

# EFECTO DEL TRATAMIENTO ÁCIDO EN NONTRONITAS

F. FRANCO Y J.A. CECILIA

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga 29071, Málaga, España.

## INTRODUCCIÓN

El interés de la activación ácida de las arcillas para su utilización como absorbentes y catalizadores continúa siendo considerablemente alto pues constituyen una importante fuente de materiales económicos que son muy efectivos en numerosos procesos industriales (Breen and Deeba, 1997). En relación a estos tratamientos, las esmectitas son los minerales de la arcilla que han recibido mayor interés por su reactividad ante estos tratamientos.

La nontronita es una esmectita que representa el término férrico de la serie nontronita-beidellita. Este mineral no es muy común. Sin embargo, puede aparecer asociado a la alteración hidrotermal de silicatos ricos en Fe (Bender Koch et al., 1995) o a los depósitos autigénicos precipitados a partir de fluidos hidrotermales (Köhler et al., 1994). Aunque la nontronita es un mineral que ha sido ampliamente estudiado, el contenido en Fe de la capa octaédrica hacen interesante el estudio de sus modificaciones experimentales y aplicaciones ambientales, sobre todo por su potencial actividad en los procesos de degradación de pesticidas en aguas residuales (P. Olivera, comunicación personal).

Por esta razón, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la activación ácida de dos nontronitas que presentan diferentes características de partida relativas a impurezas mineralógicas y a la superficie específica que presentan.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se han utilizado dos nontronitas procedentes de Australia (N-Au1 y N-Au2,

Clay Mineral Repository) suministradas por Dr. P. Olivera, que previamente fueron caracterizadas por Keeling et al. (2000). 1.5 g de estos minerales fueron tratados con 150 mL de HCl (0.4 N). Tras los diferentes tiempos de tratamiento (2, 6, 24 y 48 h), en los que las muestras se mantuvieron en constante agitación mediante un agitador magnético, las muestras fueron centrifugadas y lavadas hasta que el test del nitrato de plata indicó que se había eliminado completamente el contenido en cloruros en el sólido.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1a muestra las pérdidas de masa que sufren las muestras tras los tratamientos a tiempos crecientes. La figura 1a muestra que se produce una gran pérdida de masa en las dos primeras horas de tratamiento, que es más intensa en N-Au1, y que tras ese tiempo de reacción la pérdida de masa es notablemente inferior y prácticamente idéntica para ambas muestras.

Para determinar el grado de hidratación, las muestras fueron calentadas a 120°C durante dos horas, con el objeto de eliminar toda el agua adsorbida e intercalada, y posteriormente expuestas a la atmósfera del laboratorio durante un día para conseguir su rehidratación. En la Figura 1B se puede comprobar que el grado de hidratación de las muestras activadas ácidamente es dependiente del tiempo de tratamiento. Las mayores variaciones se consiguen en las dos primeras horas de tratamiento, siendo más intenso el efecto, en este caso, en la muestra N-Au2.

Los diagramas de difracción de rayos X (XRD) muestran la mineralogía de partida, que ya fue determinada previamente por Keeling et al (2000). La muestra N-Au1

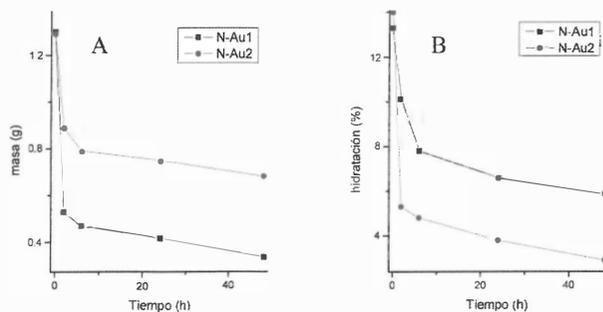


Figura 1: A) Pérdida de masa tras el tratamiento HCl; B) Grado de hidratación de las muestras

