

ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS
Y NATURALES DE ZARAGOZA

**LAS ARCILLAS COMO MINERALES INDUSTRIALES:
CAOLINES, BENTONITAS Y ARCILLAS ESPECIALES**

DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. José Manuel González López

*EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE
CELEBRADO EL DÍA 19 DE OCTUBRE DEL AÑO 2000*

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL

Ilmo. Sr. D. Mateo Gutiérrez Elorza

ACADÉMICO NUMERARIO



ZARAGOZA

2000

ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS
Y NATURALES DE ZARAGOZA

**LAS ARCILLAS COMO MINERALES INDUSTRIALES:
CAOLINES, BENTONITAS Y ARCILLAS ESPECIALES**

DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. José Manuel González López

*EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE
CELEBRADO EL DÍA 19 DE OCTUBRE DEL AÑO 2000*

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL

Ilmo. Sr. D. Mateo Gutiérrez Elorza

ACADÉMICO NUMERARIO



ZARAGOZA

2000



Depósito legal: Z. 2.004 – 2000

Imprime:

Sdad. Coop. de Artes Gráficas
LIBRERÍA GENERAL
Pedro Cerbuna, 23
50009 Zaragoza

**LAS ARCILLAS COMO MINERALES INDUSTRIALES:
CAOLINES, BENTONITAS Y ARCILLAS ESPECIALES.**

POR EL

Ilmo. Sr. D. José Manuel González López



Excmo. Sr. Presidente
Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos
Señoras y Señores

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a los Sres. Académicos por haberme propuesto y aceptado como miembro de esta prestigiosa institución científica. Creo que para que se produzca tal tipo de distinción han de confluír dos factores: la magnanimidad de los responsables del nombramiento a la hora de enjuiciar los méritos del candidato y el valor científico real de dichos méritos. En este caso, considero que el primer factor ha sido el decisivo para que nos encontremos en esta situación, ya que los escasos méritos que hayan podido atribuirme no deberían considerarse como la consecuencia de una labor personal, sino como el fruto de las numerosas ayudas que he tenido la fortuna de recibir a lo largo de mi carrera universitaria. A este respecto, es de justicia reconocer la labor del añorado Profesor Félix Arrese, a cuya eficaz gestión se debe la existencia de la Sección de Ciencias Geológicas; él fue mi director de Tesis doctoral y quien me ayudó a iniciarme e interesarme por la ciencia de la Cristalografía y Mineralogía, contribuyendo en gran medida, con su ejemplo, a mi formación científica y personal en su más amplio sentido. Otra ayuda inestimable que he recibido y sigo recibiendo es la de mi mujer, la Profesora Constanza Fernández-Nieto, quien, valiendo mucho más que yo, siempre ha querido ir uno o varios pasos por detrás en lo referente a promoción académica, anteponiendo mis intereses personales a los suyos en cuantas actividades docentes e investigadoras he tenido que desarrollar. Sería interminable hacer referencia al resto de queridos amigos que me han ayudado en mis actividades profesionales, tanto de nuestra Universidad como de otras Universidades españolas, con todos los cuales estoy en deuda. Por todo ello, es fácilmente deducible y soy consciente de que mi aportación personal ha contribuido en muy escasa medida a la distinción con que me ha honrado la Academia de Ciencias y, de ahí, que la considere como el reconocimiento a los valores personales y científicos de todas las personas que han hecho posible que hoy ocupe la Cátedra de Cristalografía y Mineralogía de nuestra Universidad y, sobre todo, una muestra de la benevolencia con que los miembros de la Academia han tratado mi caso. Por todo lo cual les reitero mi más profundo agradecimiento.

Con el tema elegido para esta disertación pretendo introducir a los que no son especialistas en las propiedades y en la versatilidad de las aplicaciones de algunos de los denominados genéricamente minerales de la arcilla que, como veremos, sobrepasan con mucho aquéllas que nos son más o menos familiares.

LAS ARCILLAS COMO MINERALES INDUSTRIALES: CAOLINES, BENTONITAS Y ARCILLAS ESPECIALES.

INTRODUCCION

La explotación de minerales por el hombre es tan antigua como la humanidad de tal modo que la minería puede considerarse como una de las profesiones más antiguas. El hombre primitivo utilizó minerales inicialmente como pigmentos y herramientas para moler y cortar. Con el progreso de la civilización se desarrolló y amplió la explotación de los recursos naturales y, consecuentemente, de los minerales. En la actualidad están apareciendo constantemente nuevas utilidades de los minerales como consecuencia del creciente desarrollo tecnológico y de la demanda de nuevos productos, lo que estimula la investigación en la aplicación de los recursos naturales disponibles a estos nuevos productos.

Un "mineral industrial" puede definirse, en un sentido amplio, como un material geológico (mineral, líquido o gas) que se obtiene mediante operaciones mineras y que representa un material no metálico y no combustible que tiene valor comercial. Por tanto, en esta definición se excluyen las menas metálicas, el carbón y el petróleo, los cuales, sin embargo, se suelen incluir habitualmente en la familia de los minerales industriales en las estadísticas sobre la producción mineral nacional o internacional. También se excluye lo que podría considerarse, según la definición anterior, como el "mineral" de mayor utilidad: el agua (Manning, 1995).

Desde un punto de vista más estricto y considerando, en primer lugar, que un mineral es un sólido natural y homogéneo, generalmente formado por procesos inorgánicos, cristalino y con una composición química y unas propiedades físicas fijas o variables dentro de un rango definido y, en segundo lugar, que tenga valor comercial, podríamos diferenciar como minerales de interés económico tres amplias categorías: las menas metálicas, las gemas y los minerales industriales en un sentido más estricto. Así estos últimos serían aquellos que sin ser menas metálicas ni gemas tengan valor comercial. Entre ellos ocupan un lugar destacado los que genéricamente se denominan "minerales de la arcilla" que constituyen una de las materias primas más abundantes, versátiles y asequibles. De su aprovechamiento hay evidencias a lo largo y ancho de nuestro Planeta, desde los albores de la humanidad hasta nuestros días.

En siglos pasados las arcillas se utilizaron en la producción de materiales para la construcción y cerámicos y actualmente se siguen utilizando en estas industrias, pero, además, en este siglo las arcillas han llegado a ser una parte importante de la tecnología industrial, jugando diversos papeles en los procesos de fabricación y siendo constituyentes principales de productos tales como los plásticos y algunas sustancias alimenticias, así como interviniendo en áreas tan sofisticadas como la de la catálisis heterogénea, lo que ilustra el alcance de la utilidad de estos minerales.

Es conveniente indicar que lo que generalmente se conoce con el término "arcilla" hace referencia a un material natural constituido principalmente por minerales de grano fino y que generalmente presenta un comportamiento plástico cuando se le añaden cantidades apropiadas de agua, es decir, que en tales circunstancias es susceptible de ser moldeado, y que al ser sometido a procesos de secado o cocción queda endurecido. Como las arcillas contienen habitualmente abundantes minerales del grupo de los filosilicatos, durante mucho tiempo se ha mantenido una equivalencia entre los términos minerales de la arcilla y filosilicatos, hasta que recientemente el Comité de Nomenclatura de la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (A.I.P.E.A.) ha ampliado la gama de minerales posibles definidos como "minerales de la arcilla" al incluir en los mismos tanto a los filosilicatos como a aquellos otros minerales que les confieran las propiedades citadas. Además de estos componentes, las arcillas naturales suelen contener otras fases minerales asociadas generalmente como componentes minoritarios, tales como cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, óxidos e hidróxidos, etc., fases cristalinas orgánicas y fases no cristalinas, tales como sílice coloidal, geles de hidróxido de hierro, geles orgánicos, etc., Así pues, de estos componentes, los que son minerales e imparten plasticidad al material global forman parte de los "minerales de la arcilla", aunque no pertenezcan a la familia de los filosilicatos, mientras que el resto de los componentes se denominan "fases asociadas a los minerales de la arcilla".

Dentro de los recursos naturales disponibles, los minerales de la arcilla constituyen unos de los minerales industriales más importantes, si no son los más importantes. Anualmente se emplean millones de toneladas de arcillas en una gran variedad de aplicaciones en campos tan diversos como la geología, la agricultura, la industria, la construcción y la conservación del medio ambiente.

Cuando una materia prima, como es el caso de las arcillas, se transforma para un uso o fin determinado se obtiene un "material". Un ejemplo sencillo de este tipo de transformación para las arcillas es el proceso de fabricación de un material

cerámico, en el que la materia prima arcillosa se hace plástica mediante la adición de una cantidad adecuada de agua, se moldea y se somete a un tratamiento térmico, en el proceso denominado de cocción, para obtener una pieza de la forma deseada, que es resistente y duradera.

Los materiales estructurales son aquellos que tienen una utilidad específica basada en sus propiedades mecánicas. Estos materiales tienen gran importancia en la industria de la construcción, del transporte, en instalaciones fabriles y en muchos sectores e infraestructuras, siendo ejemplos típicos de ellos los ladrillos, los aceros estructurales o los materiales compuestos como la fibra de vidrio-resina epoxi. Cuando el cometido concreto que tiene que desempeñar un material dado se realiza operando a través de un determinado mecanismo (electro-mecánico, electro-óptico, etc.), entonces se dice de éste que es un "material funcional". Por lo general, este tipo de materiales actúan formando parte de un dispositivo diseñado para realizar funciones de carácter específico.

PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS

Las propiedades de los minerales de la arcilla y sus causas constituyen los aspectos más importantes de la mineralogía de arcillas y son esenciales para comprender su papel y comportamiento, tanto en la naturaleza como en sus aplicaciones. La estructura interna y composición química de cada mineral de la arcilla le confiere unas características muy específicas de reactividad química. Sus tamaños de partícula (inferiores a las 2μ) y las morfologías específicas de sus cristales (generalmente planares y en otros casos con formas de listones y fibras) son la causa de otras propiedades más bien físicas. Ambas contribuyen a una interacción de las arcillas con su ambiente que las hace ser importantes agentes de las interacciones que conciernen a la biosfera. Así pues, las arcillas son activas tanto física como químicamente y se combinan con el agua para formar suspensiones, mezclas pastosas y pastas, cambiando su tamaño de partícula efectivo; además, captan iones o moléculas sobre sus superficies o en las partes internas de sus estructuras, con lo que llegan a ser agentes químicos de transferencia o de transformación.

Una propiedad muy importante de las arcillas es la del intercambio iónico. Según demuestra la electroforesis, la mayoría de los minerales de la arcilla están cargados negativamente, por lo que la mayor parte del intercambio implica a los cationes que compensan estas cargas negativas. La carga negativa de un mineral



de la arcilla se puede originar por sustituciones isomórficas en su estructura y por reacciones superficiales, tales como las de los enlaces "rotos" en los bordes de los cristales. Las proporciones de carga de origen diferente varían de un mineral a otro y, por ejemplo, los enlaces rotos en los bordes de los cristales es la causa principal de la capacidad de cambio catiónico de la caolinita, mientras que las sustituciones en la estructura lo son en el caso de las esmectitas. Los valores de esta propiedad se miden en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca, y varían desde 3-15 para las caolinitas, a 10-40 para las illitas y cloritas, y hasta 80-150 para las esmectitas.

Dado el pequeño tamaño de partícula de las arcillas, las suspensiones de arcillas en agua son de naturaleza coloidal y las dispersiones coloidales se caracterizan por la tendencia de sus partículas a agregarse. Los choques entre las partículas dispersas en medios líquidos se producen como consecuencia del movimiento "browniano" de las mismas debido a la agitación térmica de las moléculas de agua, y la estabilidad de las suspensiones viene determinada por la interacción entre las partículas durante esos choques. En disolución acuosa, la carga negativa no localizada de las partículas de arcilla está compensada inmediatamente en la zona más próxima por los iones positivos de la disolución acuosa. La zona siguiente, más alejada de la superficie de la partícula de arcilla, está constituida por iones positivos y negativos en abundancia decreciente (modelo de la doble capa difusa). Con concentraciones muy bajas de electrolitos, las partículas de arcilla se repelen entre sí por su carga superficial negativa intrínseca. Con la adición de electrolitos, los iones positivos se adhieren a las superficies de las partículas de arcilla y éstas tienden a ser atraídas a la misma capa de cargas positivas, con lo que se crea un efecto de coagulación o floculación, cambiando fuertemente las condiciones de flujo del sistema arcilla-agua. Las cargas superficiales de los bordes de las partículas de arcilla llegan a ser progresivamente más positivas a pH bajos debido a la adsorción de iones H^+ , y más negativas a pH altos por la adsorción de iones OH^- . Como las cargas de las superficies planas son negativas debido a las sustituciones isomórficas de cationes con valencia alta por cationes con valencia más baja en la estructura, las interacciones borde-con-cara (EF) entre las partículas (estructura en castillo de naipes) serán más probables a pH bajos. La estructura cara-con-cara (FF) se favorece por procesos de apilamiento o agregación entre partículas que conducen meramente a la formación de partículas más gruesas y posiblemente más grandes, pero que no forman flóculos ni gelifican el sistema, mientras que las estructuras en castillo de naipes son más voluminosas y llevan, con cantidades moderadas de arcilla, a la gelificación o floculación del sistema. La generación de estas estructuras depende, aparte de la concentración del electrolito, de la constitución del complejo de cambio. En arcillas cálcicas o de carga

elevada, las interacciones de tipo electrostático tienden a desarrollar estructuras paralelas (FF), mientras que en arcillas sódicas la repulsión de la doble capa difusa tiende a favorecer las asociaciones en castillo de naipes (EF), que también se favorece por los procesos que tienden a comprimir el desarrollo de la doble capa (concentración de electrolito). Es evidente que la sensibilidad a estos procesos es mayor en las arcillas que tienen cationes intercambiables. En los materiales naturales, los modelos de asociación pueden estar más estrechamente controlados por cualquier revestimiento superficial sobre las partículas, más bien que por las propiedades intrínsecas de las mismas partículas.

