



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

**“CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LAS ARCILLAS DE LA
FORMACIÓN DOS BOCAS - PROVINCIA DE SANTA ELENA”**

PROYECTO DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERA EN GEOLOGÍA

Presentado por:

JOHANNA SALOMÉ ÁLAVA ROSADO

**GUAYAQUIL – ECUADOR
2017**

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad y la autoría del contenido de este Trabajo de Titulación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma, a la Escuela Superior Politécnica del Litoral"

(Reglamento de Exámenes y Títulos Profesionales de la ESPOL)

Johanna Salomé Álava Rosado

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Jorge Alberto Coronel Quevedo, Ph.D.
DIRECTOR DE MATERIA INTEGRADORA

Daniel Omar Garcés León, M.Sc.
MIEMBRO EVALUADOR

Fernando Enrique Morante Carballo, Ph.D.
MIEMBRO EVALUADOR

Galo Vicente Montenegro Santos, Ing.
MIEMBRO EVALUADOR

RESUMEN

Las bentonitas de la Provincia de Santa Elena presentan un gran potencial industrial, que no ha sido desarrollado adecuadamente debido a la falta de estudios en esta zona. Por lo que, en este trabajo se recolectaron 18 muestras, pertenecientes a la Formación Dos Bocas (Oligoceno Superior – Mioceno Medio), entre las localidades de Sucre a Buenos Aires, abarcando un sector productor de aproximadamente 8 km², y se les realizó análisis por Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDAX), para poder conocer la especie mineral de arcilla y sus asociaciones.

En la actualidad, una de las aplicaciones que está siendo desarrollada en el campo de la nanotecnología, es a través del reemplazo de componentes inorgánicos por orgánicos, lo que es conocido como organoarcillas. Para poder realizar este tipo de nanocompuesto se debe primero modificar las bentonitas a través de procesos de separación y purificación, que permitan obtener la mayor proporción de fracción arcilla. Uno de los objetivos de este trabajo es poder aumentar la relación arcilla vs minerales asociados, por lo que se escogió una de las muestras estudiadas (MJ1), y en base a las impurezas

básicas, se realizó una purificación química, una separación gravimétrica e intercambio catiónico.

Se analizaron las propiedades que tiene la arcilla "MJ1" antes y después de su modificación, comparándola con una arcilla extranjera Cloisite Na+, permitiendo definir si son aptas para el uso en el campo de nanocompuestos.

PALABRAS CLAVE: Bentonita – Arcillas – Separación – Purificación – Nanocompuestos.

DEDICATORIA

A mis padres.

Johanna S. Álava Rosado.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por todo lo que me da día a día.

A mis padres y hermanos, por su apoyo, motivación, paciencia y cariño.

Al Ph.D. Andrés Rigáil y la Ph.D. Kathy López, por haberme permitido trabajar con ellos y así conocer el área de investigación en materiales.

Al Msc. Daniel Garcés, Ing. Galo Montenegro y el PhD. Mauricio Cornejo, por compartir sus conocimientos.

Al Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT), y a la colaboración y

amistad del Ing. Julio Cáceres, Ing. Mónica Chávez e Ing. Grace Vera.

A mis amigos, en especial a Elisa, Ángel, Vivi y Chang, por su apoyo y la manera de hacer el trabajo más llevadero.

A cada persona que ha contribuido en mi crecimiento como persona y profesional.

Johanna Salomé Álava Rosado

ÌNDICE GENERAL

DECLARACIÓN EXPRESA _____	I
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN _____	II
RESUMEN _____	III
DEDICATORIA _____	V
AGRADECIMIENTO _____	VI
ÌNDICE GENERAL _____	VIII
ÌNDICE DE TABLAS _____	XII
ÌNDICE DE FIGURAS _____	XIV
ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA _____	XVIII
CAPÍTULO 1 _____	20
INTRODUCCIÓN _____	20
1.1. Antecedentes _____	21
1.2. Ubicación y descripción de la zona de estudio _____	23
1.3. Planteamiento del problema _____	24

1.3.1.	Formulación del problema	25
1.3.2.	Justificación de la investigación	25
1.4.	Objetivos	27
1.4.1.	Objetivo General:	27
1.4.2.	Objetivos Específicos:	28
1.4.3.	Hipótesis	28
1.5.	Metodología de Investigación	29
1.5.1.	Fase 1. Recopilación Bibliográfica	29
1.5.2.	Fase 2. Recopilación y análisis de datos de campo	29
1.5.3.	Fase 3. Resultados y conclusiones	30
CAPÍTULO 2		32
MARCO TEÓRICO		32
2.1.	Geología Regional y Local	33
2.1.1.	Grupo Azúcar (Paleoceno)	40
2.1.2.	Formación Zapotal (Oligoceno)	40
2.1.3.	Formación Dos Bocas (Mioceno)	41
2.1.4.	Formación Villingota (Mioceno)	44
2.1.5.	Formación Subibaja	44
2.1.6.	Formación Progreso	45
2.2.	Las arcillas y sus aplicaciones	46
2.2.1.	Aplicaciones	54

2.2.2. Nanoarcillas – Organoarcillas (Nanoclays)	54
CAPÍTULO 3	58
METODOLOGÍA	58
3.1. Muestreo y descripción geológica	59
3.2. Estimación de reservas en el área de estudio	62
3.3. Caracterización de las muestras	65
3.3.1. Tenor de humedad	66
3.3.2. Análisis Granulométricos	66
3.3.3. Gravedad específica	67
3.3.4. Difracción de Rayos X (XRD)	67
3.3.4.1. Elaboración de placas orientadas	69
3.3.5. Espectrometría Infrarroja (FT-IR)	70
3.3.6. Análisis Termo-gravimétrico(TGA)	71
3.3.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	72
CAPÍTULO 4	73
TRATAMIENTO DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE ARCILLAS	73
4.1. Tratamiento de Separación y Purificación	74
4.1.1. Purificación Química	76
4.1.1.1. Remover Materia Orgánica	76
4.1.1.2. Remover Carbonatos	76
4.1.2. Purificación granulométrica de Bentonitas	78

4.1.3. Obtención de montmorillonita sódica _____	79
4.1.4. Remover óxidos (Hidr.) de hierro _____	80
CAPÍTULO 5 _____	82
EVALUACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____	82
5.1. Tenor de Humedad _____	83
5.2. Análisis Granulométricos _____	84
5.3. Gravedad específica _____	85
5.4. Difracción de Rayos X (XRD) _____	86
5.5. Espectrometría Infrarroja (FT-IR) _____	94
5.6. Análisis Termo-gravimétrico(TGA) _____	98
5.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) _____	100
5.8. Resultados de EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) de la separación y purificación de arcilla _____	103
CAPÍTULO 6 _____	104
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES _____	104
6.1. Conclusiones _____	105
6.2. Recomendaciones _____	108
ANEXOS _____	109
BIBLIOGRAFÍA _____	135

