

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA PARAGÉNESIS MORDENITA-ESMECTITA DE CABO DE GATA

Costafreda, J.L.⁽¹⁾, Calvo, B.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Departamento de Ingeniería Geológica . C/ Ríos Rosas, 21. 28003. Madrid. (costafreda@yahoo.es), ⁽²⁾ Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Departamento de Ingeniería Geológica. C/ Ríos Rosas, 21. 28003. Madrid. (benjamin.calvo.perez@gmail.com).

Abstract:

The zeolite of Cabo de Gata is composed by a majority phase (mordenite: 57-97 % and smectite: 17-19 %), according to results of recent analyses realized on numerous samples of this locality. The genetic link observed in these mineralogical species is often in several deposits and zeolitic rock manifestations of the south of Spain, in which is very difficult to separate these phases to simple sight. The thermal methods (DTA and TGA) have allowed to rake the behavior of the mordenite-smectite phase, while the controlled temperature increases in different stages. The results establish the practically pure character of the zeolite of Cabo de Gata, and demonstrate that subordinated clay does not interfere in the quality and technological properties of the mordenita.

Key words: zeolite, smectite, DTA, TGA

Resumen:

La zeolita de Cabo de Gata está compuesta por una fase mayoritaria (mordenita: 57-97% y esmectita: 17-19%), según resultados de análisis recientes realizados sobre numerosas muestras de esta localidad. El vínculo genético observado en estas especies mineralógicas suele ser frecuente en varios yacimientos y manifestaciones de rocas zeolíticas del sur de España, resultando muy difícil separar estas fases a simple vista. El empleo de métodos térmicos (ATD y ATG) ha permitido monitorizar el comportamiento de la fase mordenita-esmectita, a medida que aumentaba la temperatura de forma controlada en diferentes etapas de tiempo. Los resultados obtenidos establecen el carácter prácticamente puro de la zeolita de Cabo de Gata, y demuestran que la presencia subordinada de arcilla no interfiere negativamente en la calidad y propiedades tecnológicas de la mordenita.

Palabras clave: zeolita, esmectita, ATD, ATG

Introducción

El análisis térmico diferencial (ATD), es el método mediante el cual se somete a una muestra y su patrón a una variación de temperatura, midiéndose la diferencia de temperatura entre ambas en función del tiempo (a temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento.

El análisis termogravimétrico (ATG) se basa en la medida de la variación y comportamiento de la masa de una muestra es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera

controlada. Esta variación puede manifestarse como una pérdida o una ganancia de masa. El registro y monitorización de estos cambios aporta información sobre la muestra que se descompone o reacciona con otros componentes.

La presencia de minerales arcillosos acompañando a la mordenita en los yacimientos y manifestaciones de zeolitas de Cabo de Gata ha sugerido el empleo de métodos térmicos, cuyos resultados se describen en los párrafos siguientes.

Materiales y métodos

El presente trabajo alude a la muestra de zeolita SJ-7, procedente del yacimiento San José-Los Escullos, en Cabo de Gata (N: 4 070 841.0/E: 583 020.0) (ver figura 1) por medio del análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravitacional (ATG), efectuados en el Centro de Tecnología Mineral de Brasil (CETEM), Sector de Caracterización Tecnológica (SCT).



Figura N° 1: Mapa de ubicación del punto de muestreo de la muestra SJ-7 (yacimiento San José-Los Escullos, Cabo de Gata) (Mapa base escala 1:10.000 -N° 1.060 2-1, ámbito Níjar-Almería, del Instituto de Cartografía de Andalucía).

El análisis de la muestra SJ-7 se realizó con el auxilio del equipo de análisis térmico *TGA/DTA* simultáneo, modelo *SDT 2960 TA Instruments*.

