

## SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE FIBRAS DE SEPIOLITA: CONTRIBUCIÓN AL PROCESAMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES PARA USO INDUSTRIAL

*Luciana Castillo*<sup>1,2,5\*</sup>; *Leticia Lescano*<sup>3,4\*\*</sup>; *Laura Sirvent*<sup>2</sup>; *Silvia Barbosa*<sup>1,2,5</sup>;  
*Silvina Marfil*<sup>3,4</sup>; *Pedro Maiza*<sup>3,5</sup>

1 PLAPIQUI (Planta Piloto de Ingeniería Química), Camino La Carrindanga Km.7, 8000, Bahía Blanca, Prov. De Buenos Aires, Argentina.

2 UNS, Departamento de Ingeniería Química, Avenida Alem 1253, Planta Baja, 8000, Bahía Blanca, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

3 UNS, Departamento de Geología, San Juan 670, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

4 Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)

5 CONICET. Bahía Blanca, Argentina.

\*lcastillo@plapiqui.edu.ar, \*\*leticia.lescano@uns.edu.ar

### RESUMEN

La sepiolita constituye uno de los minerales arcillosos con mayor área superficial, lo que permite la adsorción de agua, líquidos polares, iones y otras moléculas. Esta particular hidrofiliidad se debe a la presencia de centros de adsorción activos sobre la superficie de la sepiolita. Teniendo en cuenta que este mineral se utiliza en la industria de absorbentes y como carga de plásticos; la separación de las fibras, de modo de tener la mayor relación longitud/diámetro de las mismas, aumentaría el campo de aplicación y el valor agregado de este mineral no explotado en Argentina. En tal sentido, en el presente trabajo se analizan comparativamente los métodos de liofilización, ultrasonido y ataque ácido, para la separación y purificación de las fibras. La comparación se efectuó a partir de la caracterización del mineral antes y después de cada tratamiento por microscopía electrónica y óptica, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y análisis térmico. Los resultados obtenidos con el tratamiento ácido lo definen como el mejor desde el punto de vista de la purificación, dado que provoca la total eliminación de los carbonatos. El ultrasonido logra una notoria disgregación de las fibras, observándose el desarrollo de una estructura gelificada, producto del alto grado de entrelazamiento de nanofibras que retienen moléculas de agua en su interior. En tanto que la liofilización produce un cambio morfológico sustancial en las fibras con respecto a su separación. Este tratamiento, en comparación a los otros métodos, permite además conservar la longitud inicial de las mismas. Los resultados obtenidos permiten inferir que la sepiolita puede procesarse de modo sencillo y ser usada con alto valor agregado en distintas industrias de nuestro país, sustituyendo la actual importación de la misma.

**Palabras claves:** sepiolita, disgregación y purificación, aplicación industrial.

### ABSTRACT

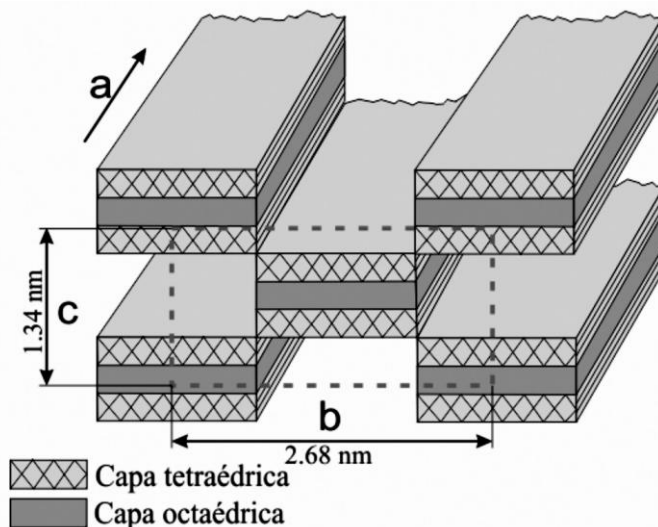
Sepiolite is a clay minerals with greater surface area, allowing the adsorption of water, polar liquids, ions and other molecules. This particular hydrophilicity is due to the presence of active adsorption centers on the surface of sepiolite. Taking into account this mineral is used as absorbent and as reinforcement in plastics, the highest length/diameter ratio is needed in order to maximize properties. Then, fiber disaggregation would increase its application field and the added value of this untapped mineral in Argentina. In this work, different methods as liofilization, sonication and acid leaching are

explored, focusing in the optimization of disaggregation and purification of the fibers. The comparative analysis was made through the sepiolite characterization before and after each treatment by electronic and optical microscopy, x ray diffraction, infrared spectroscopy and thermal analysis. The results obtained from the acid leaching describe it as the better treatment respect to the sepiolite purification due to carbonates elimination. The sonication allows a particular disaggregation, leading to a gel structure development, product of the high entanglement of nanofibers which retain water molecules inside the network. In the case of the liofilization, it produces a substantial morphological variation of the fibers respect to their disaggregation. This method is the best for conserving the initial length of the fibers. These results allow inferring that the sepiolite can be easily processed and be used in different industries in our country with a high added value, replacing its importation.

**Keywords:** sepiolite, disaggregation and purification, industrial application.

## INTRODUCCIÓN

La sepiolita es un filosilicato natural y fibroso, cuya fórmula química ideal es  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . En su estructura, contiene agua adsorbida, zeolítica, cuatro moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en coordinación con cationes octaédricos y grupos hidroxilos (Jones y Galán, 1988; Galán y Carretero, 1999). Además, presenta una estructura cristalina alternada en bloques y túneles de sección nanométrica que se extienden en la dirección del eje longitudinal de la partícula, denominados canales zeolíticos, tal como se esquematiza en la Figura 1. El eje “a” está definido en dirección a las fibras o listones, el eje “b” es paralelo a las capas que contienen y el eje “c” se reconoce en dirección análoga al eje “c” de las micas (Jones y Galán, 1988). Su morfología fibrosa está constituida por agregados micrométricos con una longitud característica de 2-10  $\mu\text{m}$  (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2001). La fibra elemental de sepiolita tiene un espesor de alrededor de 10-12 nm, en tanto que los canales abiertos presentan dimensiones de 3.6 Å x 10.6 Å a lo largo del eje de la partícula (Benlikaya *et al.*, 2009).