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla. I. Criterios para la clasificación de minerales de arcillas, según el tipo de capa.....	50
Tabla. II. Resultados de estimación de reservas concesión BENTONROMI.	63
Tabla. III. Resultados de estimación de reservas de las concesiones mineras Villingota y Bentovil S.A.	64
Tabla. IV. Tiempos de sedimentación de la fracción arcilla ($\leq 2\mu\text{m}$) para una profundidad de 5 cm según la temperatura ambiente.....	79
Tabla. V. Análisis de humedad	83
Tabla. VI. Porcentajes de Grava, Arena, Limo y Arcilla, de la fracción total.	84
Tabla. VII. Gravedad específica de la fracción total.	85
Tabla. VIII. Composición mineralógica de la fracción total de las muestras.	87
Tabla. IX. Contenido porcentual de (Q): Cuarzo, (G): Yeso, (F): Feldespatos, (S): Esmectita, (I): Illita y Amorfos, en las muestras M2A, MV1A y MV4A....	87
Tabla. X. Contenido porcentual de la muestra MJ1 Cálcica (Antes del tratamiento) y Sódica (Después de ser tratada).....	92

Tabla. XI. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a las muestras M1A, M1B y M1C – Estación 3 – Sección A, en cm^{-1}	95
Tabla. XII. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a la muestra MV1A, Estación 4 – Sección C, en cm^{-1}	96
Tabla. XIII. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a las muestras MV3A, MV3B, MV3C, MV3D – Estación 4 – Sección E, en cm^{-1}	96
Tabla. XIV. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a las muestras MV4A, MV4B Estación 4 – Sección F, en cm^{-1}	97
Tabla. XV. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a la muestra MB1, en cm^{-1}	97
Tabla. XVI. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a la muestra MJ1, en cm^{-1}	98
Tabla. XVII. Resultados de los porcentajes elementales, obtenidos a través de EDAX, de la muestra MJ1 antes y después de ser tratada.....	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Mapa de Ubicación de la Zona de estudio.....	24
Fig. 1.2. Flujo de Trabajo para la caracterización mineralógica de arcillas ...	31
Fig. 2.1. Configuración geodinámica del Ecuador, convergencia de la placa de Nazca y la placa Sudamericana. Fallas mayores GGD: Golfo de Guayaquil; DGMD: Falla Dolores-Guayaquil y el movimiento relativo de la placa acorde a datos de GPS y del modelo cinemático global NUVEL-1.....	34
Fig. 2.2. Localización de los rasgos geomorfológicos más significativos del Ecuador (Se encuentra señalada la ubicación de la Cordillera Costera).	36
Fig. 2.3. Geología de la Península de Santa Elena. La cuenca Progreso se encuentra entre las fallas F1 y F2.....	38
Fig. 2.4. Leyenda de la carta geológica del margen costero del Ecuador	39
Fig. 2.5. Columna estratigráfica simplificada de la Cuenca Sedimentaria Progreso y Península de Santa Elena. Los colores coinciden con la leyenda de la Fig. 2.4.	43
Fig. 2.6. Izquierda: (a) Tetrahedro T04; (b) Hoja tetrahédrica. Derecha: (a) Octaedro (OH, F, Cl). Oa y Ob se refieren a átomos de oxígeno apical y basal, respectivamente. A y b se refieren a los parámetros de celda unitaria.....	48

Fig. 2.7. Modelos de una estructura en capa 1:1 y 2:1. Donde Oa, Ob y Ooct se refiere al tetraedro basal, apical y octaédrico de posición aniónica, respectivamente. M y T indican el catión octaédrico y tetraédrico, respectivamente.....	49
Fig. 3.1. Afloramiento de la concesión minera BENTONROMI, explotación de bentonitas. Concreciones calcáreas y Polígonos de desecación.....	60
Fig. 3.2. Proceso de muestreo y descripción del afloramiento. Arcillolitas marrón oscuro con yeso interestratificado y concreción calcárea.....	61
Fig. 3.3. Afloramientos de arcillolitas marrón oscuro con yeso interestratificado y alteraciones de hierro y manganeso.	61
Fig. 3.4. Exposición de arcillas fracturadas y rellenas en el piso de quebradas.	62
Fig. 3.5. Mapa de ubicación del área de la concesión minera BENTONROMI CIA LTDA.....	64
Fig. 3.6. Mapa de ubicación del área de las concesiones mineras VILLINGOTA Y BENTOVIL.....	65
Fig. 3.7. Difractómetro de Rayos X marca Phillips PANalytical X'Pert-Pro (Arriba), Preparación de muestras (Abajo).	68
Fig. 3.8. Preparación de placas orientadas al A y B: natural y C: saturadas en glicol.....	70
Fig. 3.9. Espectrómetro marca Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR.....	71
Fig. 3.10. Analizador termogravimétrico marca TA instruments Q600 SDT.	72

Fig. 3.11. Microscopio Electrónico de Barrido marca FEI Inspect S50.	72
Fig. 4.1. A: Reacción de descomposición de materia orgánica con Peróxido de Hidrógeno, B: La reacción concluyó, C: Lavado de las arcillas.	77
Fig. 4.2. Muestras sedimentando en probetas según Ley de Stokes.	79
Fig. 5.1. Gráfica de resultados granulométricos por método de tamizado y pipeta.	85
Fig. 5.2. Difractograma de láminas orientadas de la muestra M1C, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.....	89
Fig. 5.3. Difractograma de láminas orientadas de la muestra MV2A, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.....	90
Fig. 5.4. Difractograma de láminas orientadas de la muestra MJ1, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.....	90
Fig. 5.5. Difractograma de láminas orientadas de la muestra BV1, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.....	91
Fig. 5.6. Difractograma de la muestra MJ1 antes del tratamiento (abajo) y después del tratamiento (arriba).	92
Fig. 5.7. Difractograma de la muestra MJ1 después del tratamiento a sódica (arriba), Cloisite Na ⁺ (Abajo).	93
Fig. 5.8. Difractogramas de la muestra MJ1 natural (Arriba) y MJ1 tratada según la metodología de Thuc ,2010.....	94

