

INFLUENCIA DEL TIEMPO EN EL TRATAMIENTO QUÍMICO SOBRE MATERIAS PRIMAS BRASILERAS DEL TIPO ARCILLOSO

F. Argolo¹, C. Volzone², C. Dias¹, F. Valenzuela Díaz³, J. Ortiga², A. Machado¹

¹CITA – Centro de Inovação e Tecnologia Ambiental – CETREL S.A., Via Atlântica, km 9 Polo Industrial, 42810-000, Camaçari – BA.

²CETMIC-Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica - CCT CONICET La Plata/CICPBA, C.C.49, Cno. Centenario y 506, (1897) M. B. Gonnet, Argentina.

³Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica – Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, CEP 05508-900, São Paulo – SP.

RESUMEN

Las arcillas forman parte de las materias primas en diferentes tipos de industrias. La composición mineralógica y el grado de pureza influyen notablemente en la aplicación de las mismas. Tratamientos químicos aplicados, tales como ataque ácido modifican sus propiedades y en consecuencia sus posibles usos. Teniendo en cuenta que los minerales arcillosos pueden diferenciarse por una mayor o menor resistencia a los ataques químicos, se estudiaron dos tipos de arcillas con diferente composición mineralógica para evaluar el grado de resistencia frente a un ataque químico como es el tratamiento ácido. Los tratamientos ácidos que se aplicaron se diferenciaron fundamentalmente en el tiempo de contacto entre el sólido y el líquido. Los sólidos fueron estudiados por análisis de difracción de rayos X, análisis químicos y análisis por infrarrojo.

Palabras claves: arcillas, tratamiento ácido, difracción de rayos X.

INTRODUCCION

El tratamiento ácido sobre arcillas es una técnica que data de muchos años y se aplica en general al tipo de arcillas esmectíticas para cambiar propiedades texturales, y hacerlas aptas para diferentes fines, entre las cuales se de estacan en aplicaciones catalíticas, como decolorantes, como adsorbentes, etc. Existen gran variedad de trabajos publicados, sin embargo no puede aplicarse una receta única para todo tipo de arcilla, ya que el producto final (arcilla ácida) depende de las características de la materia prima (arcilla natural) y de las variables que entran en juego durante el tratamiento ácido, tales como: tiempo de tratamiento, concentración del ácido, relación sólido/ácido, etc.⁽¹⁻⁵⁾

Brasil posee yacimientos de arcillas que contienen diferentes tipos de minerales de arcillas, tales como: caolinita, illita y esmectita acompañadas por otro tipo de minerales tales como cuarzo, feldespato, yeso, etc.

El objetivo de este trabajo fue analizar los cambios estructurales dos tipos de arcillas brasileiras, con diferente composición mineralógica, las cuales fueron tratadas con alta concentración de ácido y tiempos de tratamientos diferentes.

MATERIALES Y METODOS

Dos arcillas de origen brasileiro fueron utilizadas en este trabajo, las cuales fueron denominadas C1 y C2.

El tratamiento ácido fue realizado utilizando ácido sulfúrico 10N, a temperatura de ebullición en sistema batch. Los tiempos de tratamientos ácidos seleccionados fueron 1 y 7 horas. Posteriormente los sólidos fueron lavados hasta eliminación de electrolitos y secados a 60°C.

Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips 3010 usando radiación Cu K α ($\lambda=1.5405$ Å) a 40 kV y 20 mA y filtro de Ni. Los análisis químicos fueron obtenidos por fluorescencia de rayos X utilizando el equipo Shimadzu EDX800-HD. Los análisis por infrarrojo fueron obtenidos con el equipo FTIR - Bruker - Vertex 70, en el rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por difracción de rayos X permitió determinar que ambas arcillas están constituidas por mineral arcilloso esmectita⁽⁶⁾ (Figura 1). Un análisis por Rietveldt permitió determinar que el contenido de esmectita en ambas muestras es del 80%, en tanto que para la muestra C1 se determinó además, mineral arcilloso caolinita con un valor aproximado de 16% y para la C2 18% de cuarzo. De esta manera la muestra C1 es más rica en mineral arcilloso debido a la presencia de esmectita y caolinita (96%), ya que el cuarzo en la C2 actúa como impureza.

