

PURIFICACION FENOLL HACH-ALÍ<sup>(1)</sup> y JUAN LUIS MARTÍN VIVALDI<sup>(2)</sup>

ESTUDIO DE COMPLEJOS ORGANICOS DE SILICATOS  
MEDIANTE LA TECNICA  
DEL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

III. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS COMPLEJOS DE ETILENGLICOL  
CON MONTMORILLONITA, VERMICULITA Y SEPIOLITA

*(Presentado en la III Reunión del Grupo de Cristalografía Pura y Aplicada  
celebrada en Sevilla en Mayo de 1968)*

SUMMARY. — A calorimetric study of the deglycolation process of sepiolite is done by means of D.T.A. curves. The desorption heat values show that, in this case, the ethilenglycol molecules are physically adsorbed.

The deglycolation processes in vermiculite, montmorillonite and sepiolite are compared, concluding that desorption heats of ethilenglycol are proportional to the cation exchange capacity of these silicates.

**Introduccion.**

En trabajos anteriores (Fenoll Hach-Alí y Martín Vivaldi, 1968b, 1969) se han estudiado por análisis térmico diferencial los complejos de montmorillonita y vermiculita con etilenglicol, como tipo de complejos con silicatos de estructura laminar y diferente capacidad de cambio de cationes.

En el presente trabajo se realiza un estudio similar del complejo de etilenglicol con sepiolita. En este caso la estructura del silicato, como bien es sabido, no es laminar, y la capacidad de cambio de

---

<sup>(1)</sup> Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de Granada, Sección de Mineralogía de Arcillas de la Estación Experimental del Zaidín del C.S.I.C.

<sup>(2)</sup> Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid.

cationes en baja, por lo que la participación de los cationes de cambio en la formación del complejo debe ser poco importante, jugando el papel principal la unión de las moléculas orgánicas por fuerzas residuales a las paredes del silicato.

Los resultados obtenidos se comparan con los encontrados para los casos de montmorillonita y vermiculita.

### Material y metodos experimentales.

Se ha empleado sepiolita de Vallecas (España) (Martín Vivaldi y Cano Ruíz, 1956) (Fenoll Hach-Alí y Martín Vivaldi, 1968). El etilenglicol utilizado ha sido reactivo purísimo de la Firma Schuchard.

La muestra fué molida y tamizada por 270 ASTM, mantenida en atmósfera de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 50% hasta equilibrio de peso, y evacuada a vacío  $< 0,1$  mm de Hg en presencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$  hasta peso constante. Una vez alcanzado este se añadió etilenglicol en exceso. Pasadas 24 horas se sometió la mezcla a desorción según el método descrito por Dyal y Hendricks (1950).

Las curvas de análisis termico diferencial se obtuvieron con el equipo ya citado en los trabajos anteriores (Fenoll Hach-Alí y Martín Vivaldi, 1968b, 1969).

### Resultados experimentales y discusion.

La figura 1 reproduce las curvas de análisis térmico diferencial de la sepiolita previo equilibrio en atmósfera de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 50% (curva A) y del complejo con etilenglicol en atmósfera normal (curva B) y de nitrógeno (curva C).

Si se compara la curva de la muestra natural con la del complejo, se observa que el único efecto endotérmico de baja temperatura ( $153^\circ\text{C}$ ) ha sido sustituido por otro endotérmico asimétrico que se produce a una temperatura ligeramente más elevada ( $177^\circ\text{C}$ ) y que corresponde a la desorción del etilenglicol. Este efecto viene seguido de un doble efecto exotérmico que corresponde a la oxidación de las moléculas orgánicas desorbidas. Se observa que este efecto exotérmico, que queda suprimido al operar en atmósfera de nitrógeno, no oculta ningún efecto endotérmico como en el caso de la vermiculita.

La situación de las moléculas de etilenglicol en el interior de los

canales estructurales (Fenoll Hach-Alí y Martín Vivaldi, 1968), hace pensar que el complejo formado sea equivalente a un complejo de monocapa de un silicato laminar. Por ello la aparición de un solo efecto endotérmico debe ser en parte equivalente al primer efecto endotérmico en la curva térmica del complejo de vermiculita con etilenglicol, y el segundo efecto endotérmico en la del complejo de montmorillonita con etilenglicol.

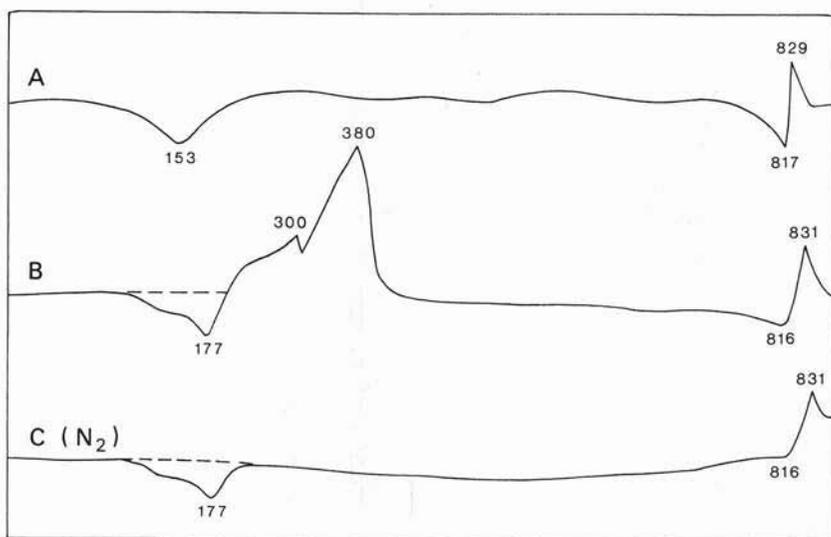


Fig. 1. — Curvas de A.T.D. de sepiolita-Ca-E.G.

