

Characterization of clays materials from Guaviare river, La Paz, Colombia

David Landinez ^a, Martha Calvo ^b & Carolina Cárdenas ^c

^a Grupo de Física de Nuevos Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia. dalandinezf@unal.edu.co

^b Grupo de Investigación en Bioingeniería-GIBIUD-, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, D.C., Colombia. mpcalvoc@unal.edu.co

^c Facultad de Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia. ccardenasf@unal.edu.co

Received: October 19th, 2017. Received in revised form: March 19th, 2018. Accepted: April 15th, 2018

Abstract

Clays are the main material in ceramic elements in Colombia, which are part of the tradition, culture and money income of many families in the country. The clay used in this work was taken from the Guaviare River, located in the region of Guaviare (Colombia). A physicochemical characterization was made using the mechanic separation technique, X-ray diffraction techniques (XRD), X-ray fluorescence (FRX) and scanning electron microscopy (SEM). It was concluded that the material is composed of Silicon (50%) and Aluminum (20%) with impurities of Iron, Magnesium and Titanium. For its components this could be used as ceramic material for construction. It is desired that the results of this work help to find future uses for this clay.

Keywords: clays; characterization techniques; morphology.

Caracterización de material arcilloso obtenido del río Guaviare, vereda de La Paz, Colombia

Resumen

Las arcillas son la materia prima principal en la elaboración de elementos cerámicos en Colombia, las cuales son parte de la tradición, cultura y sustento de muchas familias del país. La arcilla en este trabajo caracterizada es proveniente de un tramo del río Guaviare localizado en la región del Guaviare (Colombia). Se realizó una caracterización fisicoquímica haciendo uso de la técnica de separación mecánica y de técnicas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se concluyó que el material caracterizado está compuesto principalmente de Silicio (50 %) y Aluminio (20 %) con impurezas de Hierro, Magnesio y Titanio. Por sus componentes esta arcilla podría ser utilizada como material de cerámica para construcción. Se desea que los resultados obtenidos en este trabajo permitan identificar futuros uso para este material.

Palabras Clave: arcillas; técnicas de caracterización; morfología.

1. Introducción

Se considera a las arcillas como un mineral natural complejo constituido, principalmente, por una mezcla de aluminio-silicatos cristalinos, a los que se denominan minerales arcillosos; y de otros silicatos y minerales de Hierro, Calcio, Titanio, etc., acompañados frecuentemente por materia orgánica [2]. Actualmente se conoce que los minerales arcillosos son numerosos y difieren entre sí por su forma, estructura, apilamiento de capas y por la simetría que presenta su red cristalina. Químicamente, los minerales arcillosos

están constituidos por láminas de tetraedros de silicio [SiO₄] y de octaedros de aluminio [AlO₆]. Las combinaciones de estas láminas forman los diferentes tipos de estructuras arcillosas que a su vez dan origen a paquetes de capas y que al combinarse conforman una placa de mineral arcilloso visible [4]. Otros constituyentes frecuentes en las arcillas, particularmente en las de baja calidad, son los carbonatos de calcio y magnesio. Cuando se encuentran disgregados en partículas finas se constituyen en fundentes energéticos. Así, durante la cocción de artículos elaborados con estas arcillas, a temperaturas por encima de

How to cite: Landinez, D., Calvo, M. and Cárdenas C. Caracterización de material arcilloso obtenido del río Guaviare, vereda de la paz, Colombia. Boletín de Ciencias de la Tierra, 44, pp. 31-37, Julio, 2018.

1000°C, se desarrolla una fase vítrea que puede provocar la deformación del material; a temperaturas menores, los carbonatos se manifiestan reduciendo la resistencia de la pieza [1]. Entre los constituyentes nocivos se encuentran la piritita (FeS_2) y el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) que son fundentes energéticos durante la cocción a elevadas temperaturas (1200°C-1300°C). Otros constituyentes nocivos en las arcillas son las sales solubles, sulfatos y cloruros. Los sulfatos forman sales solubles que se depositan sobre los artículos de arcilla secos desmejorando el aspecto de estos.