Los análisis por infrarrojo de las arcillas se presentan en la Figura 2. Ambas arcillas presentan bandas situadas a 3635 (Al-Mg-OH stretching), 3427 (H-O-H stretching), 1040 (Si-O-Si stretching), 914 (Al₂OH bending), 874 (Al-Mg-OH bending), 510 (Si-O-Al bending) and 467 cm⁻¹ (Si-O-Si bending), típicas de esmectitas⁽⁷⁾. Las mismas se presentan en diferentes intensidades relativas respecto a cada una de las muestras.

Si bien varias de las bandas características de una esmectita son coincidentes con las de una caolinita, las ubicadas a 3697 y 3618 cm^{-1} las diferencian y son las que se encuentran presentes en la C1. Por otro lado la banda situada a 797 cm^{-1} en la muestra C2 indicaría de presencia de cuarzo⁽⁷⁾. De esta manera los resultados mineralógicos por infrarrojo son coherentes con el análisis por difracción de rayos X.

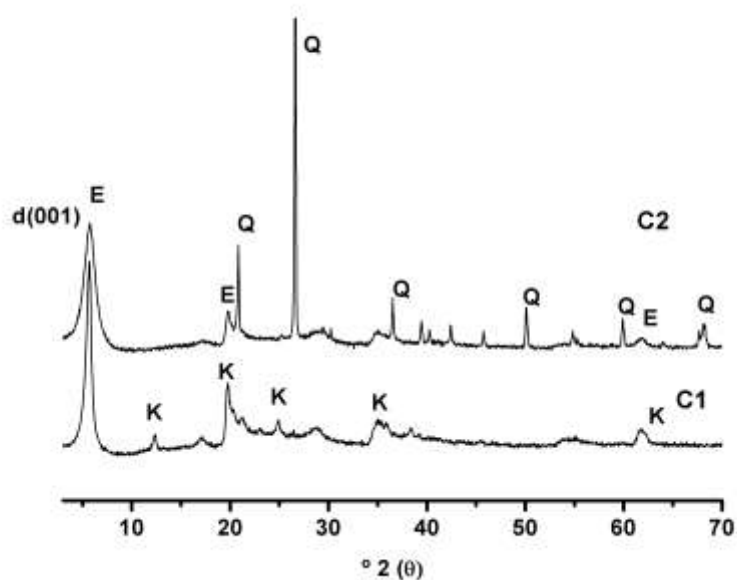


Figura 1. Difracción de rayos X de las muestras arcillosas C1 y C2.

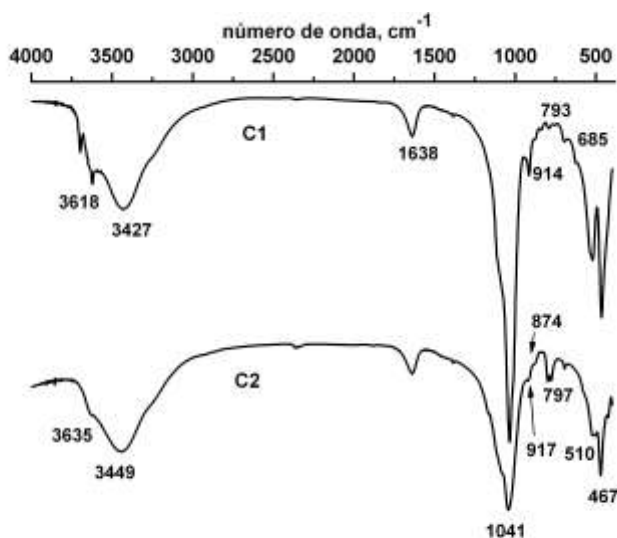


Figura 2. Espectro en el infrarrojo de las arcillas C1 y C2.