En la realización de los análisis se aplicó una velocidad de calentamiento de la muestra de 10°C por minuto (10°C/min.), empleándose un rango de temperatura que osciló entre el valor equivalente a la temperatura ambiental hasta los 1.100°C/min., bajo un régimen atmosférico constituido enteramente de nitrógeno, donde el flujo de gas administrado fue de 100ml/min.

En los análisis térmicos fueron evaluadas las pérdidas de masa y las alteraciones térmicas (absorción y liberación de calor) a lo largo del calentamiento programado a que fue sometida la muestra SJ-7.

Análisis y discusión de los resultados

El carácter de la curva ATG demuestra un tipo de descomposición simple de la muestra, con muy pocos rasgos multietapas y con intermedios nada o ligeramente estables; en ella se aprecian tres puntos de inflexión que indican eventos termogravimétricos distintos, enmarcados en los intervalos de temperaturas: 39,2-86,1°C, 86,1-198,1°C y 198,1-502,4°C.

Cada evento se asocia a diferentes etapas de pérdida de masa, en dependencia del efecto de la temperatura controlada, como se muestra en la figura 2.

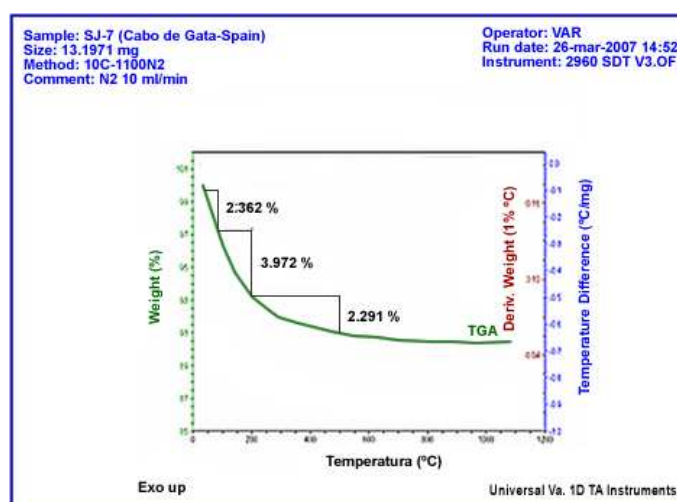


Figura N° 2: Termograma ATG de la muestra SJ-7.

El primer evento térmico importante tiene lugar en la franja de temperatura entre 39,2-86,1°C, con una pérdida de masa de 2,362% (ver tabla 1). Las variaciones de la curva ATG, relacionadas con este evento, se interpreta como un efecto de rápida pérdida de humedad y deshidratación superficial de la muestra, así como de fases gaseosas intraporosas adsorbidas débilmente en la superficie y nanoporos.

Tabla N° 1: Pérdidas de masa verificadas en los análisis termogravimétricos.

Muestra	Rango de temperatura (°C)		Pérdida de masa (%)
	desde	hasta	
SJ-7	<i>t.a.</i>	39,2	<i>sin pérdida</i>
	39,2	86,1	2,362
	86,1	198,1	3,972
	198,1	502,4	2,291
	502,4	600	1,0
	600	1.100	<i>sin pérdida</i>

El fuerte gradiente de la curva ATG en el primer evento, corrobora la presencia mayoritaria de fases mineralógicas con hidratación importante, tanto a nivel superficial como intrarreticular, siendo fases pseudopolimórficas, como es el caso de la mordenita y las esmectitas que componen la muestra analizada.

El segundo evento térmico tiene lugar en el intervalo de 86,1°C a 198,1°C, donde la curva ATG acusa una pérdida de masa igual a 3,972% (ver tabla 1), superior a la que se verifica en el intervalo térmico anterior; la marcada diferencia entre los porcentajes de pérdida de peso entre ambos eventos indica la presencia de mordenita y esmectita como fases hidratadas importantes en la muestra analizada. En este rango de temperatura continúa la deshidratación y pérdida de humedad superficial fisisorbida, con una incipiente deshidratación interna de la muestra, sin manifestación de colapso estructural.