Otra propiedad importante de las arcillas es que no sólo pueden fijar cationes sobre sus superficies o en posiciones intracristalinas, sino que a menudo pueden presentar moléculas orgánicas como especies adsorbidas o absorbidas. Esto hace que las arcillas puedan ser vehículos para el transporte de moléculas orgánicas, lo que lleva a situaciones muy interesantes, tales como las relacionadas con los problemas de los riesgos de residuos tóxicos. Muchos problemas de contaminación ambiental están determinados por la manera en que interactúan los contaminantes con las superficies de los materiales tamaño arcilla. Los minerales de la arcilla pueden actuar como transportadores y reguladores de contaminantes tales como los metales Zn, Pb, Cd, Cu, etc., que son muy insolubles en las aguas superficiales y frecuentemente sorbidos sobre las superficies de las arcillas. Por ello la dispersión de los contaminantes en el ambiente depende de los procesos que controlan la dispersión y acumulación de los sedimentos de grano fino. Los efectos tóxicos potenciales y la bio-disponibilidad de los contaminantes dependen de cómo son sorbidos en el material arcilloso y de cómo puede alterarse esta sorción por cambios en el ambiente químico, tales como los de pH y Eh, ya sea durante el transporte o bien después de su decantación y depósito.

Entre los diversos minerales de la arcilla destacan por la variedad de sus aplicaciones la caolinita, las esmectitas y los minerales fibrosos: sepiolita y paligorskita, que son las especies de las que nos vamos a ocupar. Aunque todas ellas poseen las características estructurales comunes a los filosilicatos, tales como la presencia de unidades modulares constituidas por capas tetraédricas y octaédricas ensambladas para formar láminas, presentan diferencias relativas a la organización de estas capas y a su número por unidad estructural laminar, así como en sus composiciones químicas. Como consecuencia de estas diferencias muestran propiedades diferentes.

Las características importantes relativas a las aplicaciones de los minerales de la arcilla citados son: el tamaño y la forma de sus partículas, la química superficial, el área superficial, la carga superficial y otras propiedades específicas para aplicaciones particulares, tales como la viscosidad de sus suspensiones en agua, el color, la plasticidad, las resistencias en verde, en seco y tras cocción, la adsorción, la abrasión y el pH. Conviene resaltar que en todas las aplicaciones los minerales de la arcilla desempeñan una función y no son componentes inertes del sistema.

A continuación trataremos por separado cada uno de los minerales de la arcilla seleccionados, describiendo sus particularidades estructurales, sus composiciones, propiedades y aplicaciones más relevantes.

LOS CAOLINES

Las rocas denominadas "caolines" están constituidas mayoritariamente por uno de los siguientes minerales: caolinita, haloisita, dickita y nacrita. El más común de todos ellos es la caolinita, aunque los restantes forman ocasionalmente depósitos explotables comercialmente, tales como los de haloisita (Murray et al., 1977), los de dickita (Sudo y Shimoda, 1978) y los de nacrita (Hanson et al., 1981). El término "arcilla de China" se ha utilizado como sinónimo de caolin.

Los caolines se forman por alteración de silicatos alumínicos, principalmente de feldespatos, en un ambiente cálido y húmedo. Los caolines que han sido alterados "in situ", ya sea por procesos de meteorización o de alteración hidrotermal, retienen generalmente la textura y forma de la roca madre y se les conoce como "caolines primarios". Los caolines que han sido transportados y depositados por sedimentación en ambientes acuosos dulces o salobres se conocen como "caolines secundarios". Ambos tipos de caolines son explotados y utilizados comercialmente. Estos depósitos suelen contener otros minerales, principalmente en la fracción no arcillosa de grano más grosero, tales como cuarzo, micas, goethita, hematites, pirita, rutilo, anatasa, ilmenita y cantidades traza de turmalina, zircón y otros minerales pesados, así como otros tipos de minerales de la arcilla, tales como illita y esmectita. La mayoría de estos minerales deben eliminarse previamente a su comercialización mediante procesos de refinamiento y lavado que refuerzan sus principales características comerciales, tales como la blancura y la refractariedad.

El rendimiento de las rocas caoliníferas varía generalmente entre el 10 y el 20%, esto es, se necesitan de 10 a 20 toneladas de tales rocas para producir de 1 a 2 toneladas de caolín lavado. Casi siempre la extracción implica la formación de suspensiones acuosas que se refinan por procesos de elutriación o clasificación granulométrica en hidroseparadores (tanques de sedimentación, centrífugas o hidrociclones, o bien combinando estos equipamientos). Durante el refinado las propiedades tales como el color y las de flujo o reológicas pueden ser beneficiadas mediante operaciones tales como el tratamiento químico, la separación magnética de campo alto, la flotación con espumas, la floculación selectiva, la deslaminación y la calcinación.

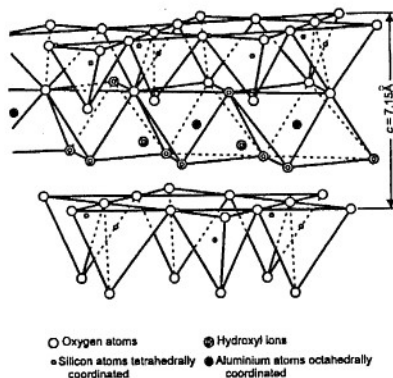


Figura 1 : Estructura de la caolinita.

Composicionalmente, la caolinita es un silicato aluminico hidratado con un grado muy bajo de sustituciones isomórficas. La estructura de la caolinita es la de un filosilicato del tipo 1.1 dioctaédrico, es decir, sus unidades estructurales laminares están constituidas por una capa tetraédrica y una capa octaédrica ensambladas al compartir los oxígenos apicales de la primera. Los cationes Si se alojan en la capa tetraédrica coordinados con cuatro oxígenos y los cationes Al en la capa octaédrica, coordinados con los oxígenos apicales de los tetraedros y con grupos hidroxilos. Con respecto a otros filosilicatos, en esta estructura hay poca sustitución de dichos cationes por otros, aunque puede haber algo de Fe sustituyendo al Al y algo de Al sustituyendo al Si.

La causa de las variedades estructurales, denominadas politipos, es el mayor o menor grado de orden en el apilamiento de las láminas estructurales 1:1 que

forman los cristales, existiendo caolinitas desordenadas, semiordenadas y ordenadas. El desorden estructural de la caolinita puede obtenerse fácilmente por molienda en seco o deslaminación en húmedo. Konta (1977) demostró la variación en el grado de cristalinidad de la caolinita en las diversas secciones tecnológicas de una planta de lavado por la acción de la energía mecánica y química. Una deslaminación controlada que ayuda a obtener una distribución de tamaño de grano uniforme del producto final es muy importante para conseguir unas propiedades físicas constantes, tales como la resistencia en seco y la capacidad de flujo de la suspensión concentrada de los caolines utilizados en la industria cerámica. Al descender la cristalinidad u ordenamiento de la caolinita aumenta la resistencia en seco. Entre los caolines naturales, los secundarios suelen ser de peor cristalinidad que los primarios debido al golpeo que sufren las partículas durante el proceso del transporte. El grado de cristalinidad de la caolinita es también importante en el efecto de adsorción de moléculas de agua de las suspensiones, en donde los cristales de caolinita alcanzan algún grado de hidrólisis. Las superficies planas de las partículas se erizan con radicales ácidos, mientras los bordes reciben una carga positiva. El grado de disociación de los radicales ácidos confiere un pH característico a las suspensiones acuosas. La presencia de cationes marginales es la responsable de la floculación en el sistema caolinita-agua y la tarea de los agentes dispersantes, por ejemplo el Na_2CO_3 , consiste principalmente en neutralizar la carga positiva que orla las caras cristalinas (Dimanche et al., 1974).

Las sustituciones isomórficas limitadas en las láminas 1:1 de la caolinita hacen que la carga neta sea mínima, lo que da cuenta de su baja capacidad de cambio catiónico. Las cargas superficiales más comunes en la caolinita se producen por los enlaces rotos en los bordes de los cristales laminares (Grim, 1962). Las propiedades de sorción, tanto la adsorción como la absorción, que están relacionadas con las sustituciones y el área superficial de los cristales, son muy importantes en muchas aplicaciones industriales. La caolinita tiene un área y una carga superficiales relativamente bajas comparada con las de otros minerales de la arcilla, tales como las esmectitas y los minerales fibrosos y, por ello, presenta propiedades de sorción relativamente más bajas. Con respecto a su morfología, las fotografías en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas de caolinita muestran que, en general, tiene formas cristalinas de placas pseudoexagonales, en partículas muy pequeñas, y de apilamientos de placas con formas vermiculares cuando las partículas son más groseras.

Otro atributo importante de la caolinita, relacionado con su composición química, es su color blanco o casi blanco. Además, entre sus propiedades, destacan

las de flujo o reológicas, que son muy buenas en suspensiones con concentraciones altas (70%) de sólido, lo que es particularmente importante en una de las aplicaciones principales de los caolines: el revestimiento del papel. Su buena reología está justificada por la ausencia de déficit de carga en sus láminas estructurales, su área superficial relativamente baja, su buena morfología cristalina y su tamaño de partícula fino y con una amplia distribución de tamaños.

La caolinita es blanda, con una dureza alrededor de 1,5 en la escala de Mohs, lo que significa que los caolines relativamente puros no son abrasivos. Esta propiedad es muy importante en muchas aplicaciones industriales, ya que el caolín es más blando que casi todos los materiales con los que llega a estar en contacto y, consecuentemente, el deterioro y desgaste de los equipos es mínimo.

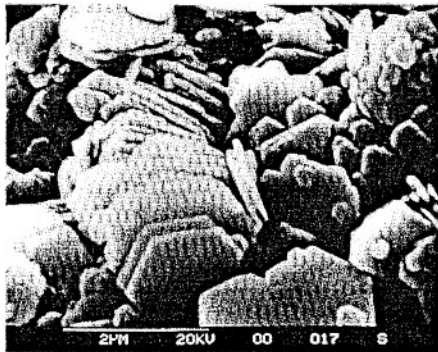


Figura 2: Imagen de la caolinita en SEM.

Los caolines relativamente puros son refractarios y funden a temperaturas próximas a los 1850°C. En la mayoría de los casos, los caolines y particularmente unas arcillas caoliníferas denominadas "ball clays" o "arcillas de bolas" son materiales plásticos que cuecen con un color blanco o casi blanco. El nombre deriva del método original de extracción, que consistía en cortar la arcilla en bolas con un peso de 12 a 14 Kg. Las bolas estaban constituidas principalmente por caolinita, aunque contenían también cantidades minoritarias de esmectitas. En su estado natural son con frecuencia oscuras, con colores grises, azules o negros, debido a las impurezas orgánicas. Esta materia carbonosa es eliminada en las primeras etapas de la cocción, por lo que algunos bolos presentan una coloración clara o casi blanca tras la cocción si su contenido en hierro es bajo. La impureza más predominante en las arcillas de bolos es el cuarzo del tamaño arena que, en algunos bolos, llega hasta el 66%, correspondiente a un 80% de SiO₂ total. La plasticidad y el color de cocción de estas arcillas, unidas a una contracción baja, hacen de ellas unas

materias primas muy valiosas para materiales cerámicos. Las arcillas de bolas presentan generalmente una granulometría muy fina, con un 50 a 90% de sus partículas con un diámetro esférico equivalente menor de 1μ , un poder aglomerante apreciable y una refractariedad inferior a la del caolín puro, mostrando un color marfil o crema claro tras la cocción. Están constituidas básicamente por caolinita asociada con illita (0-30%) y cuarzo (10-25%), finamente divididos, con pequeñas cantidades de clorita, esmectita e interestratificados illita/esmectita y con frecuencia contienen materia orgánica. Son siempre arcillas sedimentarias con características específicas de cada depósito y con variaciones de calidad incluso dentro de un mismo depósito. Esto hace que los productores tengan que recurrir a formular mezclas para mantener una uniformidad de calidad en las arcillas de bolas que se comercializan. Los métodos de beneficio citados anteriormente para refinar caolines raramente se utilizan en las arcillas de bolas, por ser técnicamente difíciles y/o relativamente caros. En la industria cerámica estas arcillas se utilizan en la composición de productos tales como el azulejo, la porcelana eléctrica y el gres sanitario. El tamaño de partícula de las arcillas de bolas, mucho más fino que el del caolín, hace que tengan una mayor plasticidad y unos módulos de rotura más altos. Una de las razones principales por las que las arcillas de bolas se añaden a los cuerpos cerámicos es para elevar su plasticidad y la resistencia de las piezas en verde y en cocido.

