QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ARCILLAS DEL MUNICIPIO DE GUAPI – COSTA PACÍFICA CAUCANA (COLOMBIA)

Por

Muñoz Meneses R. A.¹, J. A. Muñoz Chaves¹, P. Mancilla², J. E. Rodríguez-Páez¹

Resumen

R. A. Muñoz Meneses, J. A. Muñoz Chaves, P. Mancilla & J. E. Rodríguez-Páez: Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi - Costa Pacífica Caucana (Colombia). Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31** (121): 537-544, 2007. ISSN 0370-3908.

Las arcillas son materia prima importante, principalmente, para la elaboración de cerámica tradicional. Es de gran interés, por lo tanto, caracterizarlas física y químicamente para poder optimizar sus propiedades y potencializar su uso; es por esto que la caracterización de las arcillas de la región de Guapi se torna en una actividad importante por el efecto tecnológico, económico y social que se puede generar. En este trabajo se indican los resultados obtenidos de esta caracterización. Para ello se utilizó espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis térmicos (ATD/TG) y microscopia electrónica de transmisión (MET). Además, se da información sobre los resultados obtenidos de los ensayos realizados de plasticidad, límites líquido y plástico, y peso específico del material arcilloso.

Palabras clave: Arcillas, caracterización, fases cristalinas, morfología y tamaño de partícula, plasticidad.

Abstract

The clays are important raw material, mainly, for the elaboration of traditional ceramics. Therefore, it is very interest to characterize physically and chemically the clays in order to optimize their properties and to increase their use; that is why the characterization of clays in the region of Guapi becomes in an important activity by the technological, economic and social effect that can be generated. In this work are indicated the results obtained of this characterization. For this, it was used infrared spectroscopy (FTIR), X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF), thermal analyses (ATD/TG) and Electronic microscopy of Transmission (MET). In

¹ Grupo CYTEMAC. Departamento de Física / Universidad del Cauca. Calle 5 Nº 4 -70 - Popayán / Cauca

² Comunidad de Guapi-Cauca ramunoz@unicauca.edu.co, jmunozchaves@unicauca.edu.co, jnpaez@unicauca.edu.co

addition, information is given on the obtained results in the tests of plasticity, liquid and plastic limits, and specific weight of the raw material.

Key words: clays, characterization, crystalline phases, morphology and size of particle, plasticity.

Introducción

Se considera a las arcillas como un mineral natural complejo constituido, principalmente, por una mezcla de alumino-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 (**Bernal, I., H.** *et al.* 2003). 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 $[SiO_4]$ y de octaedros de aluminio $[AlO_6]$. La combinación de estas láminas forma 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 (**García Romero, E y Suárez Barrios, M.** 2005).

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 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 (**Avgustinik A. I,** 1983).

Entre los constituyentes nocivos se encuentran la pirita (FeS₂) y el yeso (CaSO₄ 2H₂O) 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 influencian 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 (**Avgustinik**. **A. I**, 1983). 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 Fe₂O₃ y TiO₂ permite la aplicación de estas arcillas en la elaboración de artículos de tonalidad blanca, como porcelanas y loza.

Las arcillas que contienen poca alúmina, y muchos óxidos alcalinos y alcalinotérreos, son de fácil fusión y se emplean en la elaboración de cerámicos 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 del municipio de Guapi-Cauca. Para realizar esta caracterización se utilizó Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico (ATD/TG), Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). Considerando su potencial aplicación, en la fabricación de piezas cerámicas, se complementó esta caracterización con la realización de los ensayos de plasticidad, límites líquido y plástico, peso específico y expansión del material arcilloso. Es de resaltar la gran importancia que tiene esta materia prima para la zona pacífica por su potencial uso en la fabricación de material de construcción, principalmente.

Procedimiento experimental

El depósito del material arcilloso de interés se encuentra ubicado en la República de Colombia departamento del Cauca, municipio de Guapi (vereda la Codicia), la cual tiene un área de 3,8 hectáreas. Para el estudio de exploración y evaluación del depósito de arcilla se diseñó una red de perforaciones teniendo en cuenta la profundidad de las excavaciones, además de características como color, textura y plasticidad de las arcillas, encontrando material arcilloso de un color amarillo-café en la parte superficial del depósito y en la parte más profunda una arcilla de color gris con presencia de franjas de arcilla roja; por lo tanto se tomaron de la mina dos muestras representativas las cuales se rotularon como ARGU-I y ARGU-II.