**Figura 1.** Estructura de la sepiolita. Modificado de Martin Vivaldi *et al.* (1971).

La sepiolita constituye uno de los minerales arcillosos con mayor área superficial (aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g), lo que permite la adsorción de agua, líquidos polares, iones y otras moléculas. Esta particular hidrofiliidad se debe a la presencia de centros de adsorción activos sobre la superficie de la sepiolita, como por ejemplo, átomos de oxígeno en la capa tetraédrica, moléculas de agua en coordinación con los iones Mg<sup>2+</sup> en los ejes de la estructura y, principalmente, por los grupos silanoles (SiOH), resultado de la ruptura de los enlaces Si–O–Si.

Los usos más frecuentes de la sepiolita comprenden desde fotocatalisis (Aranda *et al.*, 2008), adsorción de metales pesados (Dogan *et al.*, 2008; Celis *et al.*, 2000), soporte de nanopartículas metálicas con biocida (Cubillo *et al.*, 2006) o propiedades plasmáticas (Pecharrmán *et al.*, 2006), soporte de vacunas (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2009), o conductores electrónicos (Gómez-Avilés *et al.*, 2007). Otras de las aplicaciones importantes de este mineral es su uso como refuerzo (Bokobza *et al.*, 2004) o estabilizador térmico (García *et al.*, 2009) en nanocompuestos de base polimérica.

Teniendo en cuenta que todas las aplicaciones requieren de una elevada área superficial, alta pureza y relación longitud/diámetro, se plantea la necesidad de aplicar métodos de separación que sean eficientes y relativamente económicos para que puedan ser extensivos a escala industrial. Normalmente, la reducción de los agregados fibrosos a escala micrométrica se hace por alguna forma de molienda, pero aún no se reportan trabajos donde haya sido posible alcanzar dimensiones nanométricas en los espesores de las fibras. La sepiolita que se utilizó en este trabajo se encuentra en Mina La Adela, descrita por primera vez por Maiza y Marfil (1993) y luego por Cortelezzi *et al.* (1994). Una característica destacable de esta sepiolita es su gran desarrollo cristalino, superando en algunos casos los 8 cm de longitud. Sin embargo, este mineral se emplaza dentro de cuerpos de rocas dolomíticas, generando la presencia de impurezas dentro del mineral.

Teniendo en cuenta que la performance de las aplicaciones de sepiolita mejoraría aún más si las fibras presentaran un alto grado de pureza, se plantea la necesidad de la búsqueda de métodos de purificación y disgregación que permitan la obtención de fibras nanométricas puras, sin reducir significativamente la longitud de las mismas. Esto permitiría la sustitución de importación de este mineral que actualmente se realiza en nuestro país, reemplazándolo por un recurso propio inexplorado en la actualidad.

En este trabajo se analizan comparativamente los métodos de liofilización, ultrasonido y ataque ácido. Para tal fin, la comparación se llevó a cabo a partir de la caracterización del mineral antes y después de cada tratamiento por microscopía electrónica y óptica, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y análisis térmico.

## **UBICACIÓN Y GEOLOGÍA GENERAL**

Mina *La Adela* se encuentra localizada en el Departamento de San Antonio Oeste, a unos 15 km al sureste de Mina Gonzalito, a 75 km al NNW de Sierra Grande, provincia de Río Negro (Figura 2). Macroscópicamente, la sepiolita se presenta en agregados fibrosos, flexibles, de color blanco, es muy liviana, relativamente suave al tacto y de baja dureza (2-2,5). Las fibras se presentan en paquetes, desarrollados paralelos a fracturas dentro de rocas dolomíticas, comúnmente asociadas a calcita y otros minerales (Figura 3). Presentan un desarrollo cristalino destacable ya que las fibras en algunos sectores superan los 8 cm de longitud. Jones

y Galán (1988) describen tamaños máximos de sepiolita en Madagascar del orden de unos pocos milímetros.

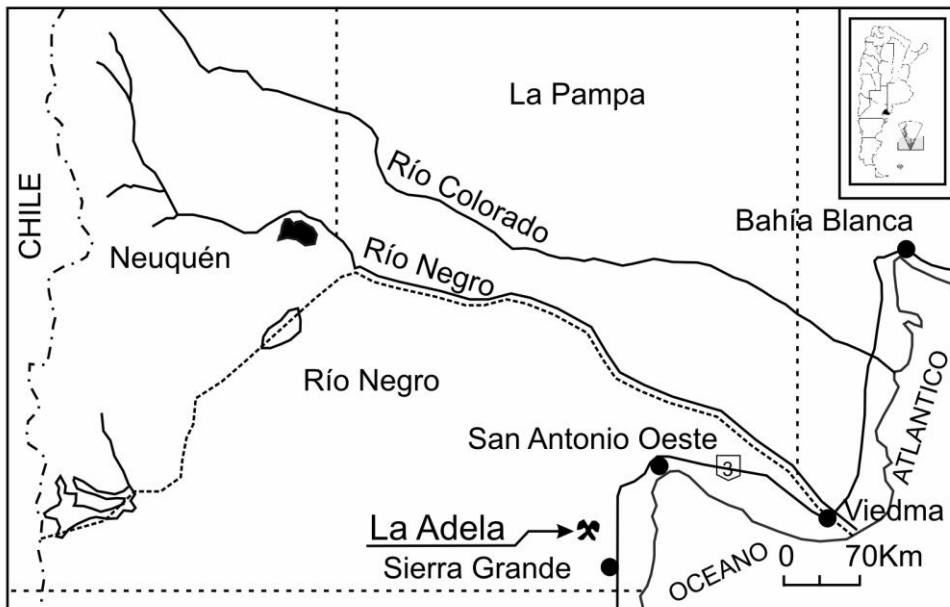


Figura 2. Mapa de ubicación de Mina La Adela.

## METODOLOGÍA

Distintas secciones de una veta de sepiolita se sometieron a los tres métodos que se describen a continuación. En todos los casos, el mineral se caracterizó antes y después de su aplicación para realizar el estudio comparativo entre los mismos.