- Fig. 5.9.** Curvas de análisis térmico gravimétrico (ATG) en la parte superior y análisis térmico diferencial (ATD) en la parte inferior, de las muestras naturales BV1, M1C, MJ1, MV2A. 99
- Fig. 5.10.** Curvas de análisis térmico gravimétrico (ATG) en la parte superior y análisis térmico diferencial (ATD) en la parte inferior, de la muestra MJ1 – sódica. 100
- Fig. 5.11.** Micrografía de la muestra M1C (Fracción total), mostrando los cristales laminares de esmectita. 101
- Fig. 5.12.** Micrografía de la muestra MV2A (Fracción total), mostrando los cristales laminares de esmectita. 102
- Fig. 5.13.** Micrografía de la muestra BV1 (Fracción total), mostrando los cristales laminares de esmectita. 102

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

ABREVIATURAS

CEC	Capacidad de Intercambio Catiónico
XRD	X-Ray Diffraction
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
DTA	Differential thermal analysis
SEM	Scanning electron microscope
EDAX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
IGM	Instituto Geográfico Militar
MMT	Montmorillonita
SMT	Esmectita
T	Tetraedro
O	Octaedro
CCC	Cordillera Chongón Colonche

SIMBOLOGÍA

Ca^{+2}	Ion calcio
K^{+}	Ion potasio
Na^{+}	Ion Sodio
KBr	Bromuro de potasio
Na(OH)	Hidróxido de Sodio
$\text{Na}(\text{PO}_3)_6^-$	Hexametafosfato de Sodio
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Oxalato de Amonio
$(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$;	Hidrosulfito de Sodio
HNO_3	Ácido nítrico
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3$	Acetato de sodio
°C	Grados centígrados
Meq	mili-equivalentes
ml	Mililitro
Rpm	Revoluciones por minuto
M	Molaridad
N	Normalidad
L	Litro
gr	Gramos
Km	Kilómetros

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El nombre de bentonitas fue sugerido por Knight (1898), en Fort Benton de las formaciones cretáceas en Wyoming (E.E.U.U), debido a un material arcilloso particular que poseía propiedades “jabonosas”. Uno de los primeros reportes de ocurrencia de bentonitas en el país fue en 1962 por Stoll, cerca de Quito, el cual era utilizado en lodos de perforación de petróleo, pero no da mayor información de las características o modo de ocurrencia (Grim & Guven, 1978). Consecuentemente, en la región Costa, las primeras investigaciones en esta área se dieron por parte de la empresa suiza HOLDERBANK, entre los años 1973 a 1974, con la finalidad de localizar materias primas como caliza y arcillas para la fabricación del cemento; es así como se encontraron los depósitos de valor económico que actualmente es conocido como HOLCIM (Apolo, 2009). Trabajos posteriores de Morales, A., (2003, 2004, 2006 y 2008), estudian las bentonitas de la Provincia de Santa Elena y el Guayas (Depósitos de Holcim). Es así como realiza un muestreo y caracterización de arcillas a lo largo de la Provincia de Santa Elena, en el cual concluye que “las arcillas provienen de alteración de cenizas volcánicas y son del tipo bentonitas cálcicas cuyo principal componente pertenece al grupo de las esmectitas dioctaédricas, siendo definidas como montmorillonitas ferruginosas”.

La zona de estudio de este trabajo concuerda con la muestra FTP1 descrita en el trabajo de Morales, A., (2008), que incluyen datos de análisis mineralógicos (XRD, FTIR, ATG), texturales (Distribución granulométrica, superficie específica externa y total, cálculo de densidad, SEM) y químicos (capacidad de intercambio catiónico y XRF), determinando aproximadamente 51,11% de fracción arcilla, 47,36% de limo y 1,53% de fracción arena.

Actualmente, las bentonitas se utilizan en la producción de ladrillos, tejas, en la fabricación de cemento, en la industria cerámica, (Morales-Carrera, Varajão, César-Mendes, & Carrión, 2004; Uribe, 2015), en estudios como usos de decolorante de aceite de soya (Morales-Carrera, C.varajão, Gonçalves, & Stachissini, 2009), en la elaboración de nanoarcillas (Alther, 2008; Beall & Goss, 2004; Cruz-Guzmán et al., 2006; L. De Paiva, Morales, & Valenzuela, 2008; Perugachi, Paredes, & Cornejo, 2006; Tapia, Abeiga, Pérez, & Rigail, 2011). Fundición en arena de moldeo, en la industria petrolera (Fluidos de perforación, catálisis, decolorización), adhesivos, alimento y limpieza de animales, eliminación de desechos radioactivos – atómicos, clarificación de agua, vinos, cervezas, etc.; absorbentes, comida, tintas, medicinas y cosméticos, pinturas, papel, entre otros (Grim & Guven, 1978).

Las esmectitas dioctaédricas, tienen propiedades de interés en el campo de la nanotecnología, por ejemplo, la capacidad de intercambio catiónico

(CEC), la cual es reversible, tiene un control de difusión, es estequiométrica y en la mayoría de los casos hay selectividad de un catión por otro (Brigatti, Galan, & Theng, 2006). Así también, Cationes de moléculas orgánicas (ej. Alifáticos, Aminas aromáticas, azul de metileno, Sales de Amonio), pueden reemplazar cationes inorgánicos en el espacio intercapa, abriendo paso al campo de las organoarcillas, el cual está en desarrollo constantemente por grupos de investigadores en ESPOL (Apolo, 2009; Cáceres, 2013; Perugachi, 2006; Tapia et al., 2011).

1.2. Ubicación y descripción de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra al Suroeste de la Provincia de Santa Elena, entre los poblados Sucre y Buenos Aires, en las concesiones mineras BENTOVIL, VILLINGOTA y BENTONROMI, entre las latitudes $2^{\circ}22'13.57''\text{S}$ y $2^{\circ}20'20.10''\text{S}$ y longitudes $80^{\circ}28'4.71''\text{O}$ y $80^{\circ}31'23.39''\text{O}$; el acceso es por Vía a la Costa (Guayaquil-Salinas), como se observa en la Fig. 1.1.

Cartográficamente se ubica entre las hojas topográficas del IGM denominadas Chanduy y Juan Gómez Rendón.