Para determinar la plasticidad del material arcilloso seleccionado se tomaron muestras sin ningún tratamiento y se les realizaron los ensayos de límites de Atterberg (límite líquido y límite plástico), peso específico y expansión. Los límites de Atterberg, se determinaron según los procedimientos descritos en la Norma Técnica Colombiana 1493 de Suelos (Ensayo para determinar el límite plástico y el índice de plasticidad), correspondientes a la norma ASTM (American Society of Testing of Materials) D 4318.

Para la obtención del límite plástico se determinó el contenido de humedad de una muestra plástica arcilla-agua, moldeada en forma cilíndrica, considerando la pérdida de cohesión como consecuencia de un esfuerzo mecánico suave ejercido con la palma de la mano del operador; el diámetro aproximado de la probeta, especificado en la norma, es de 3mm.

El límite líquido, menor contenido en agua que permite que la pasta se comporte como un líquido, se determinó utilizando un instrumento ideado por Casagrande (**Gippini, E.,** 1979), hoy conocido como cuchara de Casagrande. Se cubre de modo adecuado el receptáculo del instrumento y sobre la superficie de la pasta húmeda se practica un surco, de sección normalizada utilizando un acanalador normalizado. Se estima que la pérdida de resistencia a la cizalla de la pasta se consigue cuando el surco practicado se cierra, a lo largo de una longitud mínima normalizada (13 mm), como consecuencia de un número establecido de golpes (concretamente 25) del receptáculo a su base bajo la acción de una manivela (accionada manualmente o mecánicamente), en esas condiciones se determina el contenido en humedad de la porción de pasta en torno al cierre del surco (NTC 1493 de suelos).

Para la caracterización fisicoquímica de la materia prima se realizó un secado, a temperatura ambiente, con el fin de eliminar agua de la muestra. Para eliminar el agua residual por completo, la muestra se colocó en el interior de un horno a una temperatura de 100°C durante 24 horas. Finalmente, la muestra seca se maceró en un mortero de ágata para obtener el material en polvo que se utilizó para realizar los diferentes ensayos de caracterización de la materia prima.

El material arcilloso obtenido se caracterizó utilizando FRX, para conocer los elementos que, como óxidos, existen en las muestras y el porcentaje del mismo en el sólido. Para este estudio, las muestras en polvo fueron homogenizadas con agitación y se prepararon en forma de perlas. La medición se realizó utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X PW – 2440 Philips. La señal resultante, de cada medición, fue calibrada mediante una curva cuantitativa implementada para determinar los elementos mayoritarios en los sedimentos, considerando la tipología de las muestras arcillosas.

La espectroscopia infrarroja se utilizó para determinar los grupos funcionales presentes en la muestra, suministrando información de los enlaces químicos presentes. Los espectros FTIR fueron obtenidos usando un espectrómetro Termo Nicolet IR 200. Para realizar el análisis se tomaron aproximadamente 100 mg del sólido seco molido y se mezclaron adecuadamente con KBr para obtener una pastilla que se colocó en el portamuestras del equipo para obtener su espectro.

La Difracción de Rayos X es una técnica que permite la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en la muestra. Los difractogramas de las muestras sólidas fueron obtenidos con un equipo Siemens D-5000 utilizando la radiación de CuKa (λ =1.54'), en el rango entre 10° y 70°. Dada la estructura tipo laminar que presentan los alumino-silicatos se trató de evitar, durante la preparación de la muestra, favorecer la orientación de la misma.

Para conocer la morfología y el tamaño de partícula del material arcilloso se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL-EX 1200. Para ello se secó la muestra hasta peso constante y luego se dispersó utilizando ultrasonido; se depositó sobre rejillas de cobre un poco de este material disperso y la rejilla se colocó en el portamuestras del microscopio.

La termogravimétria (TG) fue utilizada para determinar la pérdida de masa que experimenta la muestra sólida al ser sometida a la acción de la temperatura. Además, para determinar las reacciones endotérmicas y exotérmicas que ocurren en el material arcilloso, al tratarse térmicamente, se utilizó análisis térmico diferencial (ATD).

Resultados y discusión

Descripción general de las muestras

La muestra ARGU I presenta un color amarillo-café y al observarla cuidadosamente se evidenció la presencia de pequeñas franjas de color rojizo que hacen prever la existencia de óxido de hierro. Al palpar la arcilla su textura denota la presencia de arena y una buena plasticidad.