El caolín es uno de los minerales industriales más versátiles en sus diversas aplicaciones porque es químicamente inerte en un rango de pH de 4 a 9, es blanco o casi blanco, tiene un buen poder de recubrimiento y opacidad cuando se utiliza como pigmento o extensor en sus aplicaciones de revestimiento y de carga, es blando y no abrasivo, tiene un tamaño de partícula fino, es plástico, refractario y cuece con un color blanco o casi blanco. Tiene una conductividad baja tanto para el calor como para la electricidad, es hidrofílico y se dispersa fácilmente en agua.

Las cantidades mayores de caolines se consumen en la industria del papel, como carga en la hoja o para el recubrimiento de su superficie. Sus propiedades físicas de tamaño de grano fino y morfología planar son útiles para el acondicionamiento y procesamiento de los materiales. El pequeño tamaño de grano de sus partículas permite que actúen como relleno en los espacios entre las fibras de celulosa de la matriz del papel. Además, en las prensas que procesan los materiales del papel en hojas finas, las partículas de caolinita tienden a orientarse por la presión en los procesos de laminación, dando reflectividad y brillantez al papel. En la industria del papel, las propiedades importantes del caolín son la

dispersión, la reología, la brillantez y blancura, la suavidad y el brillo, la resistencia, la receptibilidad a la tinta y, por ello, su cualidad de ser imprimible.

La caolinita es hidrofílica y, con la adición de una pequeña cantidad de dispersante químico para anular las cargas de los bordes de sus partículas debidas a enlaces rotos, se dispersa fácilmente en agua. Por ello, los caolines se utilizan ampliamente en las formulaciones para el revestimiento del papel y para la fabricación de pinturas basadas en agua. La dispersión de las partículas de caolinita en un sistema basado en agua es esencial para que el caolín imparta las propiedades de facilidad para imprimir en ella, suavidad y opacidad a una hoja de papel revestida (Murray, 1984). La forma de las partículas de caolinita es otro factor importante en su utilización industrial. Las partículas de caolinita se orientan como placas finas sobre una superficie revestida debido a su naturaleza bidimensional plana. Esta orientación confiere a la superficie revestida un satinado o resplandor y, en el caso del papel revestido, una calidad excelente para la impresión.

Otras utilidades importantes de los caolines y arcillas caoliníferas están en la industria cerámica, particularmente en la producción de piezas de pasta blanca de alta calidad tales como porcelanas, vajillería de mesa, aisladores, sanitarios y materiales refractarios. Una arcilla caolinífera que no reúna las propiedades físicas y químicas necesarias para ser utilizada en la industria del papel puede tener excelentes propiedades cerámicas. Un ejemplo lo constituyen las denominadas "fire clays" o "arcillas refractarias", que son unas arcillas sedimentarias de refractariedad no inferior a 1500°C y que cuecen con un color castaño claro. Estas arcillas suelen presentarse en la naturaleza bajo capas de carbón o intercaladas entre ellas y, en algunos casos, se las denomina "underclays". Están constituidas esencialmente por caolinita, asociada con cantidades también importantes, aunque variables, de cuarzo, mica, dickita, illita, esmectita, interestratificados illita/esmectita y materia orgánica. Se utilizan habitualmente en la fabricación de loza de mesa y en cerámica ornamental. En la formulación de un cuerpo cerámico para este tipo de loza participan la caolinita (40-50%), el cuarzo (40-45%) y feldespato o mica (5-20%). La temperatura de vitrificación sin señal alguna de deformación del cuerpo cerámico se sitúa entre 1120 y 1250°C, con colores que van desde el gris claro, gris u ocre amarillento hasta pardo-rojizo, dependiendo del contenido en hierro (porcentaje de Fe_2O_3) y de la atmósfera del horno.

Un tratamiento que se utiliza para producir productos con valor añadido a partir de caolines es la calcinación. La caolinita calcinada se denomina "chamota". La calcinación implica el calentamiento del caolín a temperaturas elevadas para

producir la deshidroxilación de la caolinita y la reorganización de su estructura, lo que se produce a una temperatura de 550 a 570°C. La caolinita deshidroxilada se denomina metacaolinita y al seguir calentándola hasta 650-700°C se obtiene un producto voluminoso con propiedades que le hacen ser un dieléctrico excelente que se utiliza como carga en los revestimientos de cables eléctricos. Un segundo tipo

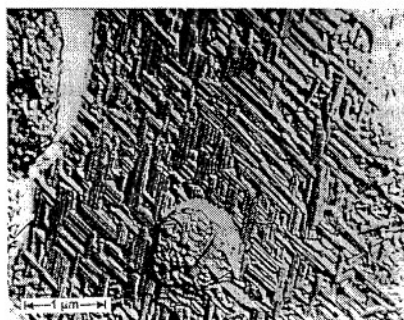


Figura 3 : Imagen de una caolinita calcinada en SEM.

de producto calcinado es el calentado a aproximadamente 1050°C, que es una temperatura superior a la de transformación de la metacaolinita en mullita, espinela y cristobalita. Las agujas de mullita y espinela que se forman en la superficie de las partículas que antes eran de caolinita son excelentes puntos de dispersión de la luz que dan al producto un alto grado de brillantez y una buena opacidad. Este producto se utiliza como extensor para el TiO_2 en muchas aplicaciones para reducir los costes de formulación, particularmente como carga y revestimiento en el papel y en las pinturas. Otra utilidad de este producto es como abrasivo muy fino en los compuestos para la limpieza y el pulido de los automóviles. Un tercer producto calcinado es el calentado hasta los 1300°C para producir una escoria refractaria que puede añadirse a las mezclas refractarias para reducir la contracción y aumentar la refractariedad.

Unas de las arcillas caoliníferas que constituyen excelentes materias primas para la manufactura de chamotas son las denominadas "flint clays" o "arcillas duras o de pedernal". Estas arcillas son más caoliníferas y más refractarias que las denominadas "fire clays" o "arcillas refractarias" y, por tanto, contienen más Al_2O_3 que éstas, a lo que contribuye además su contenido en hidróxidos de aluminio tales como gibbsita, boehmita y diasporo. Estas arcillas duras o de pedernal están compuestas por placas hexagonales de caolinita, subhédricas a euhédricas, apiladas con tamaños que llegan hasta alrededor de 1μ en secciones transversales,

aunque la mayoría de ellas oscilan entre 0,2 y 0,5 μ . Los cristales de este tipo de caolinita ultramicrocristalina desarrollan una textura estrechamente empaquetada y finamente interconectada que hace que el sedimento sea resistente a humedecerse con agua, homogéneo en composición química y con una fractura concoidea igual en todas las direcciones. Estas arcillas duras suelen estar coloreadas desde sombras de grises a negro carbón por su contenido en materia orgánica de composición muy parecida a la del carbón.

Algunas variedades de este tipo de arcillas contienen diversas mezclas de illita y moscovita clásticas y, si su contenido es demasiado alto, no se utilizan en la manufactura de refractarios porque los elementos alcalinos contenidos en estos minerales actúan como fundentes y rebajan sustancialmente la temperatura de fusión. Un 1 o 2% de óxidos de metales monovalentes y divalentes en la materia prima desprovista de SiO₂ libre puede no afectar a la refractariedad, pero si está presente el cuarzo de grano fino entonces se genera un vidrio silicatado de alcalinos o alcalino-térreos y el cuerpo funde a temperaturas relativamente bajas. Además de las micas y compuestos del hierro, accesorios tales como la alunita sódica, el yeso secundario y raramente la calcita o la dolomita pueden ser perjudiciales (Konta, 1981). En algunos casos, cantidades moderadas de illita (menores del 20%) pueden ser necesarias para proporcionar la expansión por recalentamiento adecuada. Como material aglomerante para la caolinita calcinada o chamota se utilizan principalmente arcillas refractarias de elevada plasticidad y fuerza aglomerante y con un amplio rango entre la temperatura de vitrificación y la de deformación (Konta, 1981).

En otras aplicaciones se utilizan caolines tratados previamente para modificar su química superficial. Como ya se ha comentado, la caolinita es hidrofílica y puede ser fácilmente dispersada en agua. Cuando está tratada con agentes activadores de superficie, iónicos o no iónicos polares, su superficie se modifica y pasa a tener características hidrofóbicas u organofílicas. Estas caolinitas con superficies modificadas son ampliamente utilizadas en las industrias de los plásticos y del caucho para mejorar la dispersión y producir cargas más funcionales. Aquí, de nuevo, las propiedades útiles son el tamaño y la forma de las partículas de caolinita. En los plásticos, el caolín se utiliza ampliamente como carga porque mejora varias características deseables, tales como la obtención de superficies más suaves, acabados más atractivos y una mayor estabilidad dimensional y resistencia al ataque químico. Los fabricantes de cloruro de polivinilo (PVC) utilizan caolín como agente reforzante que hace también que el PVC sea más duradero. En poliésteres reforzados de vidrio, el caolín proporciona una mejor capacidad de flujo en la fabricación de productos grandes tales como cascos para embarcaciones y piezas



de automóviles. También se utiliza el caolín en los revestimientos de pavimentos de vinilo. Los caolines calcinados o parcialmente calcinados se emplean como carga en los aislamientos de alambres de PVC para mejorar la resistencia eléctrica del revestimiento plástico.

La industria del caucho utiliza muchas toneladas de caolín como carga o extensor, tanto en el caucho natural como en el sintético. El caolín es incorporado a la mezcla de látex para mejorar la consistencia, la resistencia a la abrasión y la rigidez del caucho. Otro factor adicional y muy importante es que rebaja los costes del producto de caucho acabado.

Otra utilidad industrial del caolín es como parte íntegra de los catalizadores del "cracking" o despolimerización del petróleo para la obtención de los productos ligeros del petróleo que se utilizan habitualmente en el mundo moderno (Hettinger, 1991). La caolinita no se utiliza por sus propiedades catalíticas, sino porque el tamaño y la forma de sus partículas facilitan el desarrollo de una estructura porosa especial, por su elevada pureza y por su fácil conversión a las estructuras de las ceolitas. La caolinita puede tratarse con hidróxidos de Na, Ca, Mg y K que, cuando son calentados a alrededor de 100°C, convierten la caolinita en estructuras de ceolitas con diferentes tamaños de poros (cavidades estructurales). Estas ceolitas sintéticas son empleadas principalmente como catalizadores del "cracking" para el refinamiento del petróleo y para removilizar el agua de las corrientes de gases.

De todo lo expuesto hasta aquí se deduce que el caolín es ciertamente un mineral industrial muy versátil y valioso. Sólo unos pocos caolines de los que se explotan en el mundo pueden ser utilizados en el revestimiento del papel, debido a los estrictos requisitos referentes al color y baja viscosidad. Sin embargo, muchos otros depósitos son útiles para sus aplicaciones como carga o en la industria cerámica y, de ahí, que se deban realizar evaluaciones cuidadosas de cada depósito para determinar si la materia prima puede o no ser procesada para unas u otras aplicaciones industriales.

LAS BENTONITAS:

Esmectita es el nombre genérico que recibe un grupo de filosilicatos cuyas composiciones corresponden a la de silicatos aluminicos y/o magnésicos de Na, Ca, Mg, Fe y Li, hidratados. Las especies más importantes son montmorillonita (Na o Ca), beidellita (Ca) y nontronita (Fe), entre las dioctaédricas (Al), y saponita, estevensita (Mg) y hectorita (Li), entre las trioctaédricas. Las rocas en las que las

esmectitas son los minerales dominantes se denominan "bentonitas", nombre que procede de la localidad de Fort Benton, Wyoming (USA) y, corrientemente, se conoce como bentonita al producto de la alteración, en el entorno de la superficie terrestre (meteorización), de rocas volcánicas ricas en materiales vítreos. El término de bentonita fue definido por Ross y Shannon (1926) como una arcilla originada por alteración de material vítreo ígneo, normalmente de tobas o cenizas volcánicas. Más recientemente, Grim y Güven (1978) redefinieron el término bentonita como cualquier arcilla compuesta predominantemente por esmectitas, independientemente de su origen.