Las fases orgánicas presentes en las arcillas influyen en las propiedades técnicas de las mismas, contribuyendo al aumento de la capacidad higroscópica en la arcilla y al incremento de la plasticidad y cohesión; por otra parte, la presencia de C (fase orgánica) en las arcillas origina durante la cocción un medio reductor que favorece una más temprana sinterización de esta materia prima [1].

Los elevados índices de sílice en las arcillas indican que éstas se hallan enarenadas o que su principal material arcilloso es la caolinita. El alto porcentaje de alúmina, que está muy próxima a la caolinita de composición teórica, hace prever la refractariedad del material. El contenido de óxidos colorantes como Fe_2O_3 y TiO_2 permite la aplicación de estas arcillas en la elaboración de artículos de tonalidad blanca, como porcelanas y lozas [1].

Las arcillas que contienen poca alúmina, y muchos óxidos alcalinos y alcalinotérreos, son de fácil fusión y se emplean en la elaboración de cerámicas para la construcción. Si el contenido de alúmina es alto se debe considerar la capacidad de la arcilla para sinterizarse sin perder su refractariedad y se pueden elaborar artículos refractarios y antiácidos altamente densos.

Existen muchas formas de clasificar las arcillas dependiendo del área de estudio. No existe una sola clasificación que involucre todas las características de las arcillas, se puede decir que se agrupan de acuerdo a su composición, génesis, utilización, etc.

En este trabajo se indican los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada a las arcillas procedentes del río Guaviare, vereda de La Paz, departamento del Guaviare, Colombia

Para realizar esta caracterización se utilizó Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

2. Materiales y métodos

La arcilla estudiada en el presente trabajo proviene del río Guaviare, el cual es un largo río de la Orinoquia colombiana que nace en la cordillera Oriental colombiana y desemboca en el Orinoco frente a San Fernando de Atabapo, Venezuela, y de Amanavén, Colombia, tal como se muestra en la Fig. 1. Se forma por la confluencia de los ríos Guayabero y el Ariari. tiene 1.497 km de longitud, de los cuales 630 km son navegables. De aguas color café claro que corren de occidente a oriente, su caudal permite el tránsito de embarcaciones de pequeño calado, más que nada de carga. Al nororiente del departamento del Guainía, recibe las aguas del río Inírida, cerca de la población de El Coco [9].



Figura 1. Mapa del departamento de Guaviare
Fuente: Adaptado de [3]



Figura 2. Arcilla del río Guaviare, vereda de la paz, departamento del Guaviare.
Fuente: Elaboración propia

La arcilla aquí analizada varía de color desde amarillos hasta rojizos y se encuentran conformadas principalmente por granos de tamaño arcilla con presencia de limos y arena. Para el desarrollo de este estudio, el grupo de investigación de geología GEGEMA suministró cerca de 400 gr de piedra de arcilla del Guaviare. La arcilla se muestra en la Fig. 2.

La piedra de arcilla se maceró con un mortero de ágata hasta obtener una arcilla con una granulometría inferior a un tamiz # 200. El resultado de la maceración se muestra en la Fig. 3. Del resultado anterior 50 gr de material fueron llevados a Fluorescencia de Rayos X (FRX), en esta técnica la muestra fue irradiada con fotones de una energía comprendida normalmente entre 6 y 120 keV, provenientes de un tubo de rayos X, capaz de proporcionar intensidades y energías diferentes con una emisión poli cromática continua, o bien en la emisión espontanea de ciertos radio núcleos. La radiación al incidir sobre la muestra provocó ionizaciones en los átomos del mismo, con el consiguiente relleno de vacantes acompañado de la emisión de rayos X. Estos rayos X son característicos de cada elemento, de manera que su detección permite la identificación de los elementos que componen la muestra.