En este intervalo se ha producido la mayor pérdida de masa posiblemente por evaporación del agua zeolítica e interlaminar adsorbida, y por remoción de gases; indudablemente, el mayor peso corresponde a la cantidad de moléculas de agua alojadas en la mordenita y la esmectita. Es decir, el peso más importante de la muestra es debido al mayor volumen de agua absorbida, cuya proporción en la muestra es superior que la del agua adsorbida, según los porcentajes de pérdida que se ofrecen en la tabla 1.

En la figura 2 se observa que las variaciones de la curva ATG, en el intervalo térmico de 100-200°C, señala la pérdida de agua interlaminar de la esmectita. Algunos autores indican que los primeros cambios termogravimétricos para las esmectitas suele ocurrir entre los 100°C y los 200°C (Carretero, M. y Pozo, M. 2007), al cual se ajusta adecuadamente el intervalo en que ocurre el segundo evento termogravimétrico que sufre la muestra SJ-7 del yacimiento San José-Los Escullos.

En el tercer y último evento importante manifestado en el intervalo de 198,1°C a 502,4°C, la curva ATG señala una pérdida de masa equivalente al 2,291% (ver tabla 1), debido a la pérdida de agua intrarreticular. Ming, D. W. y Mumpton, F.A. (1993) señalan que la pérdida de este tipo de agua es favorecida por la presencia del catión K^+ en el grupo de cationes de compensación en el interior de poros y canales, factor que provoca que éste no retenga el agua a temperaturas altas.

En el intervalo entre 198,1-450°C se acusa una insignificante pérdida de peso, testimonio de la pérdida de agua zeolítica de la mordenita; en este intervalo térmico la mordenita podría experimentar, según los autores citados anteriormente, una insignificante contracción estructural (entre un 0,2-0,5%).

En el intervalo térmico entre 400-502,4°C la curva ATG indica la pérdida de agua cristalina, constitución o estructural de la esmectita, mediante el proceso de deshidroxilación, provocado por la disgregación del grupo (OH) en el interior de la estructura.

A temperaturas comprendidas entre los 502,4°C y los 600°C continúa produciéndose una lenta pérdida de masa a menor ritmo que en los intervalos térmicos precedentes, relacionada con la pérdida de agua de constitución y descomposición simple de la muestra. Los fenómenos endotérmicos ocurridos cerca de los 570°C son indicativos de la presencia de pequeñas cantidades de cuarzo en proceso de transformación (Magalhães, C. A. y Benvindo da Luz, A. 2003).

La estabilización de la curva ATG a partir de 600°C indica un equilibrio en la estructura de la mordenita; la estabilidad estructural a esta temperatura puede ser un indicativo de la alta relación Si/Al de esta zeolita. A partir de lo señalado se deduce un volumen de poros entre medio a bajo, menor que otras variedades de zeolitas, así como el predominio de la sílice sobre la alúmina y su baja capacidad de adsorción.

Desde este último intervalo hasta los 1.100°C, se ha producido un reordenamiento estructural en condiciones de post-deshidratación-deshidroxilación, con ausencia de procesos de descomposición y pérdidas de masa, manifestándose en cambio otros tipos de reacciones de transición y formación de nuevas fases estables.

La curva DTG (ver figura 3) señala la presencia de los cuatro picos endotérmicos más frecuentes en el intervalo 40-400°C, que indican la presencia de moléculas de agua sorbidas tanto a nivel superficial como intrarreticular (mordenita); asimismo, indica películas de aguas adsorbidas en las caras interlaminares de las esmectitas.