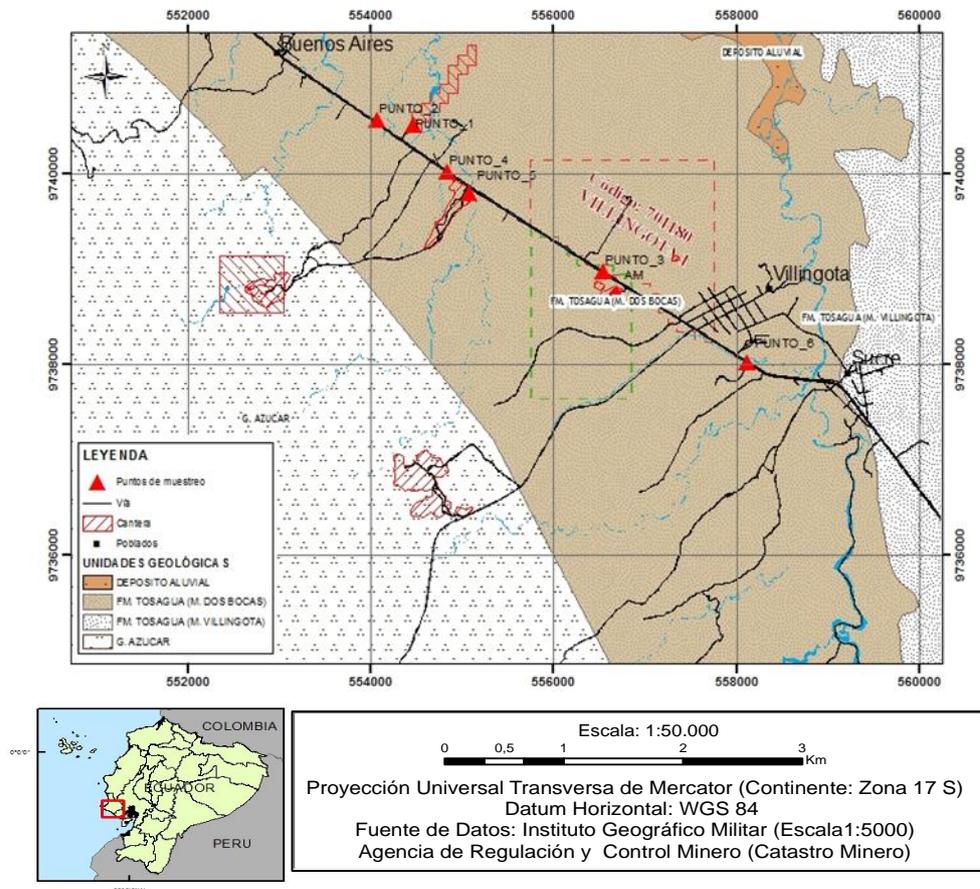


Fig.1.1. Mapa de Ubicación de la Zona de estudio.

Fuente: Álava, J., 2017

1.3. Planteamiento del problema

En la zona de estudio se conoce la existencia de bentonitas, debido a que son explotadas principalmente para uso en el sector agropecuario y como material impermeabilizante (Obras civiles), sin embargo, no se tiene la información adecuada de las especies de los minerales de arcilla contenidos y sus asociaciones mineralógicas, por lo que se requiere definir y/o verificar datos de estudios previos (Morales, Drummond, &

Andrade, 2008; Perugachi, 2006), para poder darle un valor agregado a la utilidad de estas bentonitas.

En los últimos años, se han desarrollado investigaciones en el campo de los nanocompuestos en el país, donde se han utilizado arcillas extranjeras que tienen un alto costo; para poder competir y utilizar las arcillas producidas en el sector de estudio, se requieren conocer propiedades que estas poseen, como es la capacidad de intercambio catiónico (CEC), la cual interfiere directamente para el desarrollo de nanocompuestos, esta debe ser aproximadamente 95 meq/ 100 gr para competir con los materiales extranjeros (Beall & Goss, 2004), y los estudios previos han indicado valores de CEC entre 54 – 60 meq /100 gr (Morales et al., 2008). Por lo que, se requiere aplicar procesos de separación y purificación ya que, las impurezas pueden disminuir las propiedades de las arcillas.

1.3.1. Formulación del problema

¿El tipo de arcillas que se tiene en el sector entre Buenos Aires y Sucre, en la Provincia de Santa Elena, son aptas para la elaboración de organoarcillas?

1.3.2. Justificación de la investigación

En los últimos años las investigaciones de nanocompuestos basados en arcillas han adquirido gran importancia debido a las

áreas en las que intervienen, como son, aplicaciones biomédicas, aplicaciones eléctricas/electrónicas/opto-electrónicas, en pinturas, cosméticos, celdas de combustibles, propiedades de barrera, resistencia a la flamabilidad (L. De Paiva et al., 2008; Paul & Robeson, 2008), también se las aplica en prevención y remediación ambiental a través de absorción de contaminantes en suelos (Lee, Kim, Chung, & Jeong, 2004), para remover metales pesados (Cruz-Guzmán et al., 2006), en eliminación de aceites en aguas residuales (Halley & George, 2009), entre otros.

Las principales propiedades que se requieren de las arcillas modificadas son la pureza, espaciamento basal, capacidad de intercambio catiónico, entre otras. Las esmectitas separadas de las bentonitas son un relleno común en nanocompuestos de Arcilla/polímero, y pueden también ser usados en un amplio rango de aplicaciones, tales como productos cerámicos, cementos, pinturas, y papel (Luckham & Rossi, 1999; Ruiz-Hitzky & Van Meerbeek, 2006), para esto se requiere de una serie de procesos, de los cuales, la mayor parte de estudios se ha realizado en Montmorillonitas (L. B. De Paiva, Morales, & Valenzuela Diaz, 2008; Thuc et al., 2010; Veiskarami, Nasiri Sarvi, & Reza Mokhtari, 2016).

Las nanoarcillas no son producidas de manera industrial en Ecuador, y es necesario obtenerlas de proveedores extranjeros, entre los proveedores comerciales se incluyen Southern Clay Products, Laviosa Chimica Mineraria, Nanocor, Süd-Chemie y Elementis Specialties (L. De Paiva et al., 2008).

Con la presente investigación, se busca caracterizar los tipos de arcillas del sector de Buenos Aires, Villingota y Sucre, las cuales son explotadas para usos en camaroneras, como material de relleno - impermeabilizante (Construcciones) o aditivos para suelo de cultivos; y ampliar sus utilidades, a través, de métodos de separación y purificación, probando así el potencial industrial que estas pueden tener en el campo de nanomateriales.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General:

Realizar un muestreo y caracterización mineralógica de las arcillas de la Formación Dos Bocas, entre el Sector de Sucre a Buenos Aires (Provincia de Santa Elena), a través de técnicas convencionales, para su aplicación en el desarrollo de nanocompuestos.

1.4.2. Objetivos Específicos:

Realizar un levantamiento geológico, a través de toma de muestras, perfiles y columnas estratigráficas, en el sector de Sucre, Villingota y Buenos Aires, para la determinación de datos de campo.