Entre varias técnicas de caracterización de materiales, la técnica de difracción de rayos X es la más indicada para la determinación de fases cristalinas presentes en materiales cerámicos. Esto es posible porque en la mayor parte de los sólidos (cristales), los átomos se ordenan en planos cristalinos separados entre sí por distancias del mismo orden del ancho de la longitud de onda de los rayos X. Al incidir un haz de rayos x en un cristal, la interacción con los átomos presentes origina el fenómeno de difracción. La difracción de los rayos X ocurre según la ley de Bragg (Ecuación 1), la cual establece la relación entre el ángulo de difracción y la distancia entre los planos que se originan (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Entre las ventajas de la técnica de difracción de rayos X para la caracterización de fases, se destacan la simplicidad y rapidez del método, la confiabilidad de los resultados obtenidos (pues el perfil de difracción obtenido es característico para cada fase cristalina), la posibilidad de análisis de materiales compuestos por una mezcla de fases y un análisis cuantitativa de estas fases.

Al caracterizar arcillas, la utilización de difracción de rayos X, se convierte en la técnica más indicada, puesto que un análisis químico reportaría los elementos presentes en el material más no la forma en que están enlazados. El análisis químico podría entonces ser asociado a un análisis racional, por ello los análisis obtenidos no representan una elevada confiabilidad.

En la caracterización de las arcillas, el alto contenido de cuarzo de la muestra y su facilidad de orientarse resultan en picos bien definidos y de gran intensidad. Perjudicando muchas veces la identificación y caracterización de las demás fases. En este trabajo esta descrito un procedimiento rápido y eficiente para identificar los minerales de arcilla. Este procedimiento minimiza la presencia de cuarzo y facilita la identificación de las demás fases.

Los ensayos de difracción fueron realizados en un difractor Panalytical –modelo XPERT MDR, con una velocidad del goniómetro de 1°/min, con un tubo de cobre de $\lambda = 1,523 \text{ \AA}$ [6].

El procedimiento para identificar arcillas por difracción de rayos X fue el siguiente, los materiales usados se muestran en la Fig. 3.

2.1. Procedimiento General [7,8]

1. Pesar 20 gr de arcilla seca y desglosarla en un mortero hasta un tamaño de partícula de menos de un tamiz # 200, como se muestra en la Fig. 4.
2. Suspender la arcilla desglosada en 200 ml de agua destilada.
3. Adicionar 5 ml de Hexametáfosfato de Sodio (dispersante).
4. Agitar la suspensión durante 20 min y colocar 5 min en baño ultrasónico.
5. Dejar la suspensión en reposo durante 25h.
6. Con ayuda de una pipeta retirar la suspensión fina evitando perturbación de la mesa o el material grueso depositado Fig. 5a.
7. Secar la fracción fina de la suspensión en un horno o estufa a 100°C y posteriormente desaglomerarla.



Figura 3. Materiales Utilizados en el procedimiento de maceración y decantación.

Fuente: Elaboración propia



Figura 4. Arcilla macerada con una granulometría inferior a un tamiz # 200.

Fuente: Elaboración propia

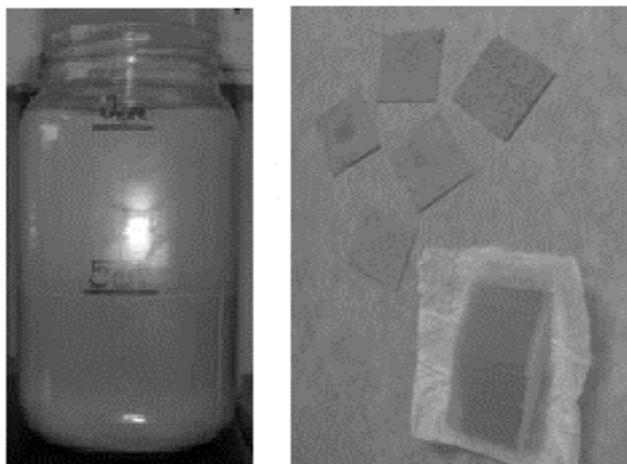


Figura 5. a) Fracción fina en suspensión; b). Láminas de vidrio con mineral de arcilla