- (A) Muestra natural mantenida en equilibrio de atmósfera de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 50%.  
 (B) Muestra tratada con etilenglicol.  
 (C) Id anterior. Rodaje realizado en atmósfera de nitrógeno.

La temperatura a la que se produce el efecto endotérmico de desorción en sepiolita ( $177^\circ\text{C}$ ) es, sin embargo, superior a la de los efectos citados para vermiculita ( $152^\circ\text{C}$ ) y montmorillonita ( $167^\circ\text{C}$ ). Por ello decimos que este efecto endotérmico de desorción del etilenglicol en sepiolita es solo en parte equivalente, ya que ese efecto, para el caso de la sepiolita, se debe a la desorción de todas las moléculas, — no ligadas y las ligadas directamente a los pocos cationes de cambio —, mientras que en vermiculita y montmorillonita corresponden a moléculas no ligadas directamente al cation.

La Tabla I contiene los calores de desorción del etilenglicol en el complejo con sepiolita, deducidos del efecto endotérmico de las curvas de análisis térmico diferencial. En este caso no es necesario corregir los resultados obtenidos en la columna 5 del efecto de contracción de la red, dado que la estructura en canales de la sepiolita no se afecta cuando se calienta en ese margen de temperatura.

Se observa que la energía de desorción del etilenglicol en sepiolita es muy baja (15,2 kcal/mol de E.G.). El orden de magnitud del valor obtenido indica una adsorción preponderantemente de tipo físico. Ello está en consonancia con el hecho de la poca influencia que debe ejercer en la formación de este complejo la unión « cation-molécula orgánica ».

TABLA I.

*Calores de desorción de etilenglicol en sepiolita.*

Efecto termico	Calorías efecto endotérmico	grs. m. s.	grs. E. G.	cal por gr m. s.	kcal por mol de E.G.
endotérmico (atm. normal)	2,22	0,064	$0,9 \times 10^{-2}$	34	15,2
endotérmico (atm. del N <sub>2</sub> )	2,04	0,064	$0,9 \times 10^{-2}$	32	14,0

m. s. = muestra seca.

Si se comparan ahora los calores de desorción de etilenglicol, expresados en kcal/mol de etilenglicol, en los tres tipos de silicatos estudiados, se observan los siguientes hechos, (Tabla II).

Los calores totales de desorción de etilenglicol están en razón directa con las capacidades de cambio de cationes del silicato, lo cual indica que para una sustancia orgánica dada la energética total del proceso de unión « molécula orgánica-silicato » es función de la carga del sistema.

El calor de desorción correspondiente al primer efecto en vermiculita y el correspondiente de montmorillonita son de un orden de magnitud comparable. Ello se justifica suponiendo (Fenoll Hach-Alí

y Martín Vivaldi, 1969) que el primer efecto endotérmico de la curva de vermiculita-E.G. se debe a la desorción de las moléculas no ligadas directamente al catión. Se observa que en sepiolita el calor de desorción del etilenglicol es ligeramente superior (15,2 kcal/mol) al que se obtiene en vermiculita (12,6 kcal/mol), porque en ese caso el efecto endotérmico único que se presenta corresponde a la desorción de las moléculas de etilenglicol no ligadas a catión, así como la de las unidas a los pocos cationes de cambio de la sepiolita. En montmorillonita este valor es aún superior porque la desorción de cualquiera de las dos monocapas de etilenglicol, corresponde en parte a la energía de enlace de las moléculas orgánicas con los cationes de cambio, que en este caso, al ser más numerosos que en sepiolita, darán naturalmente valores más elevados en el cálculo de los calores de desorción.

TABLA II.

*Calores de desorción de etilenglicol en silicatos.*

Silicato	Efecto endotérmico	kcal/mol de E.G.	Total	C.C.C.	C.C.C. kcal/mol
Vermiculita-Mg	{ 1° 2°	{ 12,6 54,0	66,6	135	2,0
Montmorillonita-Na	{ 1° 2°	{ 23,0 26,5	49,5	92	1,9
Sepiolita-Ca	—	15,2	15,2	33	2,1

C.C.C. = capacidad de cambio de cationes.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- DYAL R. S. y HENDRICKS S. B. (1950). *Soil Sci.* 69, n° 6, 421-432.  
 FENOLL HACH-ALI P. y MARTIN VIVALDI J. L. (1968). *Anal. R. S. E. Fís. y Quím.* LXIV, 77-82.  
 FENOLL HACH-ALI P. y MARTIN VIVALDI J. L. (1968b). *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrog.* XXIV-II, 239-250.  
 FENOLL HACH-ALI P. y MARTIN VIVALDI J. L. (1969). *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrog.* XXV-I, 35.  
 MARTIN VIVALDI J. L. y CASO RUIZ J. (1956). *Anal. R. S. E. Fís. y Quím.* LII-B, 499-508.