Caracterizar las muestras mediante técnicas convencionales de análisis mineralógico y cristalográfico (XRD, FTIR, SEM, TGA), para la evaluación de minerales arcillosos a lo largo del área de estudio.

Aplicar un método de separación y purificación de arcilla adecuado, por medio de procesos químicos y gravimétricos, para la obtención de una relación eficiente de SMT vs minerales secundarios.

1.4.3. Hipótesis

Las arcillas de la Formación Dos Bocas, en el Sector de Sucre, Villingota y Buenos Aires, en la Provincia de Santa Elena, pertenecen a la familia de las Esmectitas, y son aptas para la elaboración de nanoarcillas/organoarcillas.

1.5. Metodología de Investigación

A continuación, se describen las fases realizadas para la elaboración del presente trabajo (Ver Fig. 1.2)

1.5.1. Fase 1. Recopilación Bibliográfica

Esta fase comprende la búsqueda de información de estudios e informes previos en el sector, tales como: Geología regional, Geología local (topografía, catastro minero, ortofotos), artículos científicos, informes técnicos. Con esta información se logra determinar la zona de estudio que tenga mayor potencial de bentonitas y que sea accesible.

Se requiere también el conocimiento de métodos de purificación y separación de arcillas a través de estudios previos como: artículos científicos, libros de referencia, entre otros.

1.5.2. Fase 2. Recopilación y análisis de datos de campo

Esta fase comprende el trabajo de campo, en el cual se realizó un reconocimiento geológico (Perfiles y columnas estratigráficas, fotos) y recolección de 18 muestras de distintas canteras y quebradas en el sector.

Se realizaron análisis de Difracción de Rayos X, Espectrometría Infrarroja (FT-IR), Termo gravimetría (TGA) y Microscopía

Electrónica de Barrido (SEM - EDAX), para la determinación de cantidad y tipos de minerales presentes en las 15 muestras.

Luego de identificar los tipos de arcillas, se realizó la separación y purificación de dichas arcillas (Cáceres, 2013; Thuc et al., 2010). Posterior a ello, se caracterizaron las arcillas purificadas para encontrar la relación de SMT vs las principales impurezas (Cuarzo, óxidos de hierro, carbonatos y materia orgánica) que se pueden encontrar en la muestra.

1.5.3. Fase 3. Resultados y conclusiones

Se evaluaron los resultados y formularon las conclusiones a partir de los análisis realizados en las muestras antes y después del tratamiento de purificación. Se realizó una comparación con una arcilla sódica extranjera (Cloisite Na⁺) y se discutió la eficiencia de la arcilla obtenida (Propiedades como: pureza, CEC, degradación térmica).

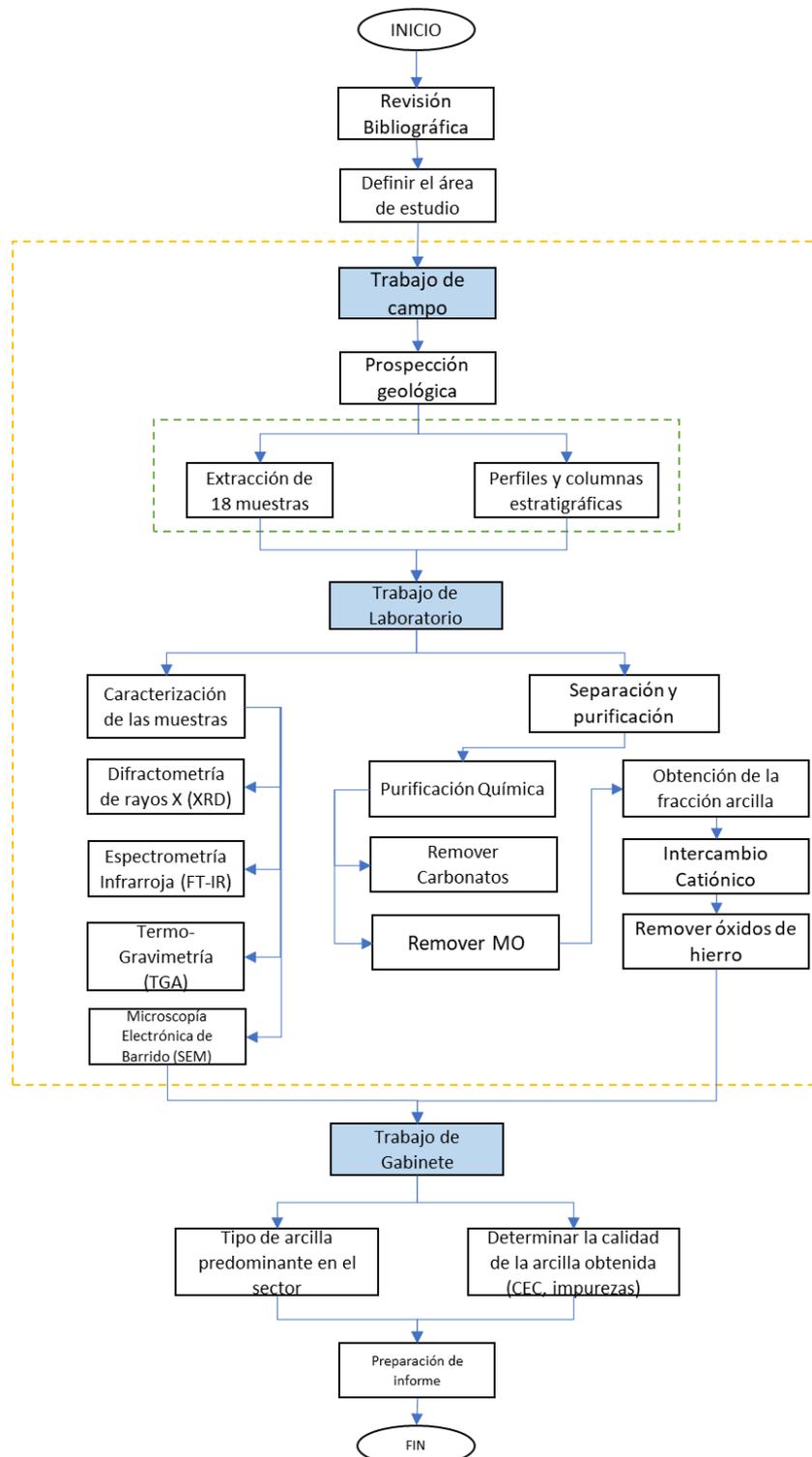


Fig. 1.2.Flujo de Trabajo para la caracterización mineralógica de arcillas
Fuente: Álava, J., 2017

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Geología Regional y Local

El Ecuador está ubicado al noroeste de América del Sur, junto al Océano Pacífico, entre las latitudes 1N° y 4 S°, entre Colombia y Perú. La cordillera de los Andes divide al Ecuador en tres regiones: Costa, Sierra y Oriente ; los cuales manejan dominios estructurales-morfológicos y geológicos distintos (Planicie costera, Cordillera Occidental, Valle Interandino, Cordillera Real, Cuenca Oriente) (Morales et al., 2008; Reyes, 2013). En el margen ecuatorial, el cual está dominado por la subducción de la placa de Nazca (Ver Fig. 2.1) bajo la placa continental, aparece un punto caliente (Hot-spot) denominado Archipiélago de Galápagos, que corresponde a la cuarta región, donde predominan las rocas volcánicas a lo largo de las 14 islas y algunos islotes que la componen (Morales et al., 2008; Reyes, 2008).