Fuente: Elaboración propia

8. Preparar una suspensión de arcilla – agua con concentraciones de 60 gr de arcilla por 1 cm^3 de agua destilada
9. Retirar 3 ml de la suspensión y depositarla cuidadosamente sobre una lámina de vidrio (Las dimensiones de la lámina de vidrio deben ser compatibles con el porta muestras del difractor).
10. Secar la lámina en horno o estufa 100°C . (Fig. 5b).
11. Realizar los ensayos de difracción de rayos X, barriendo de 2 a 70° (escala 2θ) con una velocidad de $1^\circ/\text{min}$.

Después de la difracción de rayos X, las distancias interplanares (d) referentes a los picos presentados deberán ser comparadas con las distancias interplanares características de cada fase [6]. Muchas veces no es posible determinar con seguridad los minerales de arcilla presentes solo con la reflexión principal en esos casos se utilizan tratamientos con etilenglicol y/o calentamiento de la muestra que se describirán a continuación.

Existen dos tipos de tratamiento por este método: uno con vapor de etilenglicol y otro (método rápido) con gotas de etilenglicol directamente sobre la muestra (en este trabajo se hizo por el método rápido.)

Los líquidos orgánicos, principalmente etilenglicol y glicerol, se utilizan ampliamente como un tratamiento auxiliar para expandir arcillas (hincharlas), la cantidad de expansión puede proporcionar información complementaria para la identificación de la arcilla. Como un ejemplo de arcillas hinchables se encuentran la esmectita y la vermiculita [8].

Una posible desventaja con el método rápido es que presenta una mayor perturbación en la muestra encontrando como resultado en el espectro una mayor dispersión amorfa de los rayos X por el exceso de líquido.

2.2 Procedimiento con etilenglicol (método rápido)

1. Preparar la lámina siguiendo el procedimiento general.

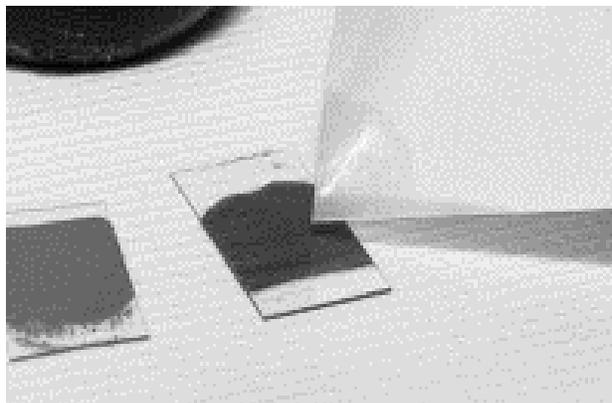
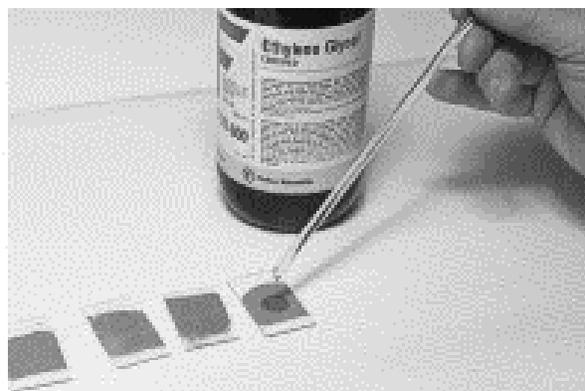


Figura 6. Procedimiento del método rápido con etilenglicol

Fuente: Elaboración propia

2. Aplicar en la lámina una o dos gotas de etilenglicol (Fig. 6).
3. Tan pronto como el líquido se observe de manera uniforme, el exceso de etilenglicol se remueve con papel de laboratorio y debe ser llevado directamente a difracción de rayos X.