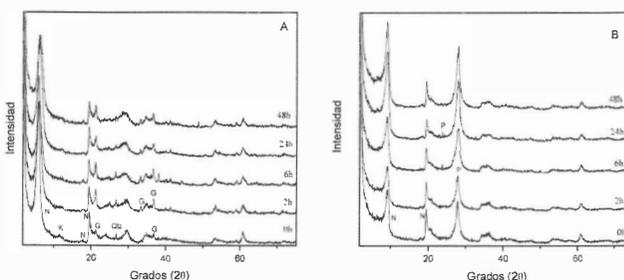


Figura 2: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras N-Au1 (A) y N-Au2 (B) tras 0, 2, 6, 24 y 48 h de tratamiento ácido. N: nontronita, K: caolinita, Qtz: cuarzo, G: goethita, P: plagioclasa

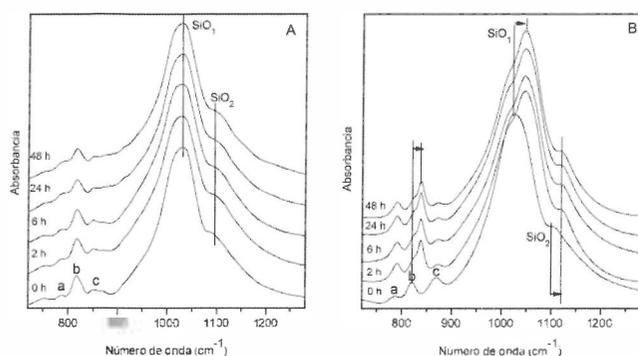


Figura 3: Región entre 700 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros FTIR de las muestras N-Au1 (A) y N-Au2 (B) tras 0, 2, 6, 24 y 48 h de tratamiento ácido

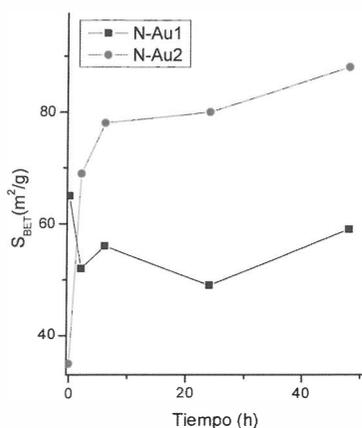


Figura 4: Evolución de la superficie específica de las nontronitas activadas ácidamente con el tiempo de tratamiento.

contiene además de nontronita, pequeñas cantidades de caolinita, goethita y cuarzo (Fig. 2). Por otro lado, la muestra N-Au2 presenta, acompañando a la nontronita mayoritaria, ciertas cantidades de plagioclasa. Los diagramas de XRD de la muestra N-Au1 indican que la estructura de la nontronita que permanece en el sólido, tras la activación ácida, prácticamente no se ve alterada. Las variaciones en la intensidad relativa de los picos de la nontronita, goethita y caolinita indican que el sólido remanente se ha enriquecido en fases que presentan una mayor resistencia a este ataque ácido, como es el caso de la goethita, y que aquellos menos resistentes, como la caolinita, prácticamente han desaparecido. Esta misma observación puede realizarse sobre los diagramas de XRD de la muestra N-Au2. En este caso, se puede comprobar que la disolución parcial de la estructura de la nontronita, debido al ataque ácido, hace que el sólido activado presente un enriquecimiento en plagioclasa.