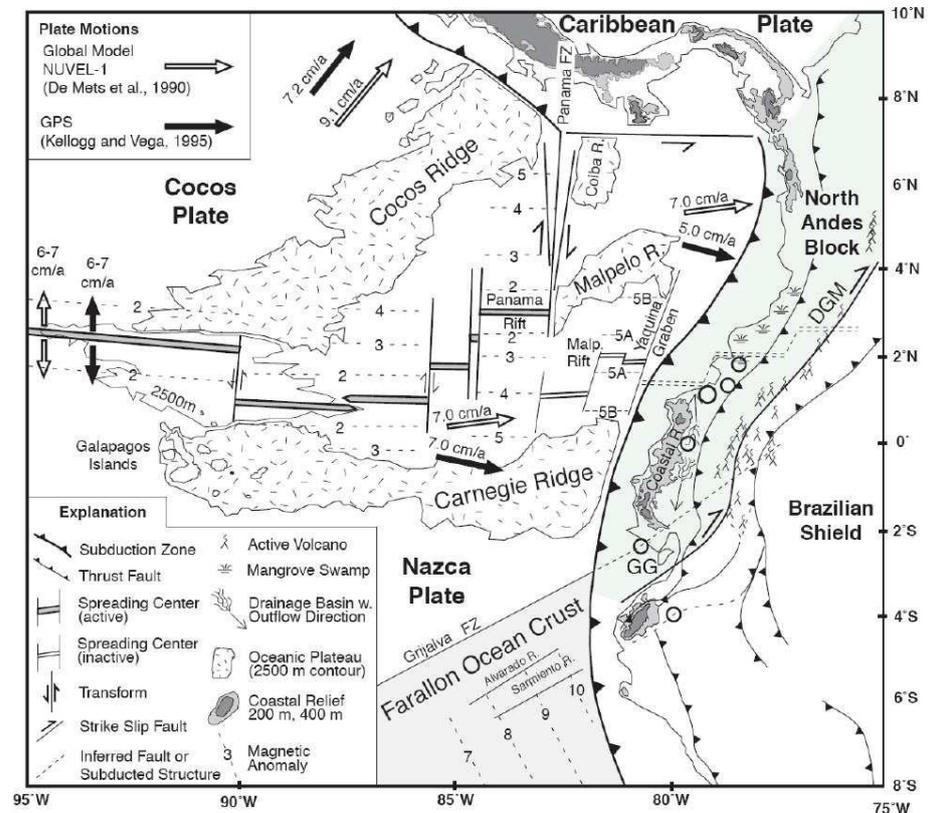


Fig. 2.1. Configuración geodinámica del Ecuador, convergencia de la placa de Nazca y la placa Sudamericana. Fallas mayores GGD: Golfo de Guayaquil; DGMD: Falla Dolores-Guayaquil y el movimiento relativo de la placa acorde a datos de GPS y del modelo cinemático global NUVEL-1
Fuente:(Reyes, 2013).

Al este de los Andes (Ver Fig. 2.2), se encuentra el Oriente ecuatoriano el cual es parte de la cuenca de Tras-arco (Cuenca de ante-país), formado principalmente por rocas sedimentarias (-volcánicas) y metamórficas, de ambiente Tectono-sedimentario, que datan desde la edad del Paleozoico hasta el Cuaternario y cuya base es un sustrato precámbrico.(Baby, Rivadeneria, & Barragan, 2004; Ordoñez, Jiménez, & Suárez, 2006). La Cordillera de los Andes comprende la región Sierra o Andina, representada por la cordillera Occidental, cordillera Real y región

o valle interandino, se encuentran compuestas por rocas volcánicas y metamórficas, de edad cenozoicas a cuaternarias principalmente (Morales et al., 2008; Reyes, 2008).

A lo largo del Oeste del Ecuador, entre la Cordillera de los Andes y el Océano Pacífico, se encuentra una cuenca de ante-arco, conformado por planicies costeras y pequeñas cordilleras (Cordillera Costera) que varían entre 60 a 200 Km de altura; dominada por un régimen de subducción activa, y con movimientos de cizalla (Bloque Nor-Andino, Falla Dolores-Guayaquil). Dentro de este sector, se encuentra una gruesa acumulación de sedimentos (Principalmente marinos terciarios-mesozoicos a cuaternarios) descansando sobre un gran basamento basáltico de edad cretácica.(Evans & Whittaker, 1982; Luzieux, Heller, Spikings, Vallejo, & Winkler, 2006; Reyes, 2013). Se han reconocido varias cuencas sedimentarias, como la Cuenca Borbón, Manabí, Manta y Progreso (Reyes, 2013).