2.3. Calentamiento de la muestra

(En este caso se busca eliminar las moléculas de agua absorbidas por los minerales de arcilla, resultando una disminución en la distancia interplanar referentes a la dirección (001) como ejemplo se tiene el pico principal de la Montmorillonita, que se desplaza 10 \AA . [8].

A continuación, se describen los pasos a seguir para realizar el calentamiento de la muestra:

1. Preparar la muestra siguiendo el procedimiento general.
2. Se coloca la lámina en una mufla, a una temperatura de 500°C y mantenerlo por 30 min.
3. Retirar la lámina de la mufla, y proceder al ensayo de difracción por rayos X barriendo de 2 a 70° (escala 2θ) con una velocidad de $1^\circ/\text{min}$.
4. Verificar el desplazamiento de los picos con el procedimiento con etilenglicol.

Para la caracterización de esta arcilla también se observó la morfología en el microscopio electrónico de barrido (SEM- FEI QUANTA 200), que consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de

vacío, electrónica de detección y registro de imagen. El cañón utiliza un filamento de tungsteno para generar el haz de electrones muy estrecho que barre la superficie de un material y permite obtener una representación ampliada de ésta. Utiliza el mismo principio óptico para formar imágenes a partir de un haz de electrones, lo que permite una gran profundidad de campo y resolución. En el SEM se requiere que la muestra sea conductora, como la arcilla no lo es, se realizó una metalización en un sputter SDC-050 de la Marca Balzers, en condiciones de prevacío (<10-1 torr) con Argón como gas de ataque (plasma) sobre una placa (ánodo) de Oro-Paladio (8:2), la película se deposita sobre las muestras (cátodo) a corriente de descarga de +/- 50mA y el espesor típico es de +/- 200 nm [10].

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 presenta la composición química elemental obtenida por fluorescencia de rayos X (FRX).

Tabla 1.

Composición química de la arcilla caracterizada.

Nombre	Compuesto/Elemento	Composición %
Sílice	SiO_2	51,96
Titanio	TiO_2	1,20
Aluminio	Al_2O_3	21,74
Hierro	Fe_2O_3	14,51
Fósforo	P_2O_5	0,04
Magnesio	MgO	0,27
Potasio	K_2O	1,63
Sodio	Na_2O	0,13
Vanadio	V_2O_5	0,03
Zirconio	ZrO_2	0,05
Bario	BaO	0,04

Fuente: Elaboración propia

La Fig. 7 representa el difractograma, de una muestra de arcilla macerada a una granulometría inferior a un tamiz # 200. Está compuesta principalmente por cuarzo que en realidad es un material arenoso, se encontró también hematita, mineral que le confiere el color rojo a la arcilla.

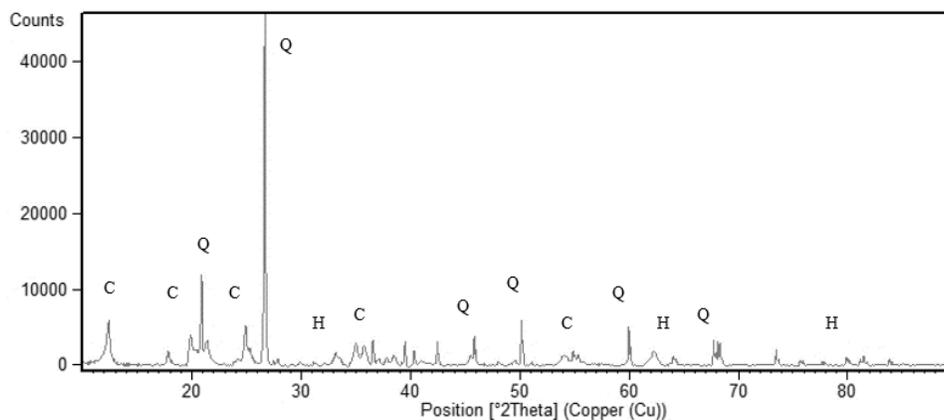


Figura 7. Difractograma de la arcilla del río Guaviare macerada y sin purificar mediante técnicas convencionales (incluyen separación mecánica y tratamientos químicos). Q: Cuarzo; C: Caolinita y H: Hematita. Fuente: Elaboración propia