Los análisis químicos de ambas arcillas, que se muestran en las Tabla 1 y 2, se han expresado en forma de óxidos. El mayor valor en la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la muestra C2 (4,41) respecto a la C1 (2,40) indicaría mayor proporción de SiO_2 relacionado al mayor contenido en cuarzo. La mayor pérdida por calcinación de la muestra C2 respecto a la C1, ambas sin materia orgánica y atribuida a la pérdida de agua de hidratación y deshidroxilación⁽⁸⁾, estaría relacionada a un mayor contenido arcilloso en la C2 respecto a la C1, coincidente con los resultados anteriormente mencionados. El tratamiento ácido en las condiciones de trabajo que se aplicaron originó un material con menor pérdida de peso, indicativo que al tratamiento ha reducido el componente arcilloso, en concordancia con la pérdida de los elementos estructurales como son los cationes de intercambio (Ca, K y probablemente Mg) y aluminio, hierro y magnesio de las láminas 2:1 de la arcilla. Evidentemente el tratamiento durante siete horas prácticamente ha removido más del 80% y 95% de aluminio e hierro de la estructura.

Tabla 1. Composición química de la arcilla C1 antes y después de los tratamientos con ácido

	C1	C1-101	C1-107
SiO_2	48,72	67,07	86.81
Al_2O_3	20,31	11,90	2.85
Fe_2O_3	6,22	2,52	0.29
TiO_2	0,38	0,39	0.35
MgO	3,47	1,16	n.d
CaO	0,26	n.d	n.d
PPC	20,35	16,66	9.32
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,40	5,64	30,43

Si bien en las Tablas 1 y 2 pueden observarse las variaciones de las composiciones químicas de las arcillas con el tiempo de tratamiento ácido, las Figuras 3 y 4 lo muestran con mayor claridad.

Tabla 1. Composición química de la arcilla C2 antes y después de los tratamientos con ácido

	C2	C2-101	C2-107
SiO ₂	60,90	75,81	91,01
Al ₂ O ₃	13,79	8,80	2,42
Fe ₂ O ₃	5,71	1,46	0,13
TiO ₂	0,55	0,68	0,64
MgO	2,25	0,86	n.d
CaO	1,42	0,11	n.d
K ₂ O	0,17	0,15	0,11
PPC	15,13	11,89	5,64
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,41	8,61	37,58

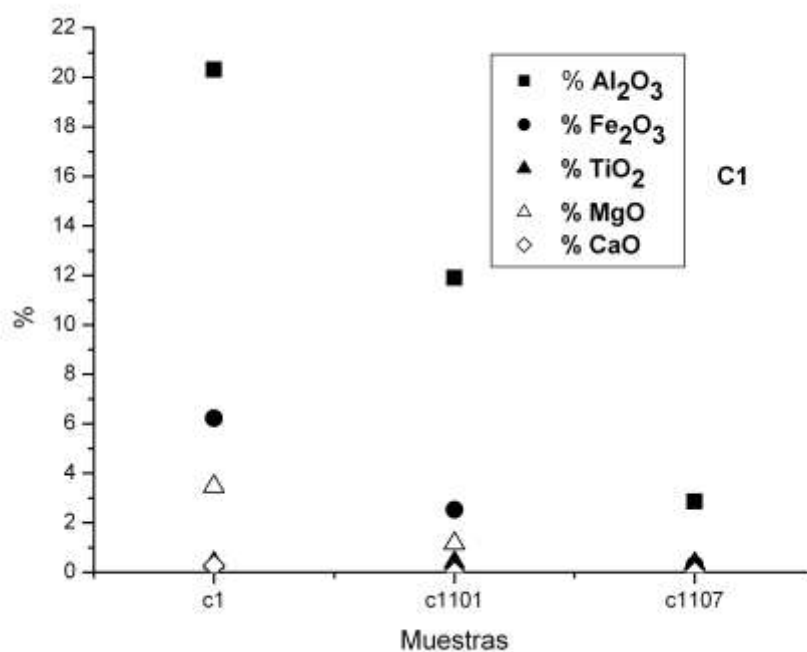


Figura 3. Contenido de los elementos expresados como óxidos de la arcilla C1 antes y después de los tratamientos con ácido