Por otro lado ARGU II es gris, y si se compara con la muestra anterior esta presentó menor cantidad de arena y su

textura hizo prever una mayor plasticidad; las franjas de color rojizo se presentaron en la muestra en menor proporción.

Límites de Atterberg y peso específico

Siguiendo la norma ASTM D 4318, los valores que se determinaron con este método fueron: el límite líquido, límite plástico, índice de plasticidad, límite de contracción o retracción, valores que se indican en la Tabla 1 y son representados en el Diagrama de Casagrande, Figura 1.

La muestra ARGU-I presentó valores de límite líquido 74.4% y límite plástico 28.1%, obteniéndose un índice de plasticidad de 46.3. Por otro lado, la muestra ARGU-II presentó un límite líquido de 88.25% y límite plástico de 28.1%, para un índice de plasticidad de 60.15. Con estos valores y de acuerdo al sistema unificado de clasificación de suelos (USCS), estas muestras se pueden clasificar como material tipo CH, es decir, arcillas de alta plasticidad y se encontrarían por encima de la línea A en la carta de plasticidad, tal como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Diagrama de Casa Grande correspondiente a las muestras estudiadas. ARGU-I y ARGU-II

Tabla 1. Valores de	los diferentes	límites correspon	diente a las
muestras ARGU	I y ARGU-II d	le la fuente Codici	a-Guapi.

Límites de Atterberg	ARGU-I	ARGU-II
Límite líquido	74.40	88.25
Límite plástico	28.1	28.1
Límite de retracción	15.89	14.12
Índice de plasticidad	46.30	60.15

Con relación al peso específico, para la muestra ARGU-I se obtuvo un valor de 2.585 que corresponde, según la literatura (**Bowles, J. E,** 1980), a una arcilla volcánica ya que este valor se encuentra entre 2.2 y 2.6. La muestra ARGU-II presentó un peso específico de 2.759 que corresponde a una arcilla inorgánica.

En la Figura 1 se presenta el Diagrama de Casagrande para ARGU-I y ARGU-II donde se puede ver que ellas pueden ser clasificadas como Arcillas de Alta plasticidad.

Composición química de las muestras

El análisis químico de las muestras ARGU-I y ARGU-II se realizó utilizando fluorescencia de rayos X (FRX), empleando en cada medición una curva cuantitativa calibrada, implementada para determinar elementos mayoritarios en sedimentos arcillosos; los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla	2. Resultados de FRX obtenidos
	para la muestra de interés.

Compuesto	Argu-I	Argu-II
Al.O.	22.384 %	27.536 %
CaO	0,048 %	0,043 %
Fe ₂ O ₂	4,842 %	1,247 %
K ₂ O ³	0,613 %	0,924 %
MgO	1,041 %	0,384 %
MnO	0,016 %	0,005 %
Na ₂ O	0,209 %	0,312 %
$P_2 \tilde{O}_5$	0,015 %	0,022 %
SiO ₂	60,675 %	60,268 %
TiO ₂	1,079 %	1,582 %

En la Tabla 2 se destacan los elevados contenidos de sílice y alúmina presentes en las muestras estudiadas, así como el alto porcentaje de óxido de hierro en la muestra ARGU-I lo que justifica su color amarillo-café. Además, la variación de los porcentajes de óxido de hierro y óxido de titanio, que se evidencian en ARGU-II, pone de manifiesto su tonalidad gris. De acuerdo a los resultados obtenidos con FRX, se concluye que las arcillas de la Vereda Codicia contienen principalmente: silicio, aluminio, hierro y titanio, en proporciones adecuadas, que las hacen aptas tecnológicamente para la industria cerámica (**Dondi M, Fabbri B, Laviano R,** 1992).

Fases cristalinas presentes en el material arcilloso

Los difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras ARGU-I y ARGU-II se presentan en la Figura 2. Con base en estos se pueden identificar las fases mayoritarias y minoritarias que componen cada una de las arcillas. El análisis de los difractogramas se realizó utilizando como patrón de referencia la base de datos del software PCPDFWIN Versión 2.1 JCPDS-ICDD (International Center for Diffraction Data).