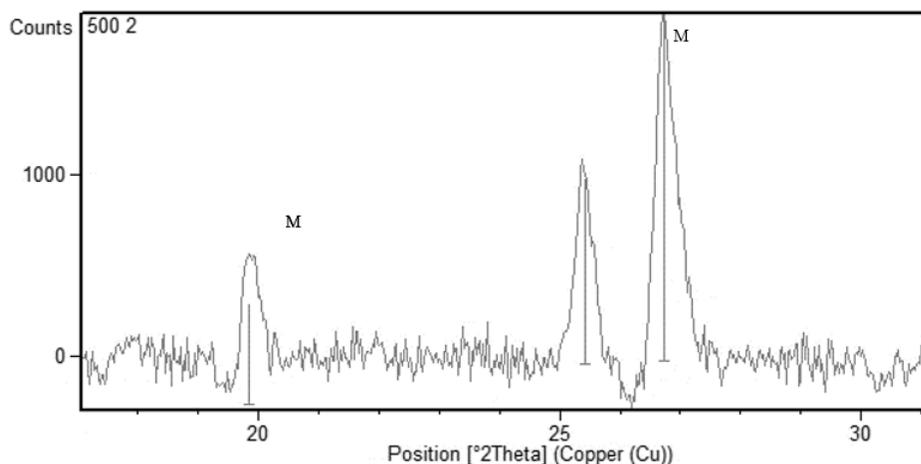


Figura 8. Difractograma de la arcilla del río Guaviare macerada y purificada mediante técnicas convencionales (incluyen separación mecánica). M: Montmorillonita. Fuente: Elaboración propia



Figura 9. Micrografías de la muestra
Fuente: Elaboración propia

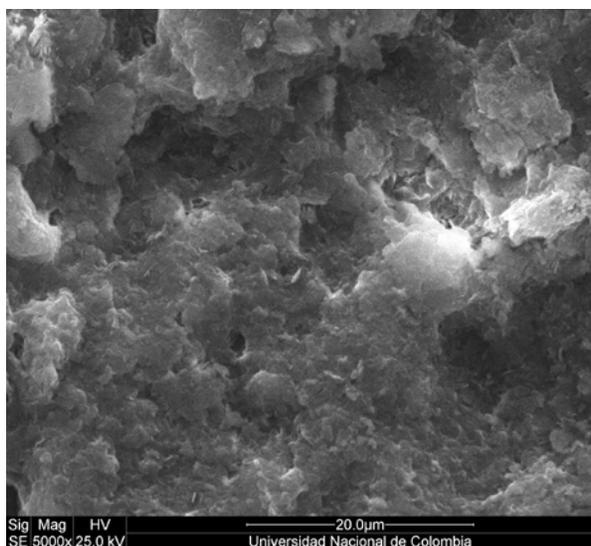


Figura 10. Apilamiento de las láminas de arcilla
Fuente: Elaboración propia

En la Fig. 8 se muestra el difractograma de la arcilla tratada térmicamente a 500°C, obtenida de acuerdo con el procedimiento C.

Como se observa en las Figs. 9 y 10 (fotografías obtenidas con SEM), en las muestras existen conjuntos de placas de aproximadamente de 5 μm poniendo en evidencia la naturaleza laminar de la estructura de los aluminio-silicato.

4. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Del análisis de FRX realizado a la muestra, se encontró que ellas tienen un alto contenido de Aluminio (mayor al 20%) y Silicio (mayor al 50%), con impurezas de Hierro,

Magnesio y Titanio principalmente, composición de interés tecnológico, principalmente para la obtención de material para construcción y pisos cerámicos.