Los depósitos económicamente importantes de bentonitas pueden ser de dos tipos: de alteración hidrotermal "in situ" y sedimentarios. La formación de arcillas esmectíticas por alteración hidrotermal requiere un material madre adecuado, tal como rocas ígneas básicas y, especialmente, intermedias que proporcionan plagioclasas como material madre potencial, ya que para que puedan precipitar las esmectitas se necesitan fluidos con altas razones de cationes alcalinos y alcalino-térreos respecto al hidrógeno y que sean ricos en sílice. Este tipo de depósitos suelen ser de dimensiones relativamente pequeñas respecto a los sedimentarios aunque, no obstante, en algunos países tales como Grecia, Italia, Japón, África del Sur y en España, los de Almería, constituyen recursos importantes de bentonitas.

Los depósitos principales de bentonita, a escala mundial, se registran en cuencas sedimentarias del Mesozoico y del Terciario, siendo los más conocidos e importantes los de Wyoming (USA), en donde las bentonitas forman capas de hasta 3 m de potencia y en las que, asociados a la montmorillonita dominante, se encuentran illita, moscovita, feldespato, cuarzo y ceolitas como componentes minoritarios. La formación de depósitos sedimentarios de esmectitas requiere un ambiente alcalino y confinado que evite la removilización de los cationes relativamente móviles (alcalinos y alcalino-térreos) que entran en su composición. Entre los factores que favorecen su formación se pueden citar, además de un material precursor adecuado, una cuenca de depósito en la que puedan acumularse por los procesos sedimentarios naturales, que el depósito esté protegido de la erosión tras la formación de la esmectita y que no haya estado sometido a cambios profundos de tipo diagenético y/o metamórfico, por los que las esmectitas se transforman en filosilicatos de mejores cristalinidades y más estables, tales como illitas y cloritas, según su composición; de ahí que no existan depósitos importantes de bentonitas en formaciones del Paleozoico.

Esencialmente, existen cinco tipos de bentonitas corrientemente utilizadas en la industria: dos de bentonitas naturales, la sódica y la cálcica, y tres de bentonitas tratadas o activadas, la activada con alcalinos, la tratada con ácidos y la bentonita organofílica. El tratamiento de las bentonitas naturales mejora ciertas propiedades y produce materiales con una mayor diversidad de aplicaciones. La bentonita cálcica tratada con alcalinos (polvo de Na_2CO_3 al 4 o 5%, con adición de agua hasta alcanzar la plasticidad y calentada a 100°C) mejora su capacidad de hinchamiento; la bentonita tratada con ácidos inorgánicos, que promueven la disolución de los carbonatos asociados y la del Fe, Al y Mg, aumenta de superficie específica y de porosidad; la bentonita organofílica, resultante del revestimiento de las partículas de esmectita sódica por moléculas orgánicas polares con cadenas largas, se hace hidrofóbica y apta para la intercalación de moléculas orgánicas (disolventes u otros agentes) y forma una estructura gelatinosa, espesadora y tixotrópica.

Los minerales del grupo de las esmectitas presentan estructuras de filosilicatos del tipo 2:1, es decir, en sus estructuras laminares cada lámina consiste en dos capas tetraédricas cuyos oxígenos apicales apuntan en sentido contrario y una capa octaédrica central, intercalada entre las tetraédricas, con las que comparte los oxígenos apicales y que completa sus poliedros de coordinación con los grupos OH situados en el centro de los cercos senarios que forman dichos oxígenos. En estas capas se producen considerables sustituciones, de Si por Al en las capas tetraédricas y de Al por Mg o Fe en las octaédricas, que originan una descompensación de cargas y que producen una carga negativa neta por unidad laminar. Esta carga negativa neta puede oscilar desde 0,2 hasta 0,6 por mitad de celdilla unidad, con un valor medio en torno a 0,4 (Newman y Brown, 1987). La compensación de tal déficit de carga se realiza mediante cationes tales como Na, Ca, Mg y minoritariamente K, que se intercalan en las posiciones interlaminares, en forma hidratada, y que pueden intercambiarse fácilmente, por lo que se denominan cationes de cambio. La hidratación varía con el tipo de catión de cambio, así mientras las montmorillonitas sódicas tienen una capa de agua en la posición interlaminares, las cálcicas generalmente tienen dos. La carga superficial de las esmectitas es la responsable de su elevada capacidad de cambio catiónico, que oscila entre 60 y 100 miliequivalentes por 100 g

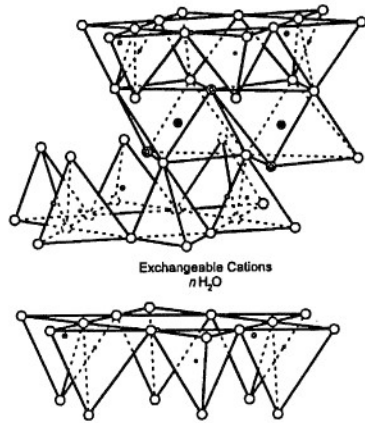


Figura 4 : Estructura de las esmectitas

de arcilla seca, siendo este valor mayor para las esmectitas sódicas que para las cálcicas. Además, estos cationes y moléculas de agua intercambiables pueden ser reemplazados por moléculas orgánicas polares, tales como las del etilén-glicol, aminas cuaternarias y polialcoholes, propiedad importante para la obtención de algunos productos orgánico-arcillosos de gran utilidad. La capacidad de hidratación variable que presentan las esmectitas hace que el volúmen que ocupan varíe en función de la presión de vapor de agua ambiental y, por ello, se las denomina genéricamente "arcillas hinchables", propiedad que es más acusada en las sódicas que en las cálcicas.

Generalmente las esmectitas presentan formas de escamas u hojuelas muy finas, con tamaño de partícula muy pequeño, lo que les confiere un área superficial muy grande cuando están bien dispersadas, mucho mayor que el de las caolinitas. Su carga, su capacidad de cambio catiónico y su gran área superficial hacen que las esmectitas presenten un alto grado de sorción para muchas sustancias (aguas, aceites, otros productos químicos, etc.); por otra parte, la carga, el tamaño fino de partícula y su capacidad de hinchamiento hacen que cuando se mezclan con agua, particularmente las variedades sódicas, se obtengan suspensiones con una viscosidad elevada con bajas concentraciones de partículas sólidas (10%). Estas propiedades básicas de las esmectitas, muy diferentes de las de la caolinita, las hacen útiles en diversas aplicaciones industriales.



Figura 5 : Imagen de una esmectita sódica en SEM

El color de las esmectitas es variable, desde blanco a castaño, pardo, pardo-verdoso a verde azulado y, cuando es blanco, controla su utilización en algunas aplicaciones.

Las bentonitas sódicas se utilizan principalmente para barros de sondeos, como aglomerantes para el moldeo de arenas de fundición, como peletizantes para menas de hierro y, en ingeniería civil, como impermeabilizantes para la retención de aguas u otros tipos de fluidos en lagunas, barreras, diques y todo tipo de canales o reservorios, así como en la impermeabilización de los lugares de almacenamiento de residuos, etc. (Murray, 1991). En la primera aplicación citada, se utilizan bentonitas sódicas, que son muy expandibles y pueden hinchar hasta 10 veces o más su volumen cuando se introducen en agua. Esta elevada capacidad de hinchamiento, junto con su carga (relacionada con su estructura y composición) y su gran área superficial (relacionada con su morfología y tamaño de partícula) hacen que presenten elevadas propiedades de viscosidad y tixotropía, lo que da cuenta de su eficacia en los barros de sondeos en los que las rocas perforadas contengan agua dulce. En las perforaciones profundas para alcanzar, por ejemplo, reservorios de petróleo, se necesita un fluido que refrigere para que el taladro sea eficaz, y la viscosidad de la mezcla de esmectita-agua es adecuada para tal fin. Por otra parte, el petróleo o el agua en profundidad se encuentran a presión elevada y, para que el fluido sea efectivo en el agujero perforado, debe ser más denso que el agua y, por ello, la bentonita cumple en estos fluidos dos funciones: de lubricante y de elevador de la densidad del fluido. En esta aplicación la propiedad de la esmectita que se solicita es la de formar suspensiones acuosas estables, más bien que sus propiedades químicas absorbentes. Con sólo un 5% de bentonita sódica se produce un fluido tixotrópico, muy viscoso y con poca permeabilidad del bizcocho que cumple

con las especificaciones requeridas para los fluidos de sondeos. Estas propiedades no son tan acusadas en el caso de bentonitas cálcicas, por lo que necesitan un tratamiento previo (intercambio catiónico) con compuestos sódicos para ser útiles en esta aplicación.

Otra de las aplicaciones importantes de las bentonitas que se han citado anteriormente es como aglomerante en las arenas de fundición, a las que aporta consistencia y plasticidad. Estas arenas consisten en arena de cuarzo y bentonita a las que se les añade agua para hacerlas plásticas. Posteriormente, la mezcla de arena, arcilla y agua se moldea con la consistencia suficiente como para que mantenga la forma al retirar el molde. Después, se vierte el metal fundido en su interior. En esta aplicación, las propiedades importantes de la bentonita son la resistencia a la compresión en verde y en seco, la capacidad de flujo, la resistencia al calor, la permeabilidad y la durabilidad, propiedades que varían en función de la cantidad de agua añadida (Grim y Güven, 1978). En las arenas de fundición se utilizan tanto bentonitas sódicas como cálcicas. Dado que las bentonitas cálcicas tienen mayor resistencia en verde, menor resistencia en seco y al calor, y mejor capacidad de flujo que las sódicas, habitualmente se utilizan diferentes mezclas de ambos tipos para obtener las propiedades óptimas de las arenas de moldeo para un metal particular.

Otra utilidad común de las bentonitas que se ha citado es para la peletización de menas de hierro (De Vaney, 1956). Los concentrados de mena finamente pulverizados son peletizados en bolas de 2,5 cm de diámetro para facilitar su transporte y para mejorar la alimentación de los altos hornos. La bentonita constituye alrededor del 0,5% en peso de los pelets. En este caso las propiedades importantes son la plasticidad y las resistencias en verde y en seco, relacionadas con la composición, el tamaño y la forma de sus partículas, siendo la bentonita sódica la más apreciada para la peletización de menas.

La elevada capacidad de hinchamiento de las bentonitas sódicas las hace útiles también como barreras para el agua, es decir, como materiales selladores a través de estructuras terrosas tales como presas, para evitar la filtración del agua en albercas y fosas de irrigación, para el almacenamiento de basuras en lugares que se rellenan con tierra, para los almacenamientos de residuos tóxicos y para la impermeabilización de los pavimentos de los edificios. De nuevo, las propiedades interesantes para estas aplicaciones son la capacidad de expansión, la baja permeabilidad del bizcocho, la capacidad de cambio iónico y el tamaño y la forma de las partículas de las esmectitas.

Además, las bentonitas cálcicas se utilizan como aglomerantes para los piensos de los animales. Junto a su poder aglomerante, ejercen la acción de absorbentes para las bacterias y ciertas enzimas que promueven el crecimiento y la salud del animal. Otra utilidad amplia y creciente de las bentonitas cálcicas es como absorbente de los residuos domésticos. En este mercado se utilizan gránulos de esmectita cálcica, tratados con desodorantes y también con algún porcentaje de esmectita sódica pulverizada, para producir camas de gatos. Además, algunas bentonitas cálcicas que se utilizan como absorbentes y decolorantes de aceites se conocen a menudo como "tierras de batán". En un sentido amplio, el término de "tierras de batán", que no tiene significado mineralógico ni composicional, se utiliza para cualquier arcilla u otro material terroso de grano fino que sea útil como absorbente y decolorante. Las tierras de batán fueron utilizadas inicialmente para extraer las grasas, aceites y otras sustancias de la lana de las ovejas para la fabricación de tejidos y, por ello, las bentonitas cálcicas utilizadas para fines absorbentes y decolorantes, que se comercializan como un producto granular, reciben este nombre. Tales materiales se aplican como soportes de insecticidas y fungicidas y como absorbentes de grasas, aceites, aguas u otras sustancias químicas orgánicas no deseables en los suelos de fábricas, hangares, garajes, almacenes, etc. Algunas esmectitas cálcicas son activadas con ácidos para removilizar los iones de las superficies y los bordes de las láminas estructurales, lo que aumenta la carga de la partícula de arcilla y las hace muy efectivas en la decoloración de aceites animales, vegetales y minerales. La esmectita cálcica se activa generalmente con HCl y con H_2SO_4 .