### Métodos de separación y purificación.

**Liofilización.** Es un proceso de deshidratación de productos en vacío donde no ocurre la evaporación del agua a partir del estado líquido, sino que se genera la sublimación del hielo. Como resultado de este proceso se obtiene un material seco pero con todas las características del producto original. El objetivo de su empleo es producir el congelamiento del agua alojada en los canales “zeolíticos” de la sepiolita, por ende, provocar un aumento de volumen, y separar los “paquetes” de fibras, manteniendo su longitud original. 1 g de sepiolita fue introducida en un liofilizador Rificor a  $-50^{\circ}\text{C}$ , alcanzando un vacío de 0.009 mmHg y durante 50 hs. La muestra se analizó directamente como sale del liofilizador.

**Ultrasonido.** Una muestra de aproximadamente 1g de sepiolita se saturó con agua y luego se expuso a ultrasonido en un equipo Ultrasonic Cleaner Testab con controlador de temperatura por 40 horas a temperatura ambiente. Luego, la muestra se secó en estufa de vacío a  $70^{\circ}\text{C}$  por 48 hs, hasta peso constante.

**Ataque ácido.** La muestra de 1 g de sepiolita se puso en contacto con 100 ml de ácido durante 2 horas, con agitación magnética constante. Para este tratamiento se eligieron: ácido clorhídrico (HCl) 5 v/v% y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 99,5 v/v%. Una vez concluidos ambos tratamientos, las fibras de sepiolitas se lavaron repetidas veces con agua destilada para

eliminar el ácido remanente y posteriormente fueron filtradas. Las fibras se secaron en una estufa de vacío a 70°C por 48 hs, hasta peso constante.

### **Caracterización mineralógica**

La sepiolita fue analizada en bruto y luego de la aplicación de cada método de disgregación y purificación. Las técnicas empleadas, condiciones y equipos se describen a continuación:

El estudio petrográfico inicial se llevó a cabo sobre una sepiolita obtenida dentro de fracturas de una roca dolomítica. Se utilizó un sistema microscópico, con procesador de imágenes integrado con un estereomicroscopio Olympus trinocular SZ-PT; microscopio petrográfico Olympus trinocular B2-UMA, con una cámara de video Sony 151A incorporada, monitor de alta resolución, procesador de imágenes Image Pro Plus versión 3.1 y programas computarizados para tratamiento de imágenes. Para el análisis por rayos X (DRX) se utilizó un difractómetro Rigaku D-Max III - C con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  y monocromador de grafito, con 35 Kv y 15 mA. También se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM), JEOL JSM 35 CP equipado con una sonda EDAX para el análisis químico cualitativo de microáreas sobre muestras metalizadas con oro. Los análisis térmicos se realizaron con un equipo Seiko modelo Exstar 6300, a una velocidad de 10°C/min, hasta 1000°C. Se utilizó Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) sobre muestras sólidas dispersas en pastillas de KBr, empleando un espectrofotómetro Nicolet 520 FT-IR. La resolución empleada fue de 4  $\text{cm}^{-1}$ , con 100 barridos, en el rango de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  y en el modo transmitancia.



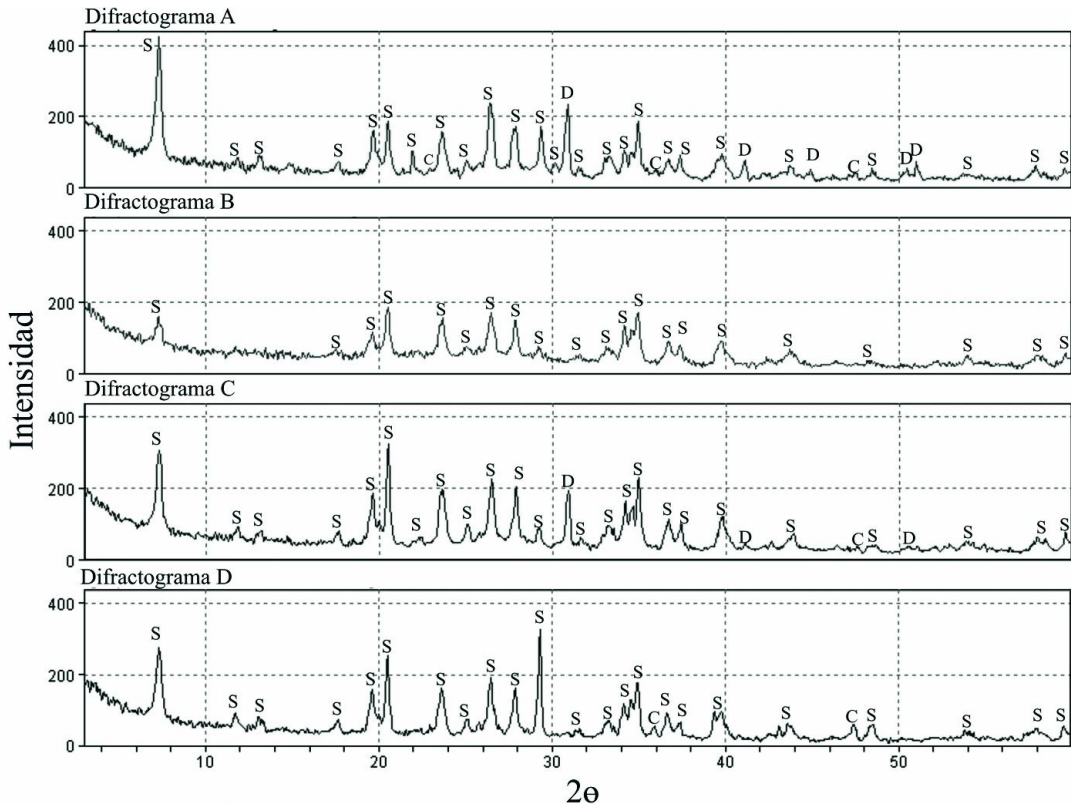
**Figura 3.** Fibras de sepiolita dentro de rocas dolomíticas.

