la saponita calcular la densidad de oligómeros que ha resultado ser de 15 pilares por celda. Este valor es muy bajo si se compara con otros datos recogidos en la bibliografía para saponitas intercaladas en idénticas condiciones (Chevalier et al. 1994 y Vicente et al. 1996) y probablemente se debe a la existencia de un elevado número de defectos cristalinos.

**Microscopía Electrónica de Transmisión**

En los cortes ultrafinos de la muestra natural se puede observar la abundancia

de defectos estructurales (dislocaciones de filo) que caracteriza a esta muestra. En el estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión de los cortes ultrafinos de la muestra ácida (SA-AC) y pilarizada (SA-PI) se ha podido observar que el aspecto general no ha variado y es el característico de esmectitas y, más concretamente de esta muestra en estado natural. El tratamiento ácido de la saponita produce la desarticulación de la partícula por delaminación y también la disminución del tamaño de partícula por fragmentación de la lámina observándose pequeños restos del filosilicato original que, en ocasiones, presentan espaciados muy variables debido a la desarticulación por destrucción parcial de la capa octaédrica a la que nos hemos referido anteriormente (Fig. 4).

Kaviratna y Pinnavaia (1994) estudian el mecanismo de ataque en la hidrólisis de dos filosilicatos trioctaédricos planteando dos posibilidades: la existencia de "galerías de acceso" o de "ataque por los bordes" concluyendo que el principal mecanismo sería el segundo. En nuestro caso, teniendo en cuenta las observaciones realizadas por TEM planteamos el ataque a través de galerías de acceso, utilizando la misma terminología de estos autores, que dan lugar a la fragmentación y mayor accesibilidad de las partículas.

El estudio por difracción de electrones realizado en las muestras dispersadas permite observar, en la misma partícula, el diagrama de difracción de monocristal de un filosilicato junto con el diagrama en anillos característico de una muestra policristalina (Fig. 5). Esta observación está de acuerdo con las realizadas sobre el corte ultrafino de las muestras puesto que se observan partículas formadas por agregados de cristales de muy pequeño tamaño procedentes de la fragmentación de las partículas iniciales por disolución parcial de las mismas. También se pueden identificar diagramas de monocristal correspondientes a restos no atacados de la saponita o de las micas que se presentan como impurezas.

En el estudio de detalle de la muestra pilarizada podemos observar espaciados a  $18\text{Å}$  (Fig. 6), correspondientes a la saponita pilarizada, de acuerdo con los datos obtenidos por DRX. Si bien hay alguna medida de  $19\text{Å}$  y  $20\text{Å}$  la gran mayoría de los espaciados medidos son de  $18\text{Å}$ . Esta heterogeneidad de las distancias interlaminares en la muestra pilarizada fue también encontrada por Witkowski *et al.* (1994). La formación de espaciados interplanares diferentes a  $9\text{Å}$  se debe a que parte de Al puede no estar como  $\text{Al}_{13}$  sino como otras especies de acuerdo con Fu *et al.* (1991).