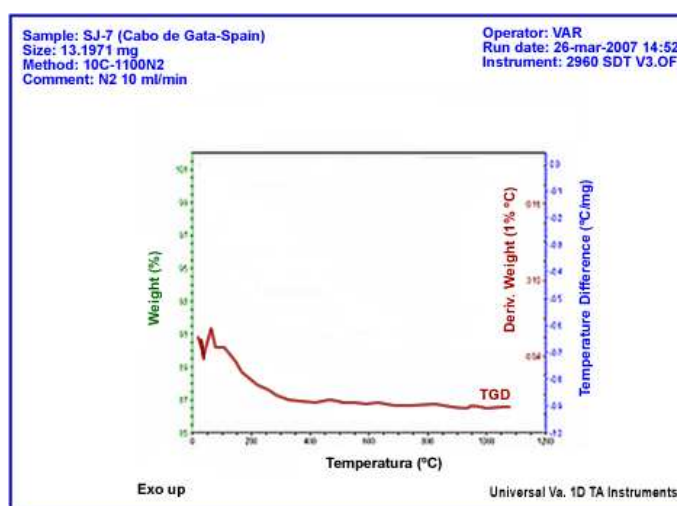


Figura N° 3: Termograma DTG de la muestra SJ-7.

El agua superficial físisorbida se representa en los intervalos de 40-100°C, mientras que el agua zeolítica e interlaminares se detecta en intervalos entre los 100-400°C.

El registro de la curva ATD indica dos eventos endotérmicos notables en los intervalos 80°C y 120°C, indicando reacciones que consumen energía térmica, para la liberación de agua en forma de vapor (ver figura 4). La presencia de dos pequeños picos endotérmicos en el citado intervalo indica la presencia de esmectita, pero la pequeña intensidad de los mismos es también testimonio de la menor abundancia de este mineral respecto a la zeolita en la muestra analizada.

Otros dos eventos térmicos endotérmicos se localizan a 400°C y 500°C aproximadamente, relacionados con la pérdida de agua cristalina de las esmectitas. Sin embargo, el carácter mayormente exotérmico de la curva ATD a partir de los 200°C (ver figura 5) señala efectos producidos por reacciones de recombinación y formación de fases cristalinas de altas temperaturas que necesitan liberar energía calórica, y están asociados con el comportamiento de la fase mordenita en la muestra SJ-7.

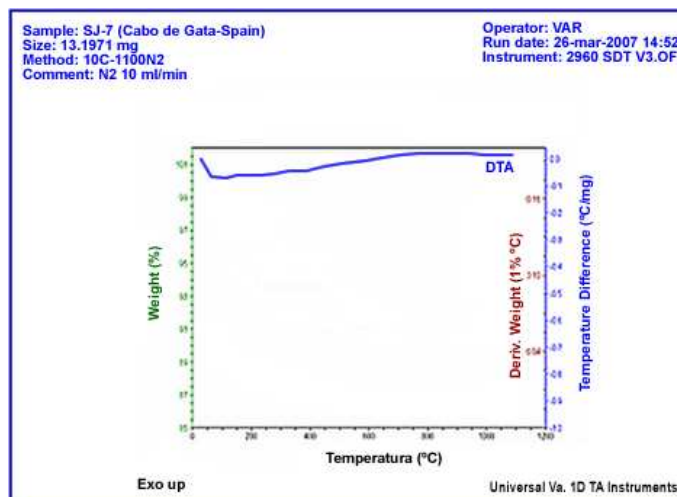


Figura N° 4: Termograma ATD de la muestra SJ-7.