Considerando la ubicación de los picos, más que su intensidad por la posibilidad de haber favorecido durante la preparación de la muestra ciertos planos cristalinos, se pudo determinar la presencia, principalmente, de las siguientes fases: Gismondite (PDF # 20-0452) y Na_{0.5} H_{0.5} (AlSi₂O₆) (PDF # 80-1394). Otros compuestos cristalinos que pueden estar presentes, fases minoritarias, son la Caolinita (PDF # 78-2109, 03-0058), la Berthierina-1H (PDF # 31-0618) y la Sericita (PDF # 03-0197). Los resultados indican que los minerales arcillosos están constituidos, principalmente, por aluminosilicatos hidratados con presencia de algunas impurezas tales como Na, Fe, K, Ca, etc., que reiteran los resultados del análisis químico obtenido con FRX.



Figura 2. Difractogramas de rayos X correspondientes a: ARGU- I y ARGU-II.

Efecto del tratamiento térmico sobre las muestras

Para determinar el efecto del tratamiento térmico sobre las muestras, se realizaron ensayos de ATD y TG en un rango de temperatura entre 25°C (temperatura ambiente) y 800°C, para el análisis termogravimétrico, y de 25°C a 1600°C para el análisis térmico diferencial; para ambas muestras los ensayos se realizaron en presencia de aire. Las curvas de ATD/TG correspondientes a las muestras ARGU-I y ARGU-II se ilustran en la Figura 3.



Figura 3. Curvas de ATD/TG correspondientes a (a) ARGU-I y (b) ARGU-II.

Las curvas de ATD/TG de las muestras analizadas presentan un pico endotérmico a 77°C y 94°C, para ARGU-I y ARGU-II respectivamente, y que corresponde a la salida del agua fisisorbida; este pico está acompañado con una pérdida de peso de 4.78% para ARGU I y 2.308% para ARGU II. El gran pico endotérmico a ~ 510°C debe contener información de la deshidroxilación de las muestras, proceso que involucra la liberación y separación de grupos hidroxilos de la estructura así como la desestabilización del ion aluminio, reacciones que están acompañadas de una disminución brusca de peso de 3.944% para ARGU I y 6.48% para ARGU II (Figura 3). El pequeño pico exotérmico a 955°C -982°C puede tener información sobre la transformación de fase γ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃ así como de la descomposición de los carbonatos de calcio que existen en la muestra (**Mackenzie, R.C.** 1972).

Grupos funcionales presentes en las muestras

En la Figura 4 se muestran los espectros de IR correspondientes a las muestras ARGU-I, ARGU-II, sin tratamiento térmico y tratadas a diferentes temperaturas, y en la Tabla 3 se indica la asignación de los grupos funcionales a las bandas más importantes que estos presentan.

En estos espectros son evidentes las bandas asociadas a los enlaces Si-O-Si, 789 y 470 cm¹, además de grupos

ST	400°C (Cm ⁻¹)	600°C (Cm ⁻¹)	1050°C (Cm ⁻¹)	1150°C (Cm ⁻¹)	1250°C (Cm ⁻¹)	Grupos Funcionales
3695	3695	—	—	—	_	OH Tensión de los grupos del hidroxilo de la superficie interna
3626	3626	3610			—	OH Tensión de los grupos internos del hidroxilo
3440	3440	3440	3400	3425	3433	OH Tensión del agua
1635	1635	1635	1628	1627	1620	OH Deformación del agua
1034	1041	1057	1088	1080	1088	Tensión del plano Si–O
918	918	—	_			Al-OH Deformación
787	794	795	795	787	787	Si-O Tensión del cuarzo y del silicio
694	694	694	694	686		Si–O, perpendicular
532	532	_	_			Al–O–Si deformación
470	471	471	463	455	463	Si–O–Si deformación

Tabla 3. Bandas correspondientes a los espectros de las muestras ARGU-I y ARGU-II



Figura 4. Espectros de IR correspondientes a las muestras (a) ARGU I y (b) ARGU-II.

hidroxilos asociados a las bandas a ~ 3695 y 3626 cm⁻¹; los hidroxilos asociados a la banda a 3626 cm⁻¹ estarían más fuertemente enlazados y se ubicarían en las cavidades de los anillos hexagonales de la estructura. Por otro lado, los hidroxilos asociados a las bandas a ~ 3695 cm⁻¹ se encontrarían ubicados en la lámina de octaedros y su enlace sería menos fuerte. Es evidente que a medida que aumenta el tratamiento térmico, las bandas asociadas a las tensiones de los grupos hidroxilos (3695 y 3626 cm⁻¹) desaparecen; algo similar ocurre con las deformaciones de los grupos Al-OH y Al-O-Si que se asocian a las bandas ubicadas a 918 y 532 cm⁻¹, respectivamente. Además, se observa un desplazamiento de las bandas hacia menores números de onda poniendo en evidencia un fortalecimiento y ordenamiento de la estructura (**Farmer V.C.** 1974).