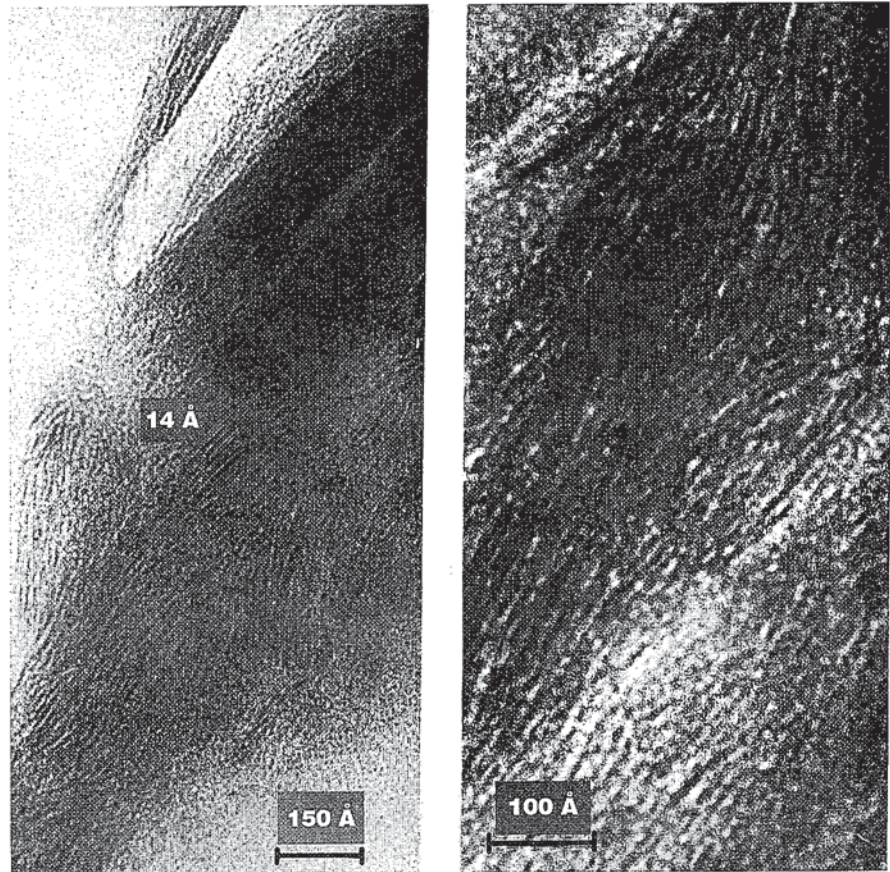


Figura 4: Aspecto de detalle de la muestra SA-AC en MET.

*Figura 4: Detail aspects of SA-AC sample by TEM.*

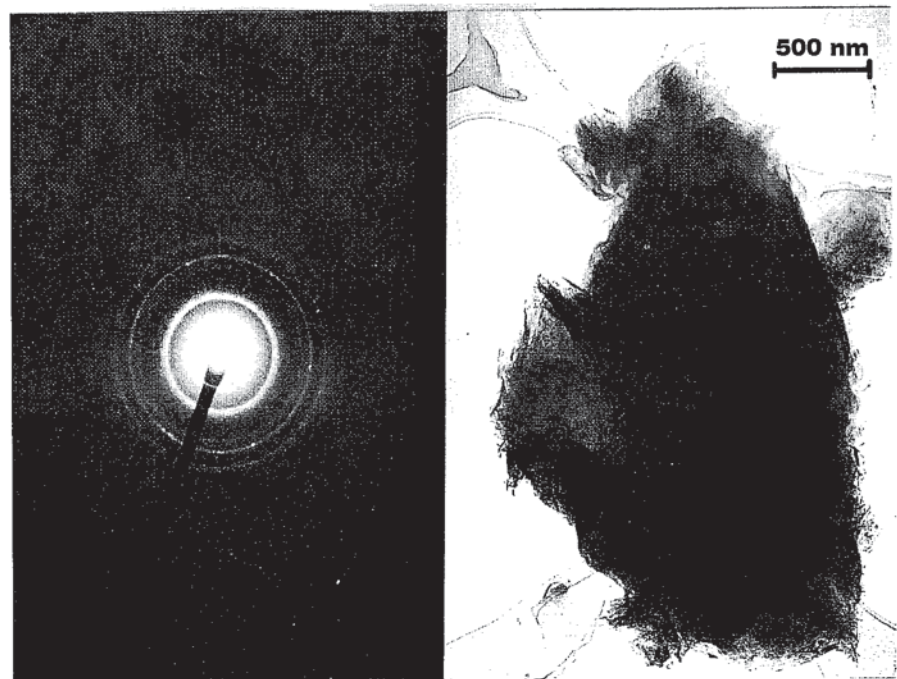


Figura 5: Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra SA-AC y partícula analizada.