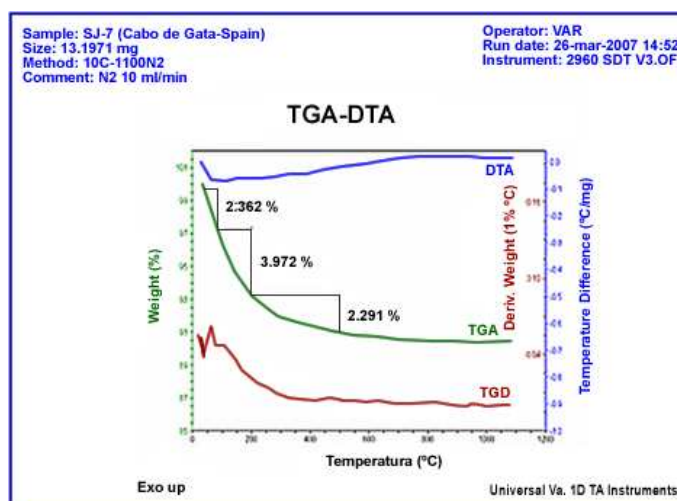


Figura N° 5: Termogramas compuestos ATG, DTG y ATD de la muestra SJ-7.

La figura 5 muestra las relaciones espaciales entre las curvas que representan las variaciones en los estados de la muestra de zeolita empleada bajo el efecto del tratamiento térmico controlado. Se evidencia, además, el estrecho vínculo que existe entre la curva ATG y su derivada DTG, las cuales representan de forma simultánea el establecimiento de reacciones localizadas en los intervalos entre los 100-400°C.

Conclusiones

Los métodos térmicos aplicados permiten comprobar que la muestra analizada contiene fases mineralógicas hidratadas en las cuales la pérdida de peso, en tres eventos bien diferenciados, está directamente relacionada con la liberación de fases líquida (aguas) y gaseosas constituidas, posiblemente, por el ión Cl⁻. Costafreda, J.L. (2008) señala que los contenidos en cloro, muchas veces anómalos para la zeolita y rocas alteradas hidrotermalmente en comparación con las rocas encajantes más frescas, pudo haber sido propiciado por la

existencia de una componente volátil producida en la solución hidrotermal que afectó gran parte del complejo volcánico de Cabo de Gata.

La morfología de los termogramas permite relacionar intervalos de transformación térmica con aguas de diferentes naturalezas; es decir: una fase adsorbida, otra absorbida y una zeolítica, de constitución o estructural, cuyo comportamiento ofrece variaciones características de las curvas en los rangos de temperaturas 39,2-86,1°C, 86,1-198,1°C y 198,1-502,4°C. Los resultados obtenidos evidencian la presencia de la paragénesis mordenita-esmectita como fases minerales principales.

La estabilización de la curva ATG a partir de 450°C pone de manifiesto la alta estabilidad térmica de la mordenita.

De forma general puede decirse que la muestra analizada es prácticamente pura, ya que los resultados no revelan excesivos cambios multietapas; por el contrario, definen con bastante claridad el comportamiento de los minerales tratados (mordenita y esmectita).

Bibliografía

Bosch, P. y Schifter, I. (1997). *La zeolita una piedra que hierve*. Fondo de Cultura Económica de México. 73 p.

Carretero, M. F. y Pozo, M. (2007). *Mineralogía aplicada. Salud y medio ambiente*. Edit. Thomson. Universidad de Sevilla, Universidad Autónoma de Madrid. 406 p.

Costafreda, J.L., 2008. *Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería)*. Tesis Doctoral. E.T.S.I. Minas (U.P.M.) Madrid (España). 515 p.

Magalhães, C. y Benvindo da Luz, A. (Edits) (2003). *Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo*. CETEM/UFPE. pp. 23-25.

Martín Vivaldi, J. L. y López, F. (1975). *Presencia de mordenita en un yacimiento de bentonita de la región de Cabo de Gata (Almería)*. Boletín Geológico y Minero, 86. pp. 187-192.

Martín Vivaldi, J. L., Ruiz, C. y Fontboté, J. M. (1956). *The bentonites from the volcanic region of Cabo de Gata (Almería)*. Clays Min. Nat. Acad. Sci. Pub., 456. pp. 181-184.

Ming, D. W. y Mumpton, F. A. (Edits.) (1993). *Natural zeolites '93. Occurrence, properties, Use*. International Committee on Natural Zeolites. pp. 623.