- El procedimiento para identificar los minerales de arcilla por medio de difracción de rayos X propuesto en este trabajo permite una identificación rápida y confiable de los minerales de arcilla comúnmente presentes en los materiales arcillosos del país.

Recomendaciones

Teniendo en cuenta los problemas en el desarrollo de la investigación se recomienda realizar los procesos de:

- Tratamiento ácido acético para la eliminación de carbonatos antes de la decantación.
- Tratamiento con peróxido de hidrógeno para la eliminación de sustancias orgánicas antes de la decantación.
- Para la determinación de fases por tratamiento con etilenglicol, se sugiere realizarlo por el método de evaporación que presenta una menor perturbación en la muestra y por consiguiente un espectro con una menor dispersión amorfa de los rayos X.
 - Posicionar la lámina sobre un soporte dentro de un recipiente y adicionar 100 ml de etilenglicol en el fondo del recipiente, impidiendo el contacto directo del agente con la lámina
 - Tapar el recipiente y colocarlo en una estufa a 90° C durante 5 h.
 - Retirar la lámina de la estufa y el ensayo de difracción deberá ser realizado en un máximo de una hora.
- En el tratamiento con calentamiento, se sugiere calentar la muestra durante 2 horas como mínimo a 500° C. En busca de eliminar las moléculas de agua absorbidas por los minerales de arcillas.
- Para poder observar mejor la estructura característica de las fases de los minerales de arcilla se recomienda tomar micrografías con el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Referencias

- [1] Avgustinik, A.I., Cerámica. Editorial Reverté, S.A. Argentina, Buenos Aires, 1983.
- [2] Bernal, I., Cabezas, H., Espitia, C., Mojica, J. y Quintero, J., Análisis próximo de arcillas para cerámica. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 27, pp. 569-578, 2003.
- [3] Wikipedia. Río Guaviare. [en línea] Disponible en: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/09/Guaviariver_rmap.png
- [4] García-Romero, E. y Suárez-Barrios, M., Las arcillas: propiedades y usos. [en línea]. ed. 1. Madrid: Julio 2005 [ref. de 10 de febrero de 2006]. Disponible en: <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/MarcoNuevo.htm>
- [5] Neves, L.E., Estudio práctico de argilas por difratometría de rayos X – Boletim Técnico da Petrobrás 11(1), pp. 123-135, 1968.
- [6] Panalytical., Malvern Panalytical, [en línea]. 2015. Disponible en: <http://www.panalytical.com/Xraydiffractometers.htm>
- [7] Santos, P.S., Ciência e tecnologia de argilas, v. 1. ed. Edgard Blücher Ltd., 1989.

- [8] Santos, P.S., *Ciência e tecnologia de argilas*, v. 2. ed. Edgard Blücher Ltd., 1989.
- [9] *Toda Colombia*, [e línea]. 2005. Colombia. Disponible en: <http://www.todacolombia.com/departamentos-de-colombia/guaviare.html>
- [10] Universidad Nacional de Colombia., *Laboratorios*, [en línea]. 2015, Disponible en: <http://www.laboratorios.bogota.unal.edu.co/vercontenido.php?idc=37>
- D.A. Landinez**, recibe el título de Físico de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, en 1991, MSc. en Física de la Fundação Universidade de Brasília, Brasil, en 1994 y Dr. en Universidade Federal De Pernambuco, Brasil, en 1999. Es docente de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá desde el año 2000.
ORCID: 0000-0001-7108-617X
- M.P. Calvo**, es Lic. en Física de la Universidad Pedagógica Nacional en el 2011, MSc. en Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia en el 2016. Es docente en la Universidad Distrital Francisco José de Caldas desde el año 2013.
ORCID: 0000-0002-7909-6740
- D.C. Cárdenas**, es Ing. Aeronáutica de la Fundación Universitaria Los Libertadores, Bogotá, en 2011, MSc. en Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia en el 2015.
ORCID: 0000-0001-7737-7015