## **RESULTADOS**

### **Difractometría de Rayos X**

La Figura 4 muestra los difractogramas de los productos obtenidos a partir de cada método, comparándolos con el de la sepiolita natural. En el difractograma A, se identifica la estructura de la sepiolita natural con sus máximas reflexiones en 12.1, 4.5 y 3.37 Å, comparables con la ficha ICDD 13-595 (ICDD, 1993). Este mineral posee muy buena cristalinidad. También se distinguen picos de carbonatos de baja intensidad en 2.88 Å adjudicados a dolomita y en 2.40

y 1.85 Å, relacionados a calcita, ambos correspondientes a la roca de caja. Los picos de mayor intensidad de estos se ven enmascarados por las intensidades de la sepiolita. Luego del tratamiento con HCl (difractograma B de la Figura 4), las intensidades de las reflexiones de la sepiolita disminuyeron con respecto al mineral natural y no se distinguen los picos de dolomita y calcita. Esto evidencia que el ataque ácido logra solubilizar las impurezas en su totalidad, pero disminuye la cristalinidad de la sepiolita, lo que es esperable de acuerdo a la bibliografía (Turhan *et al.* 2008)

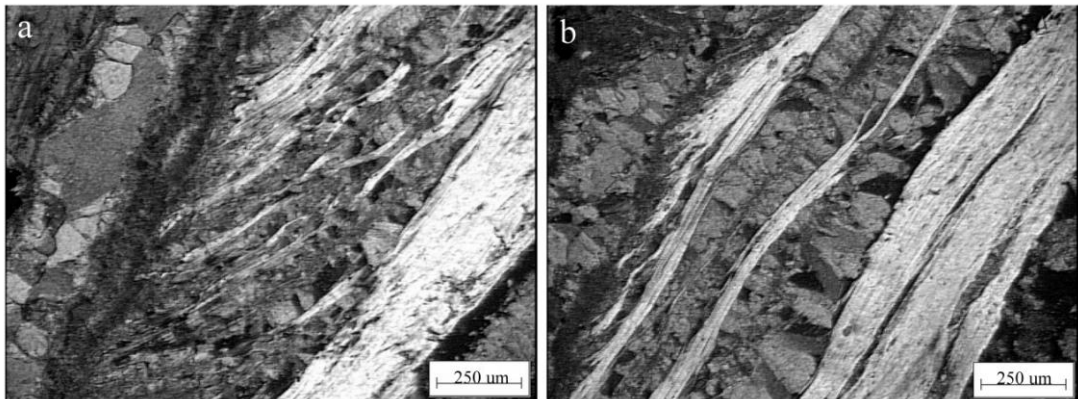


**Figura 4.** Difractometría de rayos X (S: sepiolita, D: dolomita, C: calcita). A: sepiolita natural, B: tratada con HCl, C: liofilizada, D: tratada con CH<sub>3</sub>COOH.

El difractograma C, correspondiente a la sepiolita tratada con CH<sub>3</sub>COOH, presenta una buena cristalinidad y es comparable con el mineral en estado natural. Sin embargo, los picos de dolomita están presentes en la estructura debido a que la agresividad de este ácido no es la suficiente para que el carbonato desaparezca totalmente. El difractograma D representa el espectro de la sepiolita liofilizada. No se reconocen cambios estructurales ni disminución de la cristalinidad con respecto a la muestra natural. Además, no se identifican reflexiones de dolomita, aunque si se identifican pequeñas señales correspondientes a la presencia de trazas de calcita.

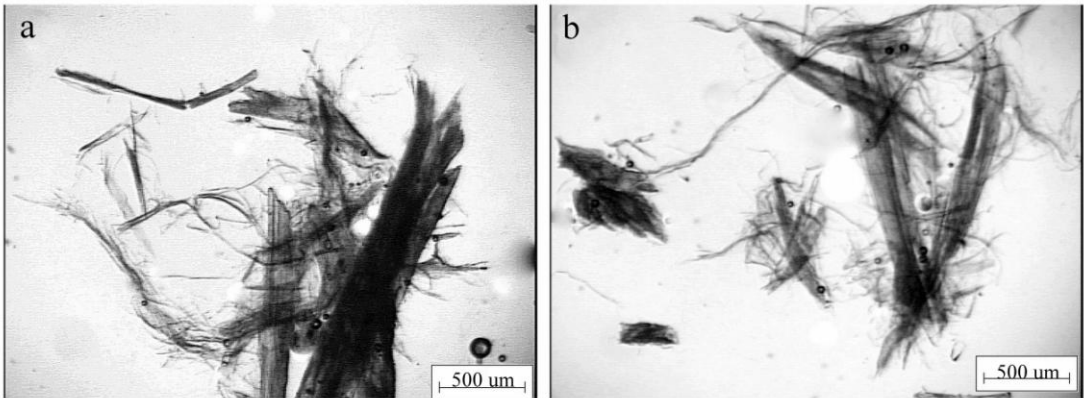
### Microscopio petrográfico-Estereomicroscopio

En secciones delgadas, la sepiolita natural presenta una coloración de incoloro a gris, relieve bajo  $n < \text{bálsamo}$  y birrefringencia relativamente fuerte. La extinción es aproximadamente paralela con elongación positiva (largo-lento). En las Figuras 5a y 5b, se muestra el contacto de la sepiolita con la roca de caja dolomítica. El mineral presenta hábito fibroso, una gran flexibilidad y elongación paralela a las fracturas preexistentes. El tamaño de las mismas en algunos casos es mucho mayor, excediendo la magnificación del microscopio. Entre la dolomita y la sepiolita, se observa una venilla de carbonatos (calcita), que se extiende a lo largo de todo el contacto (Figura 5a). Esta venilla presenta un ancho de  $250 \mu\text{m}$  y, por las relaciones mineralógicas, se formó con posterioridad a la dolomita y junto con la sepiolita. Claramente se pueden reconocer dos generaciones de carbonatos, una de la roca original con un gran desarrollo de cristales y otra posterior, con cristales de menor tamaño y en forma de venillas. En algunos sectores de los contactos se reconoce talco como mineral de alteración.



**Figura 5.** Microscopía de polarización sobre secciones delgadas (con nicols cruzados). a) venilla de calcita entre la sepiolita y la roca de caja. b) sepiolita fibrosa.