Morfología y tamaño de partícula

Como se observa en la figura 5, fotografías obtenidas con MET, en las muestras existen placas de aproximadamente 500 nm y 200 nm, para ARGU I y ARGU II respectivamente, poniendo en evidencia la naturaleza laminar de la estructura de los alumino-silicatos.

Conclusiones

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

- Los resultados de los ensayos de consistencia indican que la muestra ARGU-II tiene un índice de plasticidad más alto (60.15) que la muestra ARGU-I (46.30), resultado de gran importancia para la formulación de las pastas cerámicas. Estos resultados son ratificados con los valores de peso específico obtenidos, los cuales permiten clasificar estas muestras como del tipo CH o sea arcillas de alta plasticidad.
- Del análisis de FRX realizado a las muestras ARGU-I y ARGU-II, se encontró que ellas tienen un alto contenido de alumino (mayor al 20%) y silicio (mayor al 60%), con impurezas de hierro, magnesio y titanio principalmente, composición de interés tecnológico, principalmente para la obtención de material para construcción y pisos cerámicos. Esto fue reiterado con los resultados de rayos X ya que las principales fases cristalinas presentes en ellas son Gismondita (CaAl₂Si₂O₈.4H₂O) y Na_{0.5} H_{0.5} (AlSi₂O₆) y como fases secundarias Sericita (K₂O.3Al₂O₃.6SiO₂. 2H₂O), Berthierina-1H ((Fe,Al)₃(Si,Al)₂O₅OH₄) y Caolinita (Al₄(OH)₈ (Si₄O₁₀)). Por otro lado, las principales bandas de los espectros IR están asociadas al enlace Si-O-Si, Al-OH, y Si-OH, principalmente.





Figura 5. Micrografías de las muestras ARGU-I y ARGU-II sin tratamiento térmico.

Los análisis de ATD/TG permiten concluir que al someter las muestras arcillosas estudiadas a tratamientos térmicos, las reacciones más importantes que ocurren son: pérdida de agua, tanto superficial como constitucional, deshidroxilación de las arcillas y la transformación de γ-Al₂O₃ a α-Al₂O₃

Estos resultados han motivado al grupo de investigación a estudiar la posibilidad de utilizar estos materiales arcillosos en la formulación de pastas cerámicas y barbotinas a emplear en la fabricación de piezas cerámicas, estudio que actualmente se está realizando.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto SENA coordinado por el Ing. Paulino Mancilla. Agradecimiento especial a la Lic. Patricia Mosquera, UME-Unicauca, por su ayuda en el estudio de Microscopia Electrónica y al VRI-Unicauca por su apoyo logístico.

Bibliografía

Avgustinik, A. I., 1983, "Cerámica". Editorial Reverté, S.A. Argentina: Buenos Aires.

- Bernal, I., H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica & J. Quintero. 2003, "Análisis próximo de arcillas para cerámica". Rev. Acad. Colomb. Cienc. 27: 569-578.
- Bowles, J. E., 1980. "Manual de Laboratorio de Suelos en Ingeniería Civil". Editorial Mc Graw-Hill. Bogotá.
- Dond M. I, Fabbri B. I, Laviano R. "Characteristics of the clays utilized in the bricks industry in Apulia and Basilicata (southren Italy)". Miner. Petrogr. Acta 35A 179-189 (1992).
- Farmer. V.C. 1974, "The Infrared Spectra of Minerals. Monograph". Mineralogical Society, London, 539 pp.
- García Romero E. & Suárez Barrios M. Las arcillas: Propiedades y usos. [en línea]. ed. 1. Madrid: Julio 2005 [ref. de 10 de febrero de 2006]. Disponible en Web: http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/MarcoNuevo.htm
- **Gippini, Enrique.**, 1979, "Pastas Cerámicas". Sociedad Española de Cerámica. Madrid.
- Mackenzie, R.C., 1972, "Differential Thermal Análisis", vol. 2. Applications. Academic Press, London and New York.
- Terpstra R. A., Pex P.P.A.C, De Hires A.H., 1995, "Ceramics Processing". Chapman & Hall.

Recibido: febrero 19 de 2007

Aceptado para su publicación: diciembre 17 de 2007