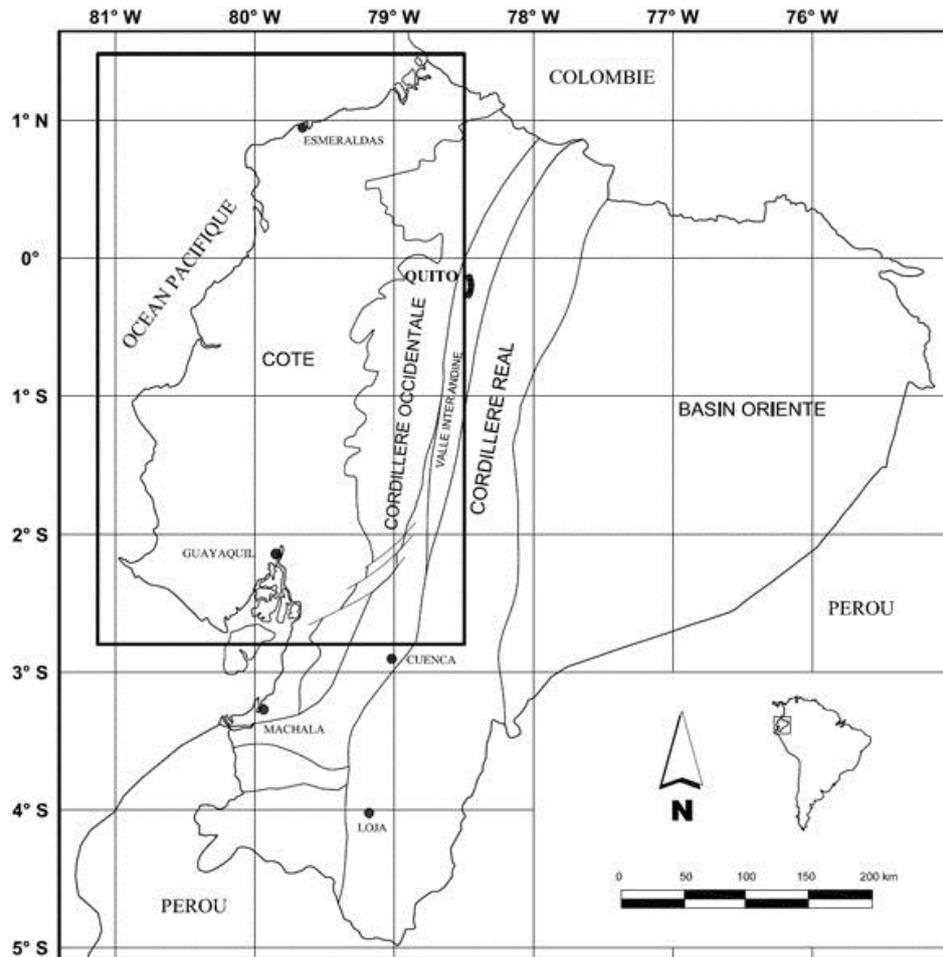


Fig. 2.2. Localización de los rasgos geomorfológicos más significativos del Ecuador (Se encuentra señalada la ubicación de la Cordillera Costera).

Fuente: (Reyes, 2008)

La zona de estudio está ubicada al suroeste del Ecuador, en la Provincia de Santa Elena, entre las latitudes y longitudes 80° a 81° y 2° a 3°, respectivamente; y abarca un área de aproximadamente 35 km².

Dentro de la zona de estudio se halla la Cuenca Progreso, con una extensión aproximada de 3200 km², limitada al Norte con la Cordillera Chongón Colonche, al Suroeste con el levantamiento de Santa Elena y al

Este con el Graben de Jambelí; esta cuenca es una cubeta sinclinal de rápida subsidencia en el Oligoceno Tardío, relleno con sedimentos en el Oligoceno-Mioceno.(Ordoñez et al., 2006)

Las fallas representan un importante control estructural del sector (Ver Fig. 2.3), resultando una zona deprimida del antearco (Cuenca Progreso) entre el levantamiento de Santa Elena y la CCC (Ordoñez et al., 2006); la falla de La Cruz (F1), de dirección NW-SE, ubicada al sur de la Península de Santa Elena, actúa como una falla normal controlando la subsidencia y limitando las rocas paleocénicas de la Formación Azúcar de las rocas Oligo-Pliocenas de la cuenca Progreso. (Jaillard et al., 1995; Reyes, 2013). La Falla Carrizal (F2), de 70 Km con dirección WNW-ESE, se ubica al este de la Península de Santa Elena, actúa como una falla normal controlando la subsidencia y limitando las rocas Paleo-Eocenas situadas al NE de las rocas Oligo-Pliocenas de la cuenca Progreso (Benitez, 1994; Reyes, 2013).

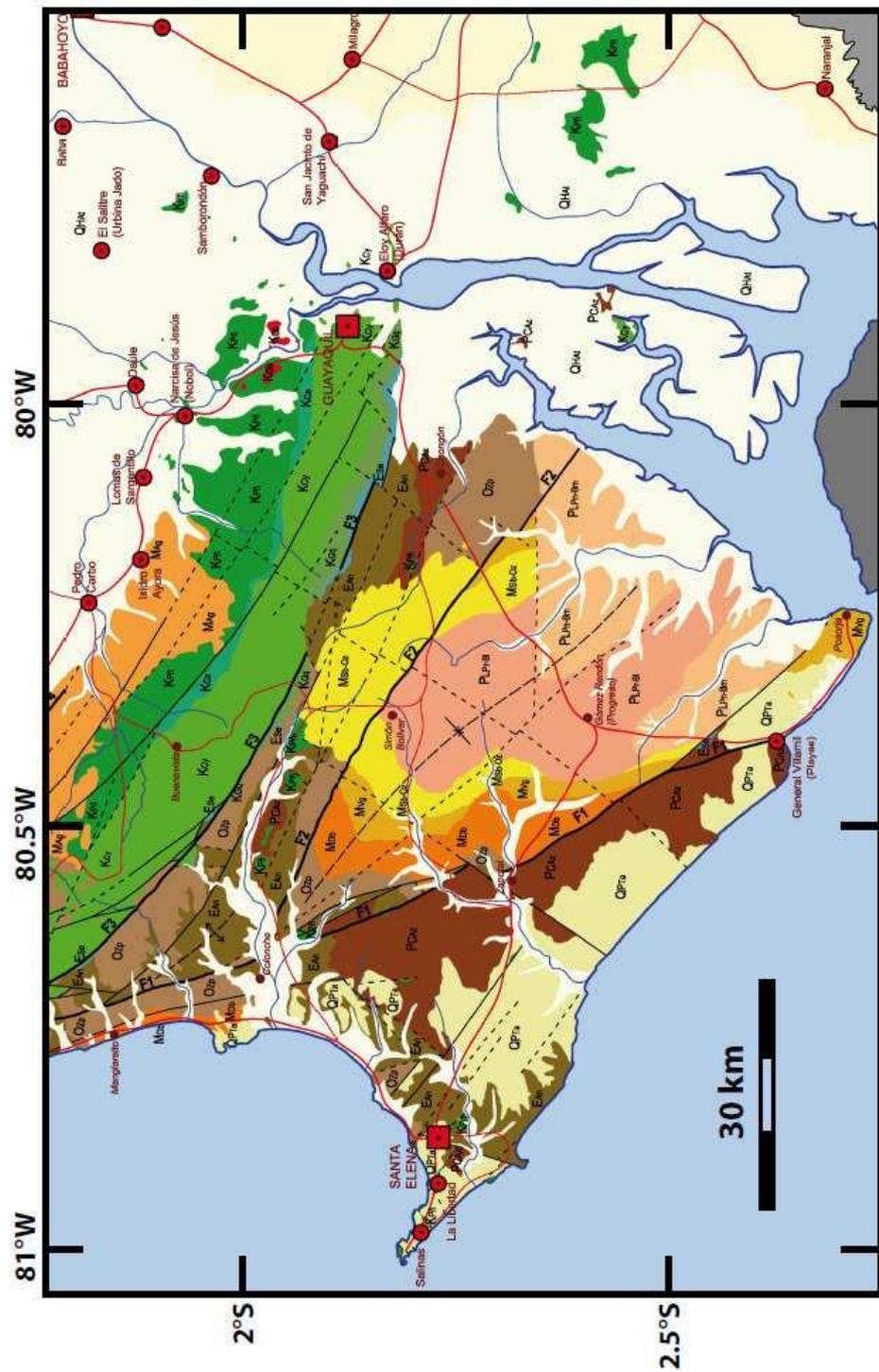


Fig. 2.3. Geología de la Península de Santa Elena. La cuenca Progreso se encuentra entre las fallas F1 y F2.