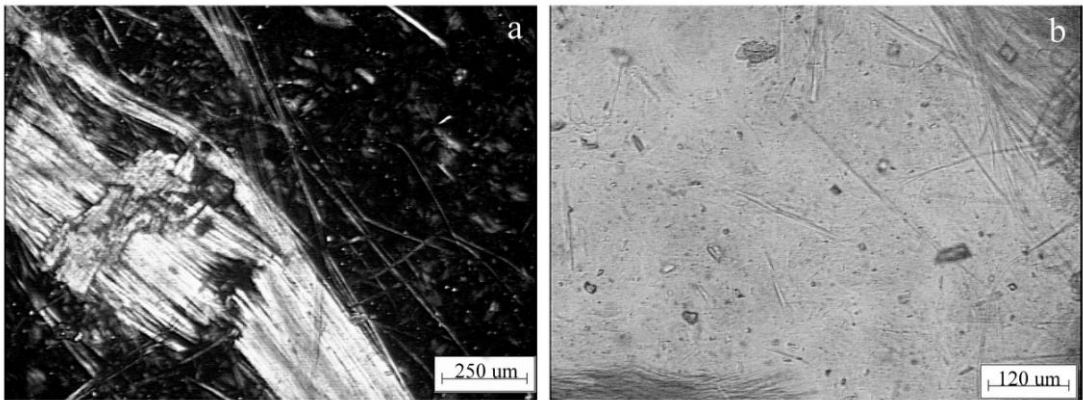
Luego del tratamiento con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{HCl}$ , se analizaron los resultados mediante microscopía óptica. Se pudo distinguir que las fibras tratadas con ácido acético redujeron significativamente su tamaño a lo largo de su eje cristalográfico “*a*”, observándose en algunos casos quiebres perpendiculares a su máxima elongación. En las fibras de menor tamaño se destaca la flexibilidad y el entrelazamiento natural de las mismas. En algunos casos, las fibras conservaron su tamaño original, observándose la aglomeración y rigidez inicial del mineral. Además, se distinguieron pequeños cristales de dolomita entre las fibras (Figura 6a). El mineral tratado con  $\text{HCl}$  presenta características morfológicas similares a las tratadas con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Se observó reducción de tamaño del orden del micrón, quiebres, flexibilidad y aglomeración. No se reconocieron cristales de dolomita entre las fibras. Cabe destacar que con ambos tratamientos, las fibras en su mayoría se disgregaron en entidades de menor tamaño y la longitud se redujo notoriamente (Figura 6b), lo que contradice con los resultados encontrados por DRX.



**Figura 6.** Microscopía de polarización sobre secciones delgadas (con luz paralela. a) fibras tratadas con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y b) fibras tratadas con  $\text{HCl}$ .

Como resultado del empleo del ultrasonido, se observó la formación de una red tridimensional de fibras submicrométricas, presentando una consistencia tipo gel que se caracteriza por una sobresaturación de agua dentro de la estructura cristalina de la sepiolita. En la misma se analizó la disposición de las fibras, observándose un alto grado de entrelazamiento y sin orientación preferencial.

Los haces de fibras de mayor tamaño no prevalecen en la muestra gelificada, distinguiéndose en algunos casos la incipiente separación de fibras individuales y la presencia de carbonatos en forma de cristales (Figura 7a). En la Figura 7b, con mayor magnificación, se muestra la disposición de estos cristales y fibras sueltas dentro del gel. Resultados análogos se encontraron en bibliografía (Simonton *et al.*, 1988).

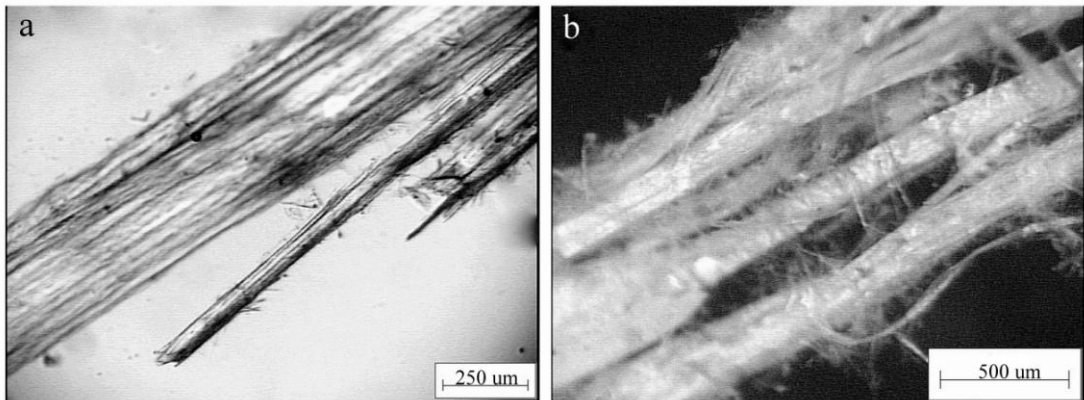


**Figura 7.** Microscopía óptica. a) Fibras mayores con cristales de carbonatos, con nicoles cruzados y b) cristales dentro del gel, sin analizador.

Las fibras liofilizadas, a diferencia de los resultados obtenidos con los otros tratamientos, conservan, en su mayoría, la longitud inicial. Son extensas, finas y elásticas. En estado

natural, se encuentran muy comprimidas entre sí, haciendo difícil su separación manual. Con los resultados obtenidos a partir de liofilización, en secciones delgadas, se observó que las fibras se separaron, generando “paquetes” menos densos y con radios más pequeños. A su vez, se puede distinguir que existe una separación de las fibras menores (del orden del micrón) de las de mayor tamaño. No se reconocieron cristales de carbonatos (Figura 8a).

Bajo lupa, se observó la separación de las fibras liofilizadas de mayor tamaño, generando espacios libres entre sí como resultado del proceso de congelamiento del agua en los canales zeolíticos. A su vez en éstas, se reconocen fibras menores (del orden de los pocos micrones) que continúan la separación de las mayores (Figura 8b).