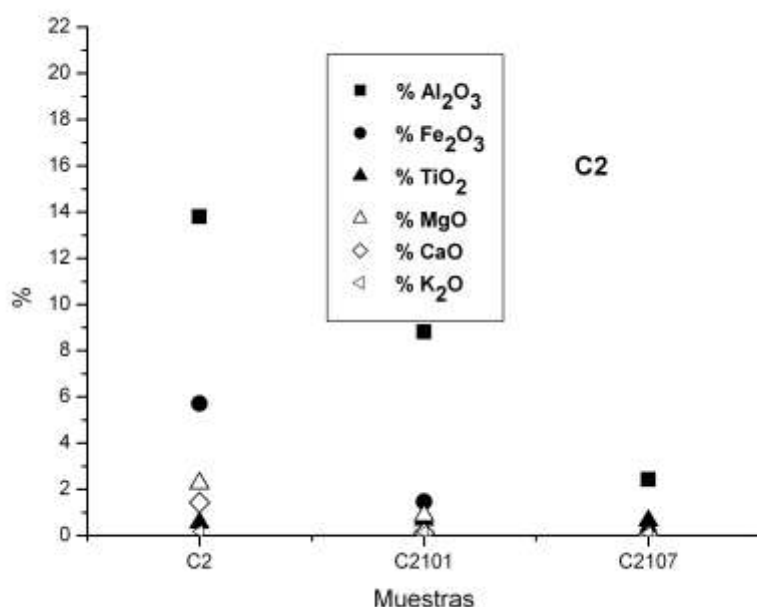


Figura 3. Contenido de los elementos expresados como óxidos de la arcilla C2 antes y después de los tratamientos con ácido

CONCLUSIONES

Las arcillas brasileiras naturales analizadas en este trabajo presentaron alto contenido en mineral arcilloso del tipo esmectítico. La arcilla C1 presenta además otro tipo de mineral arcilloso denominado caolinita, sin presencia de impurezas, en tanto que la esmectita de la C2 está acompañada por cuarzo.

El tiempo de tratamiento ácido en ambas arcillas ha influenciado notablemente. La primera hora de tratamiento redujo aproximadamente un 25% el contenido de elementos de la lámina 2:1 de la arcilla, en tanto que un valor aproximado también fue removido luego de siete horas. Estos valores son relevantes y puede ser atribuido a la importante concentración de ácido utilizado.

Se continúan con los estudios para evaluar futuras aplicaciones de estas arcillas modificadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a CETREL S.A. y al CONICET por el financiamiento recibido.

REFERENCES

1. VOLZONE, C.; PORTO LÓPEZ, J.M.; PEREIRA, E.. Activación ácida de un material esmectítico. **Revista Latinoam. de Ing. Quím y Quím. Apl.**, 16, p.205-215, 1986.
2. VENARUZZO, J.L; RUEDA, M.L.; HALL GOMEZ, D.A.; ORTIGA, J. y VOLZONE, C. Tratamiento ácido y alcalino de un mineral tobáceo de la provincia de Neuquén, para su análisis como adsorbente de gases. **Actas X Congreso Argentino e Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractario - V Congreso de Cerámica del Mercosur**, Segemar, Buenos Aires, 18-20 Septiembre, 2000. p. 210-215, 2000.
3. CHRISTIDIS, G.E., SCOTT, P.W., DUNHAM, A.C., Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. **Applied Clay Science**, 12, 329-347, 2003.
4. KOMADEL, P., Chemically modified smectites. **Clay Minerals** 38, 127-138, 2003.
5. YVON, A., Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science** vol. 289, nº 1, p.104-115, 2005.
6. BRINDLEY, G.W. and BROWN, G. **Cristal structures of clay minerals and their X-Ray identification**. Mineral Society, London, 1980.
7. FARMER, V.C., The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, Monograph, vol. 4. Mineralogical Society, London, 1974.
8. MACKENZIE, R.C. and CALLIERE, S. in **Data Handbook for Clay Minerals and Nonmetallic Minerals**. Edited by H. Van Olphen and J.J.Fripiat. p.243. Pergamon, Oxford , 1979.