*Figure 5: Electron diffraction pattern of SA-AC sample and particle analyzed.*

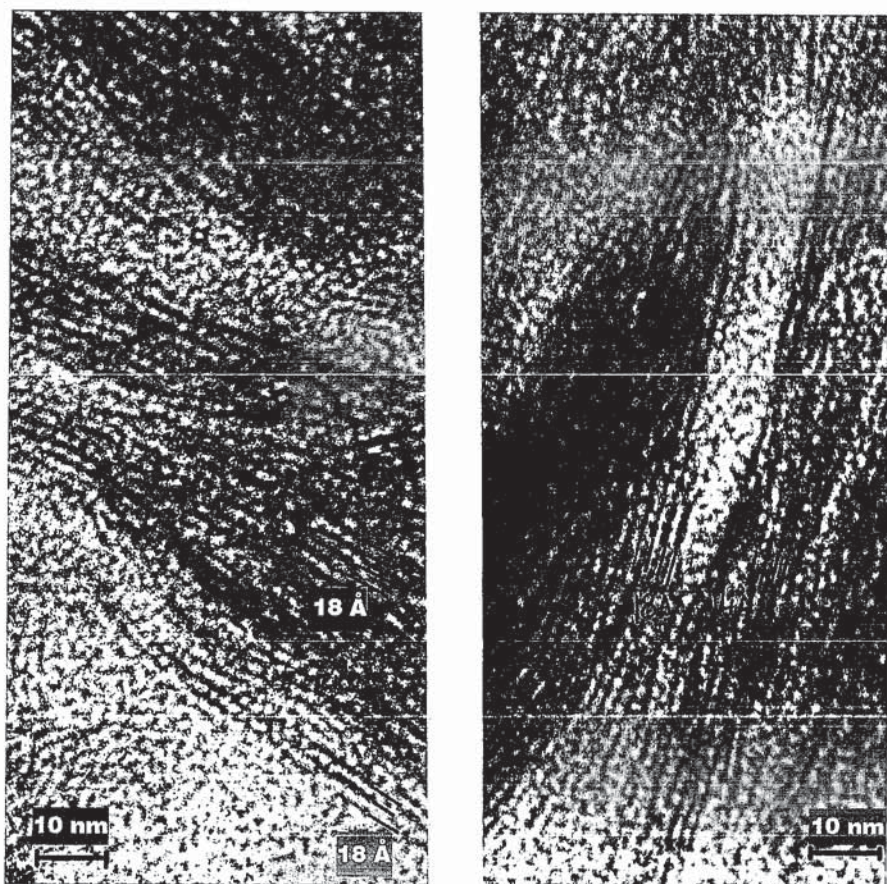


Figura 6: Aspecto de detalle de la muestra SA-PI en MET.

Figura 6: Detail aspects of SA-PI sample by TEM.

En algunas zonas de la muestra se pueden observar láminas con espaciados de 14 Å que corresponden a restos de la muestra que no han sido pilarizados y que mantienen el espaciado característico de la saponita bajo este tratamiento de preparación de la muestra. También ocasionalmente se pueden observar algunas partículas de mica que, lógicamente, no se ha modificado y presentan su espaciado característico a

10Å. Es de destacar que, en ocasiones, se puede observar la presencia de algunas láminas en las que el proceso de intercalación no ha sido completo y afecta parcialmente a las láminas del filosilicato original. En la muestra pilarizada se aprecian numerosas dislocaciones de filo aisladas posiblemente debido a que son zonas a partir de las cuales se hace imposible la penetración del policatión y actúan como zonas de

debilidad facilitando la fragmentación de la lámina en sus proximidades.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha contado con la ayuda del proyecto CICYT MAT96-0643.

#### Referencias

- Bergaoui, L. Lambert, J. F., Vicente-Rodríguez, M. A. Michot, L. J. and F. Villieras (1995): *Langmuir*, 11, 2849-2852.
- Chevalier S., Franck, R., Lambert, J. F., Barthomeuf, D. and Suquet, H. (1994): *App. Catal. A: General*, 110, 153-165.
- Figueras, F. (1988): *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30(3), 457-499.
- García, Nazar, L. F. and Bain, A. D. (1991): *Chem. Mater.*, 3, 602-610.
- García Romero, E., Brell, J. M., Doval, M. y Perrouchet, A. (1988): *Bol. Real Soc. H. Nat. (Geología)*, 84, 85-99.
- Kaviratna, H. and Pinnavaia, T. J. (1994): *Clays Clay Miner.*, 42-6, 717-723.
- Kooli, F. and Jones, W. (1997): *Clay Miner.* 32, 633-643.
- Malla, P. B. and Komarneni, S. (1993): *Clays Clay Miner.*, 41, 472-483.
- Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García Romero, E., Doval Montoya, M. and Domínguez Díaz, M. C. (1998): *Clay Miner.*, 33, 501-510.
- Schoonheydt, R. A. and H. Leeman, 1992: *Clay Minerals* 27, 249-252
- Tessier, D. (1984): *These de Docteur en Sciences de l'Univ. Paris VII.*
- Vicente, M.A., López-González, J. de D., and Bañares-Muñoz, M. A., (1995): *Microsc. Mater.*, 4, 251-264.
- Vicente, M.A., Suárez, M., López-González, J. de D., and Bañares-Muñoz, M. A., (1996): *Langmuir*, 12, 566-572.
- Witkowski, S., Dyrek, Z., Djéga-Mariadasou, G., Fijal, J. and Z. Klapya. (1994): *Clay Miner.*, 29, 743-749.