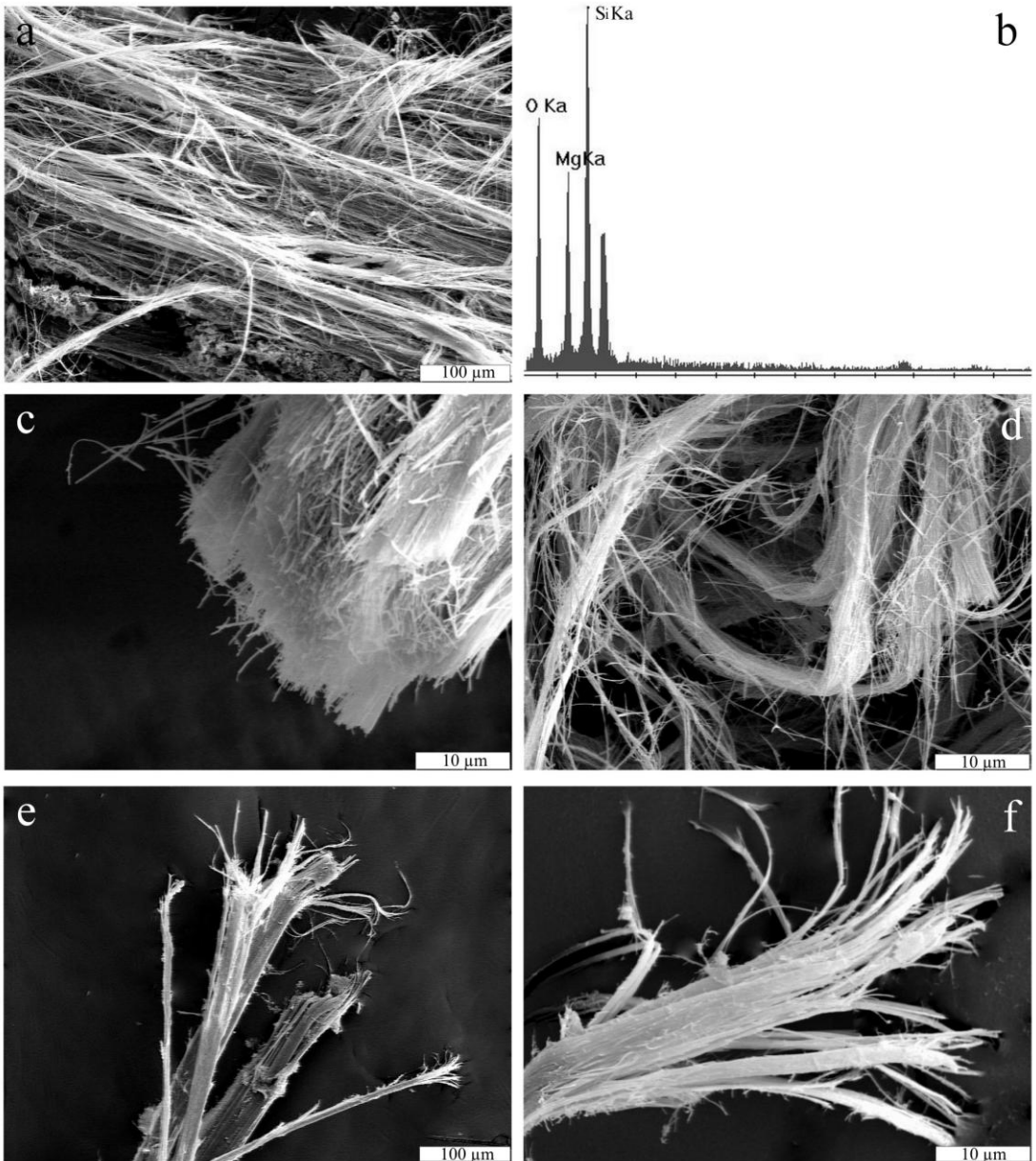
**Figura 8.** Fibras liofilizadas. a) bajo microscopio petrográfico sin analizador y b) bajo esteromicroscopio.

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El efecto de los distintos tratamientos sobre la morfología de la sepiolita fue observado mediante SEM. En la muestra natural se reconoció la elongación y flexibilidad de las fibras, detectándose curvaturas de las mismas a 90°. En el análisis global de la muestra, no se observaron fibras individuales, sino que se distinguió el entrelazamiento natural de las mismas (Figura 9a). Además, se identificaron cristales de carbonatos correspondientes a la roca de caja. El análisis de EDS permitió identificar Si, Mg y O (Figura 9b).

A simple vista, las fibras tratadas con ácido modificaron su morfología, color y tamaño, generando aglomeración y acortamientos a lo largo de su máxima elongación. Bajo microscopio electrónico, se observó que estas fibras se encuentran dispuestas en paquetes compactos, sin mostrar separación de las puntas (Figura 9c). En tanto que, en otros sectores, se conserva la flexibilidad original debido a la presencia de fibras separadas de los paquetes (Figura 9d). No se reconocen cristales de carbonatos.

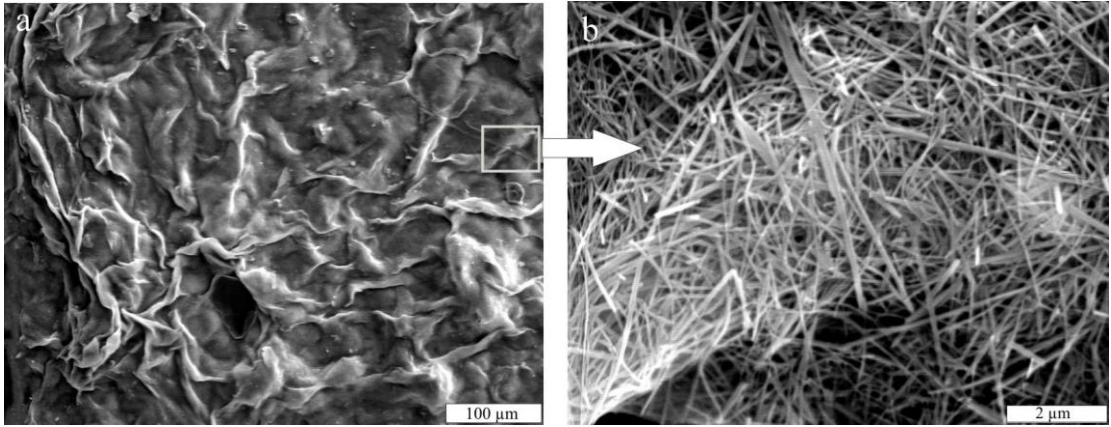
La sepiolita liofilizada presenta diferencias con respecto a los tratamientos anteriores, relacionadas a la apertura sustancial de las puntas de los grandes paquetes y la conservación de su longitud. Las fibras mantienen la unión central entre ellas, aunque en los bordes y puntas se separan significativamente en fibras menores, con una mayor flexibilidad que el paquete que las contiene (Figura 9e). Con una mayor magnificación, se reconocen las puntas de las fibras liofilizadas totalmente separadas (Figura 9f).