Aunque las bentonitas no se utilizan en cantidades importantes en la fabricación de piezas cerámicas, es conveniente saber que sólo una pequeña cantidad de esmectita añadida a una arcilla caolinífera apta para la fabricación de cerámica de pasta blanca, o a un caolín lavado, mejora sensiblemente su plasticidad y su resistencia mecánica. La adición de estas bentonitas no debe suponer un contenido total en Fe_2O_3 superior al 1,2% por el efecto nocivo para el color de la pieza. Sin embargo, si se añade un exceso de esmectita, se pueden ocasionar dificultades durante el proceso del secado que se reflejan en una contracción excesiva y un agrietamiento de las piezas cerámicas.

Unos productos especiales fabricados a partir de esmectitas sódicas, aprovechando su capacidad de intercambio iónico, son los compuestos orgánico-arcillosos. Las partículas de esmectita están cargadas negativamente de una manera difusa, es decir, no hay una densidad de carga alta en un punto dado de la

superficie aniónica. Como las moléculas polares tienen una zona cargada, libre, existe un alto grado de interacción química e incorporación de estas moléculas a las posiciones interlaminares de las esmectitas. Aunque tales interacciones son tan complejas como la química de las moléculas orgánicas, una regla básica para comprenderlas es seguir la suerte de los H^+ expuestos en las moléculas orgánicas, ya que es sabido que el cambio de función de estos átomos puede cambiar completamente las propiedades de las moléculas orgánicas. En el sistema arcilla-agua, los cationes interlaminares compensan las cargas negativas superficiales de las arcillas mediante los H^+ de sus moléculas de agua coordinadas. Al introducir moléculas orgánicas en la solución acuosa, compiten con el agua para asociarse a los cationes interlaminares; con moléculas orgánicas pequeñas la reacción interlaminar es de acomplejamiento catiónico. Las moléculas orgánicas más grandes, o más largas, pueden ser incorporadas en los espacios interlaminares sin los cationes de cambio, por enlaces de van der Waals y de hidrógeno, ambos débiles, lo que confiere una cierta movilidad a tales moléculas y la posibilidad de reemplazarlas por otras especies. Las moléculas alifáticas, lineales, más largas, pueden disponerse paralelamente o casi perpendicularmente a las láminas estructurales de la arcilla; las moléculas aromáticas, no lineales, asumen otras orientaciones en función de los iones H^+ lábiles. Si la solución contiene iones H^+ , éstos interaccionan con las moléculas orgánicas cambiando a menudo su carácter químico; los iones H^+ pueden competir con las moléculas orgánicas por las posiciones de cambio de las arcillas y, por ello, modificando el pH de la solución se puede controlar la cantidad de material orgánico absorbida. Por tanto, se puede absorber y desorber el material orgánico, y esto se utiliza en varios pasos de los procesos de fabricación.

Las utilidades de estas arcillas en la industria incluyen la hidrogenación de diferentes moléculas orgánicas y la clarificación de soluciones por absorbanza diferencial de moléculas pesadas, por ejemplo para corregir las impurezas que causen colores no deseados. Las esmectitas sódicas revestidas de cationes orgánicos son utilizadas como espesadoras en pinturas, grasas, fluidos de sondeos basados en aceites y para gelificar diversos líquidos orgánicos.

Otra aplicación de desarrollo reciente es la utilización de esmectitas sódicas en unos compuestos plásticos denominados nanocompuestos. La esmectita es sometida a un proceso de deslaminación para producir partículas extremadamente pequeñas y finas que después pueden ser tratadas con moléculas orgánicas para que, de la interacción con los polímeros plásticos, resulte un material muy fuerte y resistente al calor. Estos productos se están utilizando en nuestros días en ciertos

componentes plásticos de los automóviles. En la adsorción de polímeros sólo está implicada la superficie externa de las arcillas y no las posiciones interlaminares debido a la forma irregular de los polímeros

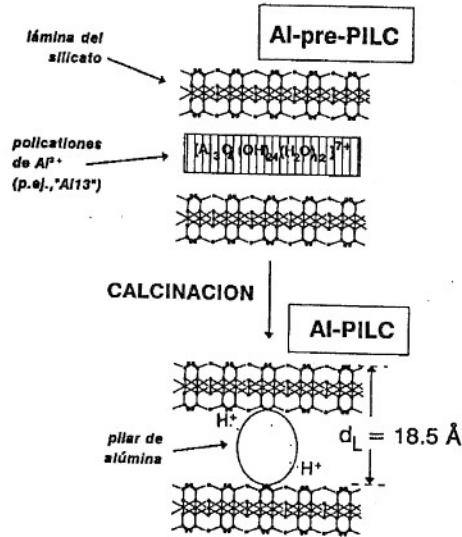


Figura 6 : Representación modélica del proceso de formación de un pilar de alúmina (etapa de calcinación) en el espacio interlaminar de una esmectita (Ruiz-Hitzky, 1995).

Otros productos, basados en el tratamiento de las esmectitas, son los denominados "materiales avanzados", de potencial interés en aplicaciones tales como absorbentes, catalizadores específicos, dispositivos electro-químicos, membranas selectivas y sistemas fotoeléctricos. Entre este tipo de productos se encuentran las denominadas "arcillas pilareadas" que se obtienen mediante la intercalación, en los espacios interlaminares de los filosilicatos del tipo 2:1 con carga (esmectitas), de policationes basados en oxihidróxidos de Al, Zr, Cr, etc., que son transformados posteriormente en óxidos por tratamiento térmico. La introducción de pilares, por ejemplo de alúmina, en la esmectita hace que, además de que se modifique su reactividad al variar la acidez del entorno, pueda controlarse la porosidad intrínseca del substrato mineral (poros mayores de 8Å) por la creación de galerías. Disponer de catalizadores de estas características resulta especialmente

útil al poder ser empleados para la transformación catalítica de moléculas orgánicas voluminosas dentro de espacios confinados como, por ejemplo, en las reacciones de transposición molecular asistida por microondas (Ruiz-Hitzky, 1998).

Estos materiales avanzados permiten nuevas aplicaciones ya que tienen una conductividad protónica elevada y constituyen una alternativa posible y válida para encontrar nuevos sistemas operativos en dispositivos tales como la pila de combustible. Se trata de un sistema electroquímico en el que las sustancias combustibles, como el hidrógeno o el metanol, se combinan con el oxígeno produciendo electricidad en un proceso limpio y económico en el que, entre otros, intervienen materiales de elevada conductividad protónica. De ahí el gran interés que existe actualmente en encontrar nuevos conductores protónicos de base inorgánica o polimérica (membranas PEM) y que los sistemas orgánico-inorgánicos derivados de las arcillas representen una contribución hacia la búsqueda de nuevos materiales funcionales de interés en estos dispositivos.

LAS ARCILLAS ESPECIALES:

Se conoce con este nombre a los depósitos de arcillas en los que los minerales dominantes son la paligorskita y/o la sepiolita. Los depósitos de interés económico son más bien raros, aunque se trata de dos minerales de la arcilla que son relativamente frecuentes en horizontes edáficos y en sedimentos. Las mayores concentraciones de estos minerales se han encontrado en depósitos formados en ambientes evaporíticos someros, perimarineros y lacustres (Jones y Galán, 1988), en los que se genera una u otra especie por transformación de esmectitas y/o precipitación directa a partir de soluciones alcalinas con actividades altas del Mg y la sílice. La producción anual de paligorskita, que en los Estados Unidos y en el argot minero se la conoce también con el nombre de atapulgita, es actualmente del orden de dos millones de toneladas que proceden principalmente de los depósitos del Mioceno del sudeste de los Estados Unidos (Florida y Georgia) y, minoritariamente, de otros depósitos de Senegal, España, Australia, India, Turquía, África del Sur y Francia. Respecto a la sepiolita, el principal productor mundial es España, que tiene el yacimiento más importante en los sedimentos del Mioceno de la cuenca de Madrid, con una producción de unas 800.000 toneladas anuales. En la Comunidad Autónoma de Aragón se explota actualmente por la empresa MYTA S.A. un depósito del Mioceno de arcillas sepiolíticas localizado en la cuenca del río Perejiles, entre las localidades de Mara y Orera. Otros países productores de arcillas sepiolíticas son los Estados Unidos (en Nevada), Turquía y China (Galán, 1996).

Los depósitos de estas arcillas suelen contener impurezas tales como cuarzo, feldespatos, carbonatos, yeso, cristobalita, esmectitas, ilitas, caolinita, clorita y óxidos de hierro. Algunos de estos minerales (cuarzo, feldespatos, esmectitas aluminicas, ilita, caolinita y clorita) son componentes detríticos transportados por las corrientes al medio sedimentario, mientras que los otros (carbonatos, yeso, ópalo y las esmectitas magnésicas) se originan paragenéticamente con la sepiolita y/o la paligorskita. Estas arcillas especiales se presentan habitualmente en forma de agregados terrosos compactos o bien con texturas de aglomerados fibrosos de baja densidad ($0,4-0,7 \text{ g/cm}^3$); suelen tener colores blancos, blanco-amarillentos, verdosos, grises o rosas. Los minerales se presentan como manojos de cristalitas aciculares aglomerados que se dispersan en agua y otros disolventes polares para producir un agregado enmarañado de fibras al azar en el disolvente.

La utilización comercial de estas arcillas especiales está basada en sus propiedades de sorción, reológicas y catalíticas, derivadas de sus características estructurales, morfológicas, dimensionales y composicionales.

Desde un punto de vista mineralógico, la paligorskita y la sepiolita son filosilicatos porque poseen en sus estructuras capas tetraédricas continuas de Si coordinado con oxígenos, aunque difieren del resto de los silicatos con estructuras laminares en que, en tales capas tetraédricas, existen inversiones periódicas en la polaridad u orientación de los tetraedros, lo que condiciona la discontinuidad lateral de las capas octaédricas acopladas a las anteriores. Por tanto, sus estructuras se pueden considerar constituidas por listones con estructuras de filosilicatos del tipo 2:1 que se unen entre sí mediante los enlaces Si-O-Si que ligan los tetraedros adyacentes invertidos de una misma capa tetraédrica. Los listones se extienden en la dirección del eje cristalográfico a y tienen una anchura media, a lo largo del eje cristalográfico b, de dos cadenas tipo piroxeno en la paligorskita y de tres cadenas tipo piroxeno en la sepiolita. Como consecuencia de la discontinuidad lateral de las capas octaédricas, paralelamente a la elongación de los listones y, por tanto al eje a, existen canales estructurales, que son más anchos en sepiolita que en paligorskita. La coordinación octaédrica de los cationes situados en los bordes de los listones se completa con moléculas de agua y el balance de carga, desajustado por las posibles sustituciones tetraédricas y/u octaédricas, se restablece mediante la entrada de un número pequeño de cationes de cambio en los canales estructurales, en donde se alojan también cantidades variables de agua ceolítica.

Las variedades estructurales de estas especies vienen definidas por los desplazamientos relativos, de magnitud próxima a la tercera parte del parámetro a_0 ,

de la celdilla unidad, entre las dos capas tetraédricas de cada listón 2:1. Estos desplazamientos pueden producirse en los dos sentidos de la dirección de elongación y originan, en función de sus secuencias, estructuras con simetrías rómbica o monoclinica. En sepiolita sólo se ha confirmado la simetría rómbica, mientras que en la paligorskita se conocen cristales rómbicos y monoclinicos.

Las estructuras de filosilicatos organizados en cadenas (listones), con diferentes anchuras en cada especie, les confiere un hábito fibroso, con las cadenas orientadas paralelamente a la longitud de las fibras. La longitud de las fibras es muy variable, oscilando desde aproximadamente 100Å hasta 4-5µ y, generalmente, las fibras de sepiolita suelen ser mayores que las de paligorskita.

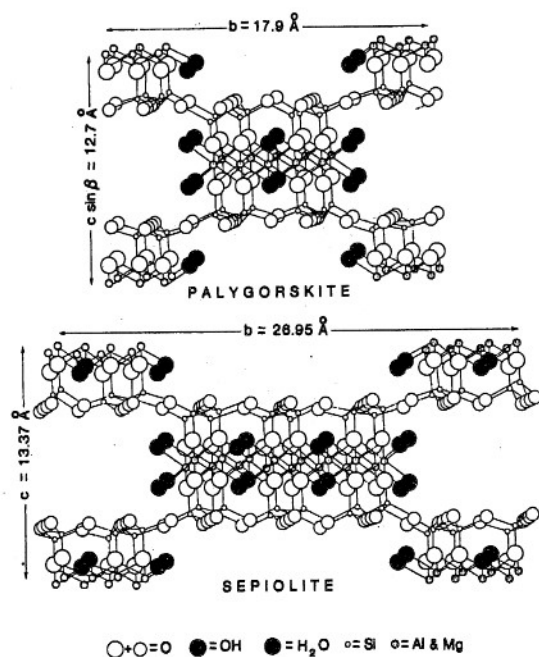


Figura 7 : Estructuras de los minerales fibrosos de la arcilla.