La figura 3 muestra las bandas de tensión de los enlaces Si-O ( $\text{Si-O}_1$  y  $\text{Si-O}_2$ ) y las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación de los enlaces MgFeOH (banda a), FeFeOH (banda b) y AlFeOH (banda c) de las nontronitas de partida (Frost et al., 2002) obtenidas mediante espectroscopía infrarroja (FTIR). La figura 3A muestra que los espectros de infrarrojos de los materiales obtenidos tras la activación ácida de la nontronita N-Au1 son prácticamente superponibles con los de la nontronita de partida. Este resultado indica que la nontronita remanente, tras los ataques ácidos, prácticamente no se ha modificado respecto la nontronita inicial. Por el contrario, el espectro de infrarrojos de la muestra N-Au2 presenta notables modificaciones. En este caso se puede ob-

servar el desplazamiento a mayores números de onda de la banda b (de 821 a 838  $\text{cm}^{-1}$ ) y las bandas  $\text{SiO}_1$  (de 1023 a 1045  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{SiO}_2$  (de 1099 a 1120  $\text{cm}^{-1}$ ) y un aumento en la intensidad de la banda a. El desplazamiento de las bandas  $\text{SiO}_1$  y  $\text{SiO}_2$  puede explicarse por la formación de sílice amorfa durante el tratamiento con HCl (Breen et al., 1997). Otro dato que apoya la formación de sílice amorfa es el aumento en la intensidad, a lo largo del tratamiento, de la banda a. Esta banda que es asignada a la deformación de los enlaces MgFeOH en la nontronita de partida, solapa con una banda cercana a 800  $\text{cm}^{-1}$  que ha sido clásicamente adscrita a las tensiones Si-O de los grupos SiOH de la sílice amorfa (Breen et al., 1997). Por otro lado, el desplazamiento a mayores frecuencias de la banda b sugiere la aparición de tensiones en la capa octaédrica como resultado de las modificaciones estructurales que no pudieron ser detectadas por XRD.

La Figura 4 muestra que las modificaciones en la superficie específica de las dos nontronitas son notablemente diferentes. Los incrementos de superficie específica obtenidos con la muestra N-Au2 son especialmente interesantes ya que se duplica el valor inicial sólo tras 2h de tratamiento. Tras las dos primeras horas de tratamiento el incremento de la superficie específica continúa de forma más suave. Por el contrario, el área superficial de la muestra N-Au1 presentó un comportamiento errático a lo largo de todo el experimento. Las diferencias en la evolución de la superficie específica pueden ser explicadas con los resultados descritos anteriormente. La nontronita N-Au1 muestra una superficie específica de partida que es prácticamente el doble de la que presenta la nontronita N-Au2 (65 y 35  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente). De esto se puede deducir, que el tamaño de partícula de la muestra N-Au1 es notablemente más pequeño. Esta característica va a facilitar el ataque ácido de la nontronita disolviendo de forma muy rápida la capa octaédrica y haciendo que la sílice generada, y que no se detectó en el sólido mediante FTIR, pase a estado coloidal. Queda, por tanto, en el sólido una fracción de nontronita que ha resistido al ataque y que conserva las características estructurales iniciales, tal como muestran los datos de XRD y FTIR. Por esta razón, no se consigue aumento en la superficie específica. Por el contrario, la nontronita N-Au2 que presenta un mayor tamaño de partícula muestra una menor pérdida de masa durante el tratamiento debido a que parte de la sílice amorfa que se genera queda retenida en el sólido, siendo ésta la responsable del importante aumento en la superficie específica y disminuyendo, por su contribución a la masa total del sólido, el grado de hidratación de la muestra.

## REFERENCIAS

- Breen, C. Deeba, F. Madejová, J., Komadel, (1997) *J. Phys. Chem*, 1001, 5324-5331.
- Bender Koch, C; Morup, S. Madsen, M.B. Vistisen (1995). *The phanerozoic, In:»The Geology of South of Australia», J.F. Drexel and W.V Preiss, Press, 201-207.*
- Köhler, B., Singer, A. y Stoffers, P (1994) *Clays Clay Miner*, 42, 698-701
- Keeling, J.L., Raven, M.D y Gates W.P. (2000) *Clays Clay Miner*, 5, 537-548
- Frost, R.L. Klopogge, J.T., Ding, Z. (2002) *Spectrochim Acta A*, 58, 1881-1894.