**Figura 9.** SEM. a) sepiolita natural, b) EDS del mineral original, c) puntas de fibras tratadas con ácido, d) flexibilidad de las fibras tratadas con ácido, e) fibras liofilizadas y f) detalle a mayor magnificación de las puntas liofilizadas.

Como resultado de la exposición de la sepiolita con ultrasonido, en la Figura 10 se presentan detalles de la morfología alcanzada, con diferentes magnificaciones. Como primera apreciación, se obtiene una consistencia tipo gel, producto de la suspensión de nanofibras de

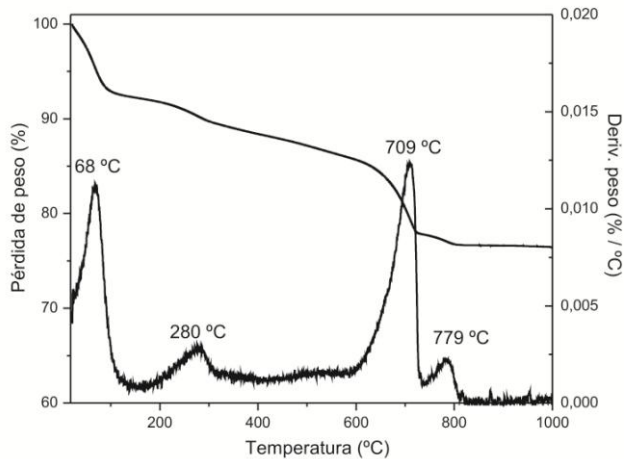
sepiolita en agua. A través de las imágenes de SEM, se pudo distinguir que el gel se traduce a una red tridimensional de fibras de reducida longitud. La presencia de pliegues es consecuencia de la extracción de agua contenida en el interior de la estructura gelificada, al ser secada para el preparado de la muestra.



**Figura 10.** Imágenes SEM de fibras expuestas al ultrasonido a diferentes escalas.

### Análisis térmico

El resultado del análisis térmico se presenta en la Figura 11 en la que se muestra la curva termogravimétrica junto a su derivada. En la primera de ellas, se observan cuatro cambios de pendiente debido a las reacciones endotérmicas irreversibles que se producen con pérdida de peso. En 68°C se libera el agua físicamente adsorbida.

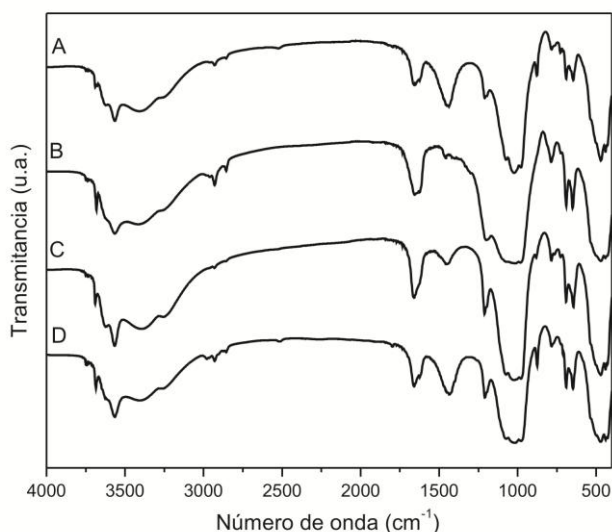


**Figura 11.** Curva TGA y DTG de la sepiolita.

Posteriormente, a los 280°C ocurre otra disminución en la masa que puede asociarse con la liberación de agua zeolítica. A 709°C, se produce la pérdida del agua unida a los cationes  $Mg^{2+}$ , en coordinación octaédrica. Finalmente, en 779°C se produce la deshidroxilación de la sepiolita. Como la presencia de carbonatos en la sepiolita natural ha sido detectada previamente mediante DRX, es esperable que en la curva termogravimétrica la descomposición de estos carbonatos se superponga con los picos detectados en 709 y 719°C, respectivamente. La pérdida de masa total para la sepiolita natural es de 23.6%.

### Espectroscopía infrarroja

La Figura 12 muestra los espectros FTIR de la sepiolita natural (A) junto con los productos obtenidos a partir de los diferentes tratamientos empleados. Las bandas que se observan en la sepiolita natural se describen en la Tabla 1. En los espectros de las sepiolitas (B) y (C), tratadas con HCl y  $CH_3COOH$ , respectivamente, se observa una disminución de intensidad en las bandas 2522, 1437 y 877  $cm^{-1}$ , relacionadas con la presencia de calcita. Como era esperable, con los tratamientos ácidos se eliminan los carbonatos, siendo mayor la purificación en el caso de HCl, respecto de  $CH_3COOH$ , por ser un ácido inorgánico. Las bandas correspondientes a contaminación secundaria detectadas en 2929 y 2856  $cm^{-1}$ , no son eliminadas con el tratamiento con ácido clorhídrico como consecuencia de la baja concentración empleada. En el espectro correspondiente a la sepiolita liofilizada (D), se observan las bandas de los carbonatos y de contaminación secundaria, debido a que este tratamiento preferentemente favorece a la separación de las fibras y no a su purificación.



**Figura 12.** Espectros FTIR de la sepiolita natural y tratada. A: sepiolita natural, B: tratada con HCl, C: tratada con  $CH_3COOH$  y D: liofilizada.