La sepiolita es un silicato magnésico hidratado próximo en composición a los filosilicatos del tipo 2:1 trioctaédricos, con una sustitución muy escasa de Si por Al en las posiciones tetraédricas y de Mg^{2+} por Fe^{2+} , Fe^{3+} y Al en las octaédricas, de tal modo que la mayoría de las sepiolitas no contienen prácticamente Al. Además,

pueden contener más agua ceolítica que las paligorskitas debido a las mayores dimensiones de sus canales estructurales.

La paligorskita suele presentar una ocupación octaédrica que la sitúa a medio camino entre las especies de filosilicatos 2:1 dioctaédricos y trioctaédricos, de manera que por cada cinco posiciones octaédricas presentan una ocupación media de cuatro, con entre 1,1 y 2,5 posiciones ocupadas por $Al+Fe^{3+}$ y entre 1,1 y 2,8 por el Mg (Paquet et al., 1987). Ambas especies fibrosas contienen cuatro moléculas de agua, por media celdilla unidad, enlazadas a los cationes octaédricos en los bordes de los listones y otras cuatro de agua ceolítica alojadas en los canales estructurales.

Las sustituciones citadas originan una carga moderada que hace que estas especies tengan una capacidad de cambio catiónico intermedia entre las de la caolinita y la de las esmectitas. Dicha capacidad de cambio puede variar entre 4 y 40 miliequivalentes por 100 g de arcilla seca, aunque los valores más altos probablemente estén relacionados con la presencia de impurezas en las arcillas fibrosas analizadas.

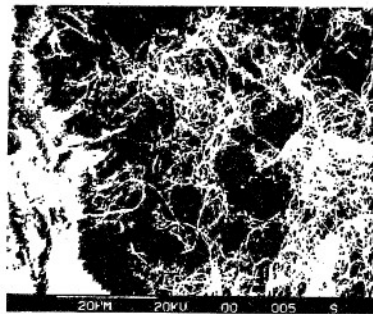


Figura 8 : Imagen de la paligorskita en SEM

La presencia de microporos y canales en estos minerales, junto a su tamaño de partícula fino y hábito fibroso, dan cuenta de sus grandes áreas superficiales. Las áreas superficiales externas e internas se han estimado que son de 400 y 500 m^2/g , respectivamente, para la sepiolita de Vallecas y de 300 y 600 m^2/g para la paligorskita de Attapulgius (Serna y van Scoyoc, 1979). No obstante, el área superficial específica BET de la sepiolita es de 300 m^2/g y la de la paligorskita es de 150 m^2/g .

El área superficial puede modificarse por calentamiento y por tratamiento ácido (López González et al., 1981; Cornejo y Hermosín, 1986, 1988; Suárez, 1992; Vicente Rodríguez et al., 1994). El área de la sepiolita es máxima tras un calentamiento a 150°C, temperatura a la que ha perdido alrededor del 10% del agua higroscópica, y decrece tras un tratamiento térmico entre 200 y 400°C debido a la destrucción de los microporos y al plegamiento de su estructura. El tratamiento ácido aumenta el área superficial porque destruye virtualmente los minerales y origina unos productos de sílice amorfa que preservan la morfología fibrosa (González et al., 1984; Cornejo y Hermosín, 1986). Por otra parte, la molienda en seco durante un periodo de tiempo corto (no más de 15 minutos) provoca el adelgazamiento de las partículas fibrosas y, por tanto, un aumento del área superficial sin alteración estructural.

Los minerales fibrosos de la arcilla, por sus grandes áreas superficiales, sus canales estructurales y sus hábitos fibrosos, presentan una capacidad alta para adsorber y absorber diversas sustancias, lo que los hace útiles en muchas aplicaciones industriales. Por sus capacidades de sorción, a estas arcillas especiales también se las conoce como tierras de batán.

En las estructuras de estos minerales existen tres tipos de centros de sorción activos: (a) los iones oxígeno en las capas tetraédricas de los listones; (b) las moléculas de agua coordinadas con los iones Mg^{2+} de los bordes de los listones (dos moléculas por cada ión Mg^{2+}); y (c) los grupos silanoles Si-OH a lo largo de los ejes de fibra (Serratos, 1979). Los grupos silanoles se forman por ruptura de enlaces Si-O-Si en las superficies externas, y compensan su carga residual aceptando un protón o un grupo hidroxilo para formar los grupos Si-OH. La abundancia relativa de estos grupos puede estar relacionada con las dimensiones de la fibra y los defectos cristalinos existentes, y aumenta con el tratamiento ácido.

Estas arcillas especiales tienen una amplia variedad de aplicaciones industriales. En comparación con las demás arcillas utilizadas en la industria química, la sepiolita y la paligorskita tienen algunas propiedades de sorción, reológicas y catalíticas, que están estrechamente ligadas a su textura, área superficial, porosidad, morfología, estructura y composición, que las hacen más adecuadas para algunas aplicaciones. Además, estas propiedades pueden variar con los tratamientos térmicos, ácidos y mecánicos, que pueden conducir a pérdidas de los diferentes tipos de agua, a una alteración de la porosidad y de las características superficiales, a la destrucción parcial de la estructura, etc. En estos

procesos se pueden mejorar algunas de las propiedades más útiles de estos minerales.

Las propiedades y aplicaciones de la paligorskita han sido revisadas por Grim (1962), Haden (1963), Ovcharenko (1964), Haden y Schwint (1967) y Galán (1996) y las de la sepiolita por Robertson (1957), Grim (1962), Álvarez (1984) y Galán (1987 y 1996), entre otros.

Respecto a las propiedades de sorción, ambos minerales en su forma natural son arcillas muy absorbentes y pueden retener hasta el 200% (paligorskita) y el 250% (sepiolita) de su propio peso en agua. En los procesos de sorción, adsorción y absorción, los papeles principales los juegan la distribución del tamaño de partícula, la microporosidad, la existencia de una estructura capilar y la superficie activa del sólido. También es muy importante el tamaño de grano de los gránulos del absorbente manufacturados, porque los gránulos más pequeños dan lugar a una mayor absorción y más rápida como consecuencia de su mayor superficie externa global. Por lo tanto, en el tratamiento de las propiedades de sorción, se deben considerar las características de la arcilla tales como la microporosidad, la estructura capilar, el área superficial y las posiciones de sorción activas (especialmente los grupos silanoles), así como el tamaño de grano y la resistencia mecánica de los gránulos y las características del líquido que va a ser absorbido. La absorción depende de la densidad, viscosidad y tensión superficial del líquido, que determinan la succión capilar por los gránulos de arcilla; la adsorción, por su parte, está aún más acusadamente influenciada por el tamaño, la forma y la polaridad de las moléculas del líquido implicado. Las moléculas grandes, o las pequeñas con polaridad baja, no pueden penetrar en los canales estructurales de estos minerales, de manera que sólo pueden ser adsorbidas sobre las superficies externas, las cuales suponen sólo entre el 40 y el 50% del área superficial global.

Las arcillas especiales han sido utilizadas como absorbentes desde el año 1930; sin embargo, tal aplicación no se amplió significativamente hasta la Segunda Guerra Mundial, cuando fueron empleadas para absorber grasas, aceites, productos químicos y otras sustancias vertidas en los suelos de fábricas, estaciones, hangares, etc. Los gránulos del material absorbente debían tener la resistencia mecánica adecuada (dureza, abrasión y resistencia a la compresión) y ser estables o químicamente inactivos, incombustibles y no inflamables y presentar una capacidad de absorción de líquidos elevada.

Uno de los mercados más importantes para las arcillas absorbentes industriales es el de las camas de gatos, comercializándose en forma de gránulos redondeados, con tamaños de 1 a 6 mm de diámetro, y libres de polvo. Los gránulos absorbentes se utilizan también como soportes de pesticidas y herbicidas y como agentes decolorantes en los aceites minerales y vegetales, las parafinas, grasas, mantecas y vinos.

En general, la selectividad de los minerales fibrosos de la arcilla para la sorción de compuestos orgánicos puede utilizarse para la separación de componentes mezclados. Tal selectividad juega un papel relevante en la decoloración de aceites y en los procesos de separación tales como el refinamiento de los aceites del crudo del petróleo por absorción selectiva de las fracciones ligeras, o en los filtros de los cigarrillos, en los que los minerales absorben selectivamente los nitrilos, cetonas y otros hidrocarburos gaseosos polares preferencialmente sobre los compuestos menos polares, tales como los hidrocarburos aromáticos, los cuales refuerzan el sabor del tabaco.

Como agentes decolorantes, estos minerales retienen físicamente las partículas coloreadas durante la filtración o la percolación y absorben los compuestos coloreados convirtiéndolos catalíticamente en sustancias incoloras. En este proceso la arcilla actúa como absorbente, adsorbente y quimiosorbente. En esta aplicación, las arcillas fibrosas son particularmente efectivas con los aceites minerales porque los compuestos son moléculas más simples (generalmente derivados nfténicos) que las de los aceites vegetales (clorofila, carotenos y xantofila) y pueden penetrar fácilmente en los canales y poros de estos minerales (Chambers, 1959), así como en la removilización del color y la turbiedad de los zumos azucarados (Dermici et al., 1995). El tratamiento ácido de estas arcillas refuerza su poder decolorante, debido a que produce un aumento de la superficie específica, del número de lugares activos y de la porosidad de los minerales.

La paligorskita se ha utilizado también como un ingrediente activo en productos farmacéuticos y cosméticos por su capacidad adsorbente. Además, puede actuar como un adsorbente para las toxinas, las bacterias e incluso los virus en el intestino (Martindale, 1982) y como un revestimiento protector para el estómago y el intestino. No obstante, puede favorecer la pérdida de enzimas, vitaminas y otras sustancias esenciales, razón por la que no debe utilizarse durante periodos de tiempo largos. Por otra parte, los minerales fibrosos de la arcilla han sido utilizados también en productos farmacéuticos (por ejemplo, como excipientes en comprimidos o suspensiones) debido a su elevada actividad superficial, por la que los productos

activos (drogas tales como la hidrocortisona o la dexametasona) pueden ser retenidos y liberados subsecuentemente a unas tasas apropiadas (Hermosín et al., 1981, 1982; Forteza et al., 1978).

Respecto a sus aplicaciones catalíticas, los gránulos de arcillas sepiolíticas y paligorskíticas están siendo cada vez más utilizados como soportes de catalizadores por sus elevadas área superficial, resistencia mecánica y estabilidad térmica. El catalizador puede estar impregnado en la superficie por tratamiento con una sal de otro metal y también puede sustituir a alguno de los cationes Mg^{2+} octaédricos. Además, los iones Mg^{2+} pueden ser cambiados por otros catalíticamente significativos tales como Ni^{2+} , Pt^{n+} , Pd^{n+} , Zn^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} .

La actividad catalítica de estas arcillas es principalmente función de su actividad superficial (principalmente de los grupos silanoles presentes en sus superficies, que son ligeramente ácidos y pueden actuar como catalizadores en los lugares de reacción). El tratamiento ácido de estas arcillas produce la removilización de los cationes e impurezas adsorbidas, lo que aumenta el área superficial y altera la distribución de los tamaños de poros y la cristalinidad. El calentamiento por encima de los $300^{\circ}C$ rebaja el área superficial pero aumenta la resistencia de los gránulos, lo cual es significativo para el cracking o descomposición de capas fluidas.

Respecto a los derivados organo-minerales, es decir, compuestos en los que se forman enlaces covalentes verdaderos entre el substrato mineral y las moléculas del reactivo orgánico, conviene señalar que los grupos silanoles de los minerales fibrosos de la arcilla al reaccionar con tales sustancias, ya sean vapores o soluciones de disolventes orgánicos, forman compuestos de este tipo, en los que queda esencialmente preservado el esqueleto mineral.

Se han conseguido reacciones de transferencia a través de los enlaces Si-O-Si por reacción del mineral con organo-clorosilanos (Ruiz-Hitzky y Fripiat, 1976), a través de enlaces Si-O-C por adición de alquilos o fenilisocianatos (Fernández-Hernández y Ruiz-Hitzky, 1979), por reacción con epóxidos (Casal Piga y Ruiz-Hitzky, 1977) y por reacción con diazometano (Hermosín y Cornejo, 1986).

Otras de las aplicaciones principales de los grados coloidales de la paligorskita y la sepiolita implican generalmente el espesamiento, la gelificación, la estabilización u otras modificaciones de sus propiedades reológicas. Estos minerales son utilizados en pinturas, especialmente en las que se requiere una tixotropía elevada, en adhesivos, como materiales de sellado, en suspensiones

fertilizantes y cosméticas (por ejemplo en cremas y mascarillas) y en soportes de fluidos para semillas pregerminadas.