**Tabla 1.**Asignación de las bandas detectadas para la sepiolita natural.

<b>Asignación de las bandas detectadas para la sepiolita natural</b>	
<b>N de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación</b>
3688 y 3565	Estiramiento de los grupos OH (pertenecientes a Mg <sub>3</sub> OH) unidos a los iones Mg <sup>2+</sup>
618	Estiramiento H-O-H de las moléculas de agua unidas débilmente a Si-O
3408	Vibraciones H-O-H del agua adsorbida
2929 y 2856	Contaminación secundaria.
522, 1437 y 877	Calcita
1657	Deformación del grupo OH del agua
1209, 1073 y 979	Vibración Si-O de la capa tetraédrica
1021	Estiramiento de Si-O y de Si-O-Si de la capa tetraédrica
784	Cuarzo secundario
728	Dolomita
691	Vibración <i>bending</i> de Mg <sub>3</sub> OH
645	Vibración <i>bending</i> de los grupos OH unidos a los iones Mg <sup>2+</sup> octaédricos
470	Vibración <i>bending</i> de Si-O
440	Vibración Si-O-Mg

## CONCLUSIONES

La sepiolita de este trabajo se analizó con el fin de encontrar un método relativamente sencillo de disgregación y purificación, de modo tal que pueda ser directamente aplicable en su explotación. Se analizaron tres métodos: liofilización, ultrasonido y ataque ácido. Las sepiolitas se analizaron antes y después de cada tratamiento por tres técnicas independientes. A partir de los resultados obtenidos se concluyó que:

Los tratamientos ácidos permitieron la purificación de la sepiolita mediante la eliminación de los carbonatos de la roca de caja. Por DRX se comprobó que la estructura del mineral se conservó luego de ser sometida a estos tratamientos, aunque su cristalinidad disminuye sensiblemente. Con respecto a la separación de las fibras, con este método se obtienen fibras aglomeradas y no se reconocen en su mayoría separaciones a lo largo de su máxima

elongación. Además, se produce una importante reducción de su longitud. Desde el punto de vista para su utilización industrial este tratamiento no es recomendable debido a los cambios en la cristalinidad del mineral y reducción de las fibras.

El tratamiento de liofilización produce un cambio morfológico sustancial en las fibras. Las mismas se separan y sus puntas y bordes se abren notablemente respecto a las iniciales. Las fibras conservan la longitud inicial, siendo éste el tratamiento más favorable para la separación de las mismas. En cuanto a la pureza, sólo presentan trazas de calcita remanente.

A partir de la exposición de la sepiolita al ultrasonido, se observó el desarrollo de una estructura gelificada, producto del alto grado de entrelazamiento de nanofibras que retienen moléculas de agua en su interior. Estos resultados son sorprendentes, dado que las fibras se separan en microfibrillas pero no se logra purificarlas totalmente.

A partir de los resultados obtenidos con ultrasonido se plantea la necesidad de profundizar el estudio de esta red tridimensional para nuevas y futuras aplicaciones.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten inferir que el mineral sepiolita puede procesarse de modo sencillo y ser usado con alto valor agregado en distintas industrias de nuestro país, sustituyendo la actual importación de la misma.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur, a la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo brindado. Agradecemos también la colaboración de la Ing. María Julia Yañez en la obtención de las micrografías SEM y al Sr. Rodolfo Salomón en la compaginación de las láminas.

## REFERENCIAS

- Aranda, P., R. Kun, A. Martín-Luengo, S. Letaïef, I. Dekany and E. Ruiz-Hitzky, 2008. Titania–Sepiolite Nanocomposites Prepared by a Surfactant Templating Colloidal Route. *Chem. Mater.* 20:84–91.
- Benlikaya, R., M. Alkan and I. Kaya, 2009. Preparation and characterization of sepiolite-poly(ethyl methacrylate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) nanocomposites. *Polym. Compos.* 30: 1585–1594.
- Bokobza, L., A. Burr, G. Garnaud, M.Y. Perrin and S. Pagnotta, 2004. Fibre reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly(hydroxyethyl acrylate). *Polym. Int.* 53: 1060–1065.
- Cortelezzi, C.R., Marfil, S.A. and Maiza, P.J. 1994. A sepiolite of large crystalline growth from “La Adela” mine province of Río Negro, Argentina. *N.Jb.Miner. Mh.* 1994, H.4, 157-166, Stuttgart 1994.
- Esteban-Cubillo, A., C. Pecharromán, E. Aguilar, J. Santarén and J.S. Moya, 2006. Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite. *J. Mater. Sci.* 41: 5208–5212.
- Galán, E. and M.I. Carretero, 1999. A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite. *Clays Clay Miner.* 47: 399–409.
- García, N., M. Hoyos, J. Guzmán and P. Tiemblo, 2009. Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 94: 39–48.

- Gómez-Avilés, A., M. Darder, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, 2007. Functionalized carbon-silicates from caramel-sepiolite nanocomposites. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46: 923–925.
- International Centre for diffraction Data (ICDD) 1993. *Mineral Powder Diffraction File Databook*, 1-42: 614-615, Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A.
- Jones, B.F. y E. Galán, 1988. Sepiolite and Palygorskite. En: *Reviews in Mineralogy*. Bailey S.W. (Ed), 19, Min. Soc. Amer., 631-674.
- Maiza P.J. y S.A. Marfil, 1993. Diaclasas mineralizadas con sepiolita de cantera La Adela, Provincia de Río Negro, Argentina. XII Congreso Geol. Argentino. Mendoza. V: 82-86.
- Martin Vivaldi, J.L., M.A. Caballero, M. De la Calle y R. Ylhenaff, 1971. Estudio mineralógico de los niveles arcillosos del polje de Zafarraya. Granada. España. *Estudios Geol.* 27:137-144.
- International centre for diffraction data (ICDD) 1993. *Mineral Powder Diffraction File Data book*, Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A.
- Pecharromán, C., A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J.S. Moya, E. Aguilar, J. Santarén and A.J. Alvarez, 2006. Monodisperse and Corrosion-Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 89: 3043–3049.
- Ruiz-Hitzky, E., M. Darder, P. Aranda, M.A. Martín del Burgo and G. del Real, 2009. Bionanocomposites as New Carriers for Influenza Vaccines. *Adv. Mater.* 21: 4167–4171.
- Ruiz-Hitzky, E., 2001. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *J. Mater. Chem.* 11: 86–91.
- Simonton, T.C., Komarneni S. and R. Roy, 1988. Gelling Properties of Sepiolite Versus Montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 3: 165-176.
- Turhan, Y., P. Turan, M. Dogan, M. Alkan, H. Namli and O. Demirbas, 2008. Characterization and Adsorption Properties of Chemically Modified Sepiolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 1883–1895.

Recibido: 14 de junio de 2011

Aceptado: 10 de octubre 2011