Además, estas arcillas especiales se utilizan también en barros de sondeos. La ventaja que presentan sobre otras arcillas empleadas en esta aplicación, tales como las bentonitas, es que los barros basados en sepiolita y paligorskita son menos sensibles a las sales, es decir, que las propiedades reológicas requeridas permanecen relativamente constantes incluso para concentraciones altas en electrolitos en un amplio rango de pH por debajo de 8. A pH superiores a 9 la peptización o desfloculación causa un descenso brusco de la viscosidad y el comportamiento reológico pasa a ser newtoniano. La adición de compuestos tales como el óxido de Mg (sólo o con óxido de Ca) y óxido de Ba aumentan el rendimiento del barro y la inactividad con las sales solubles.

La sepiolita mantiene un rendimiento continuo en las suspensiones acuosas porque sus cristales flexibles y largos no se doblan, mientras que los de la paligorskita se rompen y pierden reología al usarlos prolongadamente. Además, la sepiolita es el único mineral de la arcilla conocido que es estable a temperaturas relativamente altas y, por ello, se utiliza en los barros de sondeos en pozos geotermales.

Respecto a las aplicaciones de las arcillas especiales para materiales de relleno o carga, es notorio que la sepiolita, tras su modificación superficial con un compuesto orgánico, puede utilizarse como carga reforzante en cauchos y plásticos, como el caucho natural y el PVC (Ruiz-Hitzky, 1974). González-Hernández et al. (1978) compararon el comportamiento de los diferentes cauchos cargados con sepiolita con los de caolín y encontraron que las propiedades mecánicas y las características de envejecimiento de los cauchos con sepiolita fueron similares o mejores. A partir de estos estudios, la sepiolita ha sido ampliamente investigada como una carga de polímeros (Acosta et al., 1984,1986; González-Hernández et al., 1981,1982; Xianzhen y Chuyi, 1990).

También, como cargas, estas arcillas pueden ser utilizadas en pinturas, esmaltes, detergentes, plásticos, cementos, adhesivos, pesticidas, etc. La paligorskita en cosméticos actúa como una carga con propiedades tixotrópicas; sin embargo, también sirve como un agente adhesivo y protector porque se adhiere a la piel y forma una película protectora. Además, adsorbe y absorbe las grasas y otras

sustancias, por lo que es utilizada para dar opacidad a la piel, eliminar el brillo y recubrir imperfecciones.

Otras aplicaciones para las que se ha investigado la sepiolita incluyen la nutrición animal, por sus propiedades de sorción, reológicas, anticostra, no ser tóxica, además de ser químicamente inerte. La utilización principal en este campo parece estar en las formulaciones para la promoción del crecimiento, el soporte del suplemento, la aglomeración de los piensos y la estimulación de la producción. Además, se ha comprobado que las concentraciones de sepiolita, entre el 0,5 y el 3%, en los piensos del ganado y las aves producen un aumento de peso de alrededor del 7% en los cerdos y del 10% en los pollos y conejos de asaderos (Álvarez y Pérez Castell, 1982). La mayor eficacia de los piensos puede ser el resultado de un aumento en la digestibilidad de las proteínas por un flujo más lento del material nutriente a lo largo del intestino, debido a la formación de un gel de sepiolita.

Según Álvarez et al.(1985), la sepiolita modificada también puede utilizarse para formar un complejo estable con el colágeno tipo-I, permitiendo así aislar el colágeno monomérico para producir biomateriales que puedan ser empleados para sustituir total o parcialmente a los tejidos con soporte orgánico.

Por otra parte, las propiedades descritas hacen que estas arcillas sean muy adecuadas para las aplicaciones ambientales. Además de su utilización para la adsorción de compuestos gaseosos polares dañinos en los filtros de los cigarrillos, la absorción de los olores, orina y heces en las camas de gatos y como constituyentes de absorbentes de suelos y productos de limpieza, estas arcillas especiales pueden utilizarse para absorber cualquier olor desagradable en nuestro ambiente, tales como los de amoníaco, ácido isovalérico, metilmeptarcano, dióxido de nitrógeno, ozono, piridina, trimetilamina y metanetiol (Sugiura et al., 1990; Sugiura et al.,1991a; Sugiura,1993) y para removilizar los contaminantes (principalmente orgánicos y agroquímicos en suelos y los metales) del agua residual (Helios-Rybicka, 1985; Gutiérrez et al.,1995; Mora et al.,1995; Brigatti et al.,1995).

La sepiolita también se puede utilizar, como soporte específico para las bacterias metanogénicas, en la producción de metano a partir del agua residual (Pérez Rodríguez et al.,1989) y, gracias a sus propiedades reológicas, para estabilizar mezclas de carbón y líquido (Álvarez et al.,1985).

En estos últimos años se ha especulado sobre los riesgos para la salud de los hombres y animales de los materiales fabricados con estas arcillas fibrosas. Según algunas hipótesis, sus efectos potencialmente dañinos afectarían a los trabajadores en los lugares de procesamiento y empaquetamiento, así como a los consumidores de los materiales fabricados y a los gatos, por la creciente producción de gránulos para las camas de gatos.

En 1988 se produjo una alarma de riesgo para la salud, cuando la Junta de los Consumidores de Alemania reveló la presencia de fibras microscópicas similares a las de los asbestos en siete de los productos europeos para camas de gatos analizados; se sugirió que la inhalación de tales fibras contenidas en los productos podía conducir al desarrollo de tumores pulmonares. Los productos contenían fibras de sepiolita y de paligorskita.

Estudios previos, realizados en la Unidad de Pneumoconiosis del Consejo de Investigación en Medicina, en Penark (Reino Unido) en 1978 y, subsecuentemente, en el Instituto de Medicina e Higiene de la Universidad de Dusseldorf, concluyeron que las muestras de sepiolita española estaban fuera del rango de riesgo. El Ministerio de Salud y Seguridad del Reino Unido clasificó la sepiolita como un polvo perjudicial en 1981, aunque concluyó que aún no se había demostrado que el material fuese nocivo. Finalmente, el Gabinete de la Salud de Alemania Federal registró que el producto comercializado para cama de gatos, basado en la sepiolita, no era dañino (O'Driscoll, 1992).

Los datos a este respecto no son concluyentes. Oscarson et al. (1986) estudiaron el efecto de la sepiolita y la paligorskita sobre la lisis de los eritrocitos. Encontraron que los dos minerales eran agentes de la lisis y que el plegamiento estructural reduce la lisis, lo que les sugirió que, en el proceso, eran importantes las superficies de los bordes y los grupos silanoles, mientras que la morfología alargada parecía ser irrelevante. También encontraron que, cuando las superficies del mineral llegan a estar saturadas con componentes celulares (habitualmente después de una hora), los minerales pierden su actividad en la lisis. Los experimentos desarrollados en los Estados Unidos (Florida y Georgia) con los trabajadores de las minas y fábricas condujeron a la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), en 1987, a concluir que no había una evidencia adecuada de que la paligorskita fuese cancerígena para el hombre.

Respecto a los animales, Pott et al. (1990) y Wagner et al. (1987) estudiaron los efectos de la inhalación e inyección de sepiolita y paligorskita en las ratas. Los

resultados probaron la producción de mesoteliomas por exposición a un número significativo de fibras mayores de 5-6 μ de longitud.

Recientemente, Satarén y Álvarez (1994) comunicaron los resultados epidemiológicos de los experimentos en animales, realizados mediante varios métodos de administración (inhalación, inyección intrapleural e inoculación intraperitoneal) y diferentes experimentos "in vitro" sobre la actividad de la sepiolita que se comercializa en los depósitos de Vallecas. Los resultados fueron negativos, demostrando una baja actividad intrínseca de este mineral y la ausencia de enfermedades relacionadas con la exposición. Por tanto, basándonos en estos resultados, se puede decir que la sepiolita española de Vallecas no es cancerígena. No obstante, otras sepiolitas de origen no sedimentario (con mayor cristalinidad y con fibras más largas), tales como las de China y Finlandia, se ha demostrado que tienen una actividad biológica intrínseca elevada en los animales.

Los estudios realizados llevan a concluir que la actividad cancerígena de estos minerales parece depender principalmente de sus propiedades físico-químicas (los grupos silanoles), la cristalinidad y la longitud de las fibras, que están relacionadas con el ambiente genético; sin embargo, sus efectos potencialmente peligrosos deberían ser evaluados individualmente en cada depósito explotado y en cada fábrica, sobre la base de los datos epidemiológicos y de los resultados de pruebas de sensibilidad en animales.

PERSPECTIVAS FUTURAS:

No es aventurado pronosticar que en el futuro aumentará la utilización de las arcillas en las aplicaciones actuales y en otras nuevas, particularmente en la industria y en las relacionadas con el medio ambiente. El crecimiento de las industrias creará mercados más amplios para el papel, la cerámica, los plásticos, etc., lo que provocará una demanda para la exploración de nuevos depósitos y para la optimización del procesamiento del material de los depósitos de menor calidad para obtener de ellos productos vendibles.

Históricamente, el progreso en la tecnología de las explotaciones y particularmente en los métodos de beneficio han permitido producir arcillas de mayor uniformidad y de mejor calidad. Es de prever que estos avances van a continuar e incluso se van a acelerar en el futuro. Las mejoras en los procesamientos, la identificación y cuantificación más precisas de los minerales presentes en cantidades minoritarias en una arcilla que son perjudiciales para su utilización, las

mejoras en las técnicas de dispersión con la utilización de nuevos equipos, la mejora de los procesos por la utilización de nuevos productos químicos, etc., permitirán la obtención de productos de mayor calidad y la posibilidad de utilizar depósitos que actualmente no tienen interés económico. Además, el progreso en la investigación y desarrollo permitirá la fabricación de nuevos productos que puedan servir a mercados no accesibles en la actualidad.

Las arcillas modificadas superficialmente, para los caolines y las arcillas fibrosas, y los materiales organo-arcillosos, para las bentonitas, también continuarán siendo un área de crecimiento significativo. El desarrollo de nuevas sustancias químicas para revestir las esmectitas permitirá la penetración de estos productos en mercados nuevos que necesiten de cargas funcionales. La modificación superficial de las arcillas hidrofílicas puede transformar estas arcillas en organofílicas y/o hidrofóbicas, de modo que puedan ser dispersadas en sistemas distintos del agua y, en algunos casos, que puedan reaccionar con el medio en el que están dispersas para llegar a ser una parte íntegra del sistema, proporcionando así las funciones requeridas tales como la consistencia, resistencia al calor, etc.

Otra área de crecimiento en el futuro es la de las arcillas pilareadas (Lussier et al., 1980; Occelli, 1986; Vaughan, 1988a,b). Los pilares construidos en las posiciones interlaminares pueden ser adaptados a unos requerimientos para producir tamaños de poros selectivos, características adsorbentes y absorbentes específicas y propiedades catalíticas únicas. La base arcillosa mejor para el proceso de pilareamiento la constituye la montmorillonita sódica, que es una esmectita muy hinchable.

Finalmente, también el campo de los nanocompuestos es un área de crecimiento muy prometedora (Banosz et al., 1994a,b). Las plaquitas ultrafinas de esmectita han demostrado ser excelentes componentes funcionales en ciertos compuestos plásticos para mejorar su consistencia y resistencia al calor. En este campo no sólo la esmectita sódica, sino también otros minerales de la arcilla pueden tener muy buenas perspectivas futuras.

A lo largo de esta exposición, se han revisado los tipos de depósitos, propiedades estructurales, físicas y químicas y las aplicaciones de los caolines, las bentonitas y las arcillas especiales sepiolíticas y/o paligorskíticas. Estas arcillas son las más valiosas desde el punto de vista económico. Hemos visto que a partir de tales materias primas, relativamente abundantes y fáciles de explotar, se pueden obtener materiales aptos para utilidades muy diversas que abarcan desde

aplicaciones bastante corrientes, como por ejemplo las camas de gatos, que requieren un procesamiento escaso de la materia prima, hasta otras más sofisticadas que precisan un tratamiento previo de la materia prima arcillosa, tales como las destinadas a los materiales funcionales. Con respecto a estas últimas y como consideración final me tomo la licencia de recordar el pasaje bíblico que hace referencia a la utilización de la arcilla en la Creación del Hombre: "Formó pues el Señor Dios al hombre del lodo de la tierra, e inspiróle en el rostro un soplo o espíritu de vida, y quedó el hombre viviente con alma racional". Tomado al pie de la letra, no parece aventurado sostener que, pese a todas las utilidades expuestas anteriormente, el Ser humano es el material funcional más avanzado derivado de la arcilla y que difícilmente se superará esa obra.

BIBLIOGRAFÍA:

- Acosta J.L., Rocha C.M., Ojeda M.C., Linares A. & Arroyo M. (1984) The effect of several surface modified sepiolites on the transition temperatures and crystallinity of filled polypropylene. *Angew. Makromol. Chem.*, **126**, 51-57.
- Acosta J.L., Morales E., Ojeda M.C. & Linares A. (1986) The effect of interfacial adhesion and morphology on the mechanical properties of polypropylene composites containing different acid surface treated sepiolites. *J. Mater. Sci.*, **21**, 725-728.
- Álvarez A. (1984) Sepiolite: properties and uses. In "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. (A. Singer and E. Galán, eds). Developments in Sedimentology **37**, Elsevier, Amsterdam, 253-287.
- Álvarez A. & Pérez Castell R. (1982) Sepiolite in the field of animal nutrition. Proc. 5th Int. Cong. Industrial Minerals, Madrid, 37-45.
- Álvarez A., Castillo A., Pérez Castell R., Santaren J. & Sastre J.L. (1985) New trends in the use of sepiolite. Abstracts; Int. Clay Conf., Denver, p7.
- Bandosz T.J., Gómez-Salazar S., Puyera K. & Schwarz J.A. (1994a) Pore structures of carbon-smectite nanocomposites. *Microporous Mat.*, **3**, 177-184.
- Bandosz T.J., Puyera K. Jagiello J. & Schwarz J.A. (1994b) Study of carbon-smectite composites and carbons obtained by in situ carbonization of polyfurfuryl alcohol. *Carbon*, **32**, 659-664.
- Brigatti M.F., Medici L. & Poppi L. (1995) Interaction of Zn²⁺ and Pb²⁺ aqueous solutions with sepiolite. EUROCLAY'95, Leuven, 111-112.
- Casal Piga B. & Ruíz-Hitzky E. (1977) Reaction of epoxides on mineral surfaces. Organic derivatives of sepiolite. Proc. 3rd Eur. Clay Conf., Oslo, 35-37.
- Chambers C.P.C. (1959) Some industrial applications of the clay mineral sepiolite. *Silicates Inds.* April, 181-189.

- Cornejo J. & Hermosín M.C. (1986) Efecto de la temperatura en la acidez superficial del producto obtenido por tratamiento ácido de la sepiolita. *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, **9**, 135-138.
- Cornejo J. & Hermosín M.C. (1986) Structural alteration of sepiolite by dry grinding. *Clay Miner.*, **23**, 391-398.
- De Vaney F.D. (1956) U.S. Patent 2743172.
- Dermici S. Redogan B. & Akay Y. (1995) Removal of turbidity and color of sugar juices by using some Turkish bentonites and sepiolite. EUROCLAY'95, Leuven, 158-159.
- Dimanche F., Rassel A., Tarte P. & Thorez J. (1974) The kaolins: mineralogy, deposits, uses. *Minerals Sci. Engng.*, **6**, no4, 184-205.
- Fernández Hernández M.N. & Ruíz-Hitzky E. (1979) Interacción de isocianatos con sepiolita. *Clay Miner.*, **14**, 295-305.
- Forteza M., Cornejo J. & Galán E. (1988) Effects of fibrous clay minerals on dexamethasone stability. Proc. 10th Conf. Clay Mineralogy Petrology, 281-286.
- Galán E. (1987) Industrial applications of sepiolite from Vallecas-Vicálvaro, Spain: A review. In "Proc. Int. Clay Conf., Denver, 1985 (L.G.Schulz, H. van Olphen and F.A.Mumpton, eds.). The Clay Mineral Soc.,Bloomington, Indiana, 400-404.
- Galán E. (1996) Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Miner.*, **31**, 443-453.
- González Hernández L., Ibarra Rueda L. & Royo Martínez J. (1978) Sepiolita: nueva carga inorgánica de procedencia nacional para mezclas de caucho. I Congreso de Química del Automóvil, Barcelona, 46-58.
- González Hernández L., Ibarra Rueda L., Chamorro Antón C. & Rodríguez Díaz A. (1981) New silica filler for rubber compounds. RUBBERCON'81, Harrogate, England, G3.1-G3.2.
- González Hernández L., Ibarra Rueda L., Rodríguez Díaz A. & Chamorro Antón C. (1982) Preparation of silica by acid dissolution of sepiolite and study of its reinforcing effects in elastomers. *Angew. Makromol. Chem.*, **103**, 51-60.
- González Hernández L., Ibarra L.M., Rodríguez A., Moya J.J. & Valle F.J. (1984) Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack. *Clay Miner.*, **19**, 93-98.
- Grim R.E. (1962) Applied Clay Minerals, McGraw-Hill, New York, 422pp.
- Grim R.E. & Güven H. (1978) Bentonites – geology, mineralogy, properties and uses. *Developments in Sedimentology*, 24, Elsevier, New York,NY.
- Gutiérrez E., Cheeseman Ch. & Álvarez A. (1995) Sepiolite in the solidification/stabilization of sludges containing organic compounds. EUROCLAY'95, Leuven, 297-298.
- Haden W.L.Jr. (1963) Attapulgite: properties and uses. Proc. 10th Conf. Clays and Clay Minerals, Pergamon, Oxford, 284-290.

- Haden W.L. & Schwint I.A. (1967) Attapulgite: its properties and applications. *Ind. Engin. Chem.*, **59**, 58-69.
- Hanson R.F., Samora R. & Keller W.D. (1981) Nacrite, dickite and kaolinite in one deposit in Nayarit, Mexico. *Clays Clay Miner.*, **29**, 451-453.
- Helios-Rybicka E. (1985) Sorption of Ni, Zn and Co on sepiolite. *Clay Miner.*, **20**, 525-527.
- Hermosín M.C., Cornejo J., White J.L. & Hem S.L. (1981) Sepiolite. A potential excipient for drugs subject to oxidative degradation. *J. Pharm. Sci.*, **70**, 189-192.
- Hermosín M.C. & Cornejo J. (1986) Methylation of sepiolite and palygorskite with diazomethane. *Clays Clay Miner.*, **34**, 591-596.
- Hettinger W.P.Jr. (1991) Contribution to catalytic cracking in the petroleum industry. *Appl. Clay Sci.*, **5**, 445-468.
- Jones B.F. & Galán E. (1988) Sepiolite and Palygorskite. In "Hydrous Phyllosilicates" (S.W. Bailey, ed.). *Reviews in Mineralogy*, **19**, 631-674. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Jordan J.W. (1950) U.S. Patent 2531440.
- Konta J. (1977) Application of theoretical knowledge of sedimentology to industrial washing of kaolins. Proc. 8th Int. Kaolin Symposium and Meeting on Alunite, Madrid-Rome, **K-10**, 1-8.
- Konta J. (1982) Properties of Ceramic Raw Materials. Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt, Freiburg, 34pp.
- López González J.D., Ramírez A., Rodríguez F., Valenzuela C. & Zurita L. (1981) Activación de una sepiolita con disoluciones diluídas de HNO₃ y posteriores tratamientos térmicos. I. Estudio de la superficie específica. *Clay Miner.*, **16**, 103-113.
- Lussier R.J., Magee J.S. & Vaughan D.E.W. (1980) Pillared interlayered clay catalyst preparation and properties. Preprint. 7th Can. Symp. Catal., 88.
- Manning D.A.C. (1995) Introduction to Industrial Minerals. Chapman & Hall, London, 276pp.
- Martindale W. (1982) The Extra Pharmacopoeia: 28th ed. Pharm. Soc. Great Britain, Pharmaceutical Press, London, 2025pp.
- Mora M.A., Sánchez C. & Acosta A. (1995) Adsorption of phenol on palygorskite. EUROCLAY'95, Leuven, 140-141.
- Murray H.H. (1984) Clays. In "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, **A7**, 109-136.
- Murray H.H. (1991) Overview – clay mineral applications. *Appl. Clay Sci.*, **5**, 379-395.
- Murray H.H. (1999) Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.*, **34**, 39-49.

- Murray H.H., Harvey C.C. & Smith (1977) Mineralogy and geology of the Maungaparua halloysite deposit in New Zealand. *Clays Clay Miner.*, **25**, 1-5.
- Newman A.C.D. & Brown G. (1987) The chemical constitution of clays. In "Chemistry of Clays and Clay Minerals" (A.C.D. Newman, ed.), Mineral Society, Monograph no6, 1-128.
- Occelli M.L. (1986) New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts. *J. Mol. Catal.*, **35**, 377-395.
- O'Driscoll M. (1992) European cat litter. Absorbing market growth. *Industrial Minerals*, **299**, 46-65.
- Oscarson D.W., van Scoyoc G.E. & Ahlrichs J.L. (1986) Lysis of erythrocytes by silicate minerals. *Clays Clay Miner.*, **34**, 74-86.
- Ovcharenko F.D. (1964) The Colloid Chemistry of Palygorskite. Isr. Prog. for Sci. Translations, Jerusalem.
- Paquet H., Duplay J., Valleron-Blanc M.M. & Millot G. (1987) Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. Proc. Int. Clay Conf., Denver, 73-77.
- Pérez Rodríguez J.L., Carretero M.I. & Maqueda C. (1989) Behaviour of sepiolite, vermiculite and montmorillonite as supports in anaerobic digesters. *Appl. Clay Sci.*, **4**, 69-82.
- Pott F., Bellmann B., Mühle H., Rodelsperger K., Rippe R.M., Roller M. & Rosenbruch M. (1990) Intraperitoneal injection studies for the evaluation of the carcinogenicity of fibrous phyllosilicates. In "Health Related Effects of Phyllosilicates" (J. Bignon, ed.), NATO ASI Series G, Ecological Sci., vol **G21**, 319-331, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Robertson R.H.S. (1957) Sepiolite: A versatile raw material. *Chem. Ind.*, 1492-1495.
- Ross C.S. & Shannon E.V. (1926) Minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, **9**, 77-96.
- Ruíz-Hitzky E. (1974) Contribution à l'étude des réactions de greffage de groupements organiques sur les surfaces minérales. Greffage de la sépiolite. PhD thesis, Univ. Louvain, Belgium.
- Ruíz-Hitzky E. (1998) Las arcillas: de la materia prima al material funcional avanzado. Sociedad Española de Arcillas, Conferencias (I. Palomo, M. Ortega Huertas y A. López Galindo, eds.), Granada, 83-99.
- Ruíz-Hitzky E. & Fripiat J.J. (1976) Organomineral derivatives obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents. *Clays Clay Miner.*, **25**, 25-30.
- Santaren J. & Álvarez A. (1994) Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. *Ind. Miner.*, **319**, 101-114.

- Serna C. & van Scoyoc G. E. (1979) Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces. *Proc. Int. Clay Conf.*, Denver, 197-206.
- Serratos J.M. (1979) Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and spiolite). *Proc. Int. Clay Conf.*, Oxford, 99-109.
- Suárez M. (1992) El yacimiento de paligorskita de Bercimuel (Segovia): I. Mineralogía y Génesis. II. Características físico-mecánicas del mineral y activación ácida. PhD. thesis. Univ. Salamanca, España.
- Sudo T. & Shimoda S. (1978) *Clays and Clay Minerals of Japan*, Elsevier, New York.
- Sugiura M. (1993) Removal of methanethiol by sepiolite and various sepiolite-methal compound complexes in ambient air. *Clay Sci.*, **9**, 33-41.
- Sugiura M., Horii M., Hayashi H., Suzuki T., Kamigaito O., Nogawa S. & Oishi S. (1990) Deodorizing paper using β -sepiolite. *Proc. 9th Int. Clay Conf.*, Strasbourg, 91-100.
- Sugiura M., Fukumoto K. & Inagaki S. (1991a) Adsorption of odorous vapors by sepiolite in ambient air. *Clay Sci.*, **8**, 129-145.
- Sugiura M., Hayashi H. Vaughan D.E.W. & Suzuki T. (1991b) Adsorption of ammonia by sepiolite in ambient air. *Clay Sci.*, **8**, 87-100.
- Vaughan D.E.W. (1988a) Pillared clays – a historical perspective. *Catal. Today*, **2**, 187-198.
- Vaughan D.E.W. (1988b) Recent developments in pillared interlayered clays. In "Perspectives in Molecular Sieve Science" (W.H.Flank and T.E.Whyle, eds.). ACS Symposium series, American Chemical Society, 308-323.
- Vicente Rodríguez M.A., López González J.D. & Bañares Muñoz M.A. (1994) Acid activation of a Spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Miner.*, **29**, 361-367.
- Wagner J.C., Griffiths D.M. & Munday D.E. (1987) Experimental studies with palygorskite dust. *Brit. J. Indus. Med.*, **44**, 749-763.
- Xianzhen Y. & Chuyi Z. (1990) Purification of sepiolite and preparation of silica. *Proc. 9th Int. Clay Conf.*, Strasbourg, 25-32.