Fuente: Reyes y Michaud, 2012

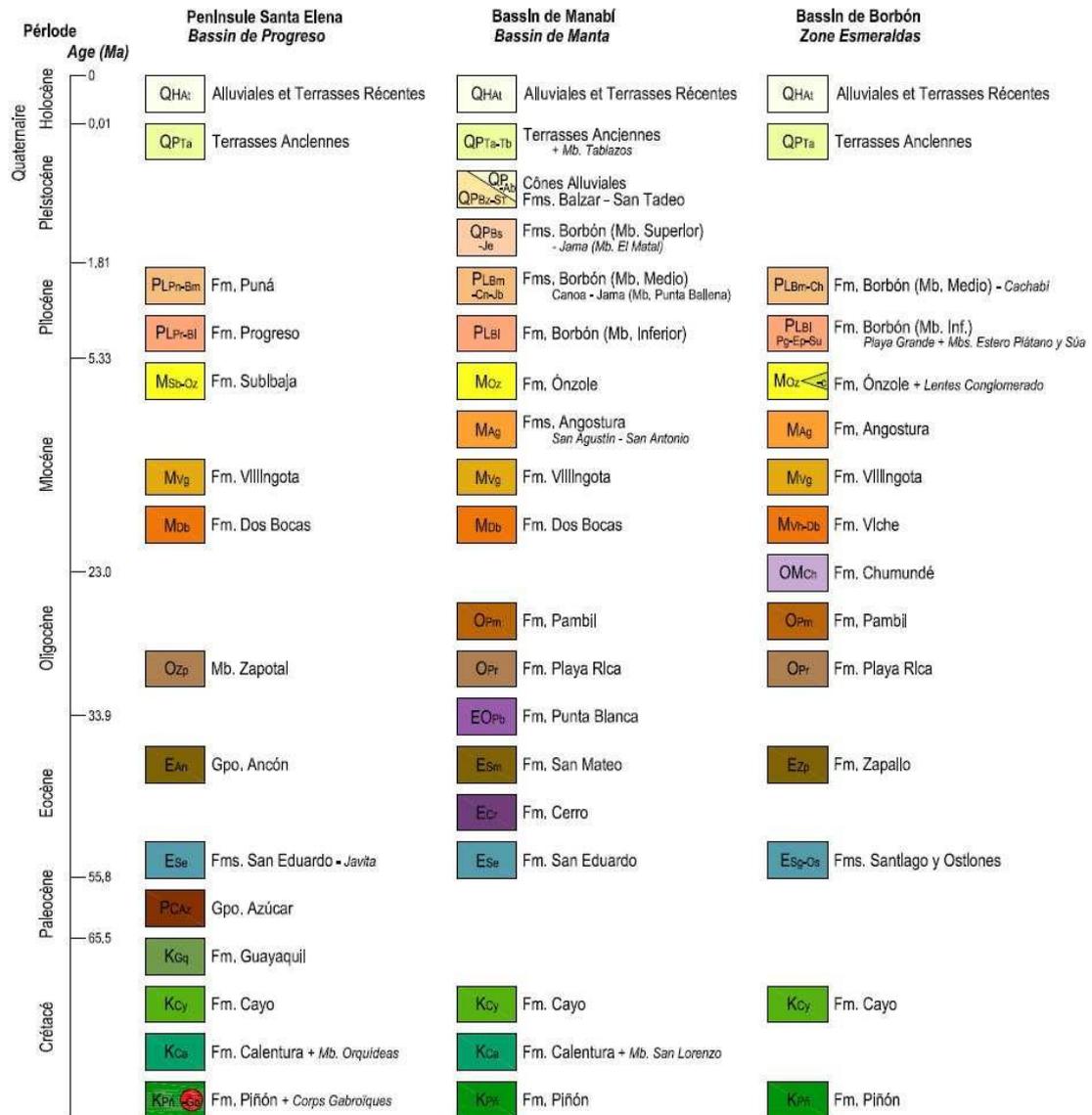


Fig. 2.4. Leyenda de la carta geológica del margen costero del Ecuador
Fuente: Modificado de Reyes y Michaud, 2012

En la Cuenca Progreso, y que pertenecen o están cerca al área de estudio, se encuentran las formaciones: Zapotal, Dos Bocas, Villingota, (Ver Fig. 2.5); fuera del área de estudio pero que también pertenecen a la Cuenca Progreso se encuentran las formaciones Subibaja, Progreso,

Puná, Tablazo; así también, se han hallado rocas del Grupo Azúcar (Paleoceno) y Grupo Ancón (Eoceno) (Ordoñez et al., 2006).

2.1.1. Grupo Azúcar (Paleoceno)

Se encuentra constituido por las facies Estancia, Chanduy y Engabao, aflora únicamente en la península de Santa Elena, con espesores de al menos 2300 m, compuesto de areniscas grises cuarzosas y conglomerados (abundante Qz, Chert), con pequeñas partes de arcilla compacta guijarrosa. La composición de los conglomerados y areniscas indica una fuente de basamento continental. Se reconocen varios conjuntos de abanico medio y sus respectivas zonas de interabanico, donde se distinguen zonas intercanales, subfacies de lóbulo y canales de lóbulo, estos últimos presentan conglomerados intraformacionales con bases erosivas, en el cual las estructuras primarias son de flujos de alta densidad. (Benitez, 1994; Ordoñez et al., 2006).

2.1.2. Formación Zapotal (Oligoceno)

Aflora en los bordes de la cuenca Progreso, con mayores espesores en el depocentro de la cuenca, consiste en areniscas de grano grueso y tobáceas, conglomerados de chert (con presencia de resto de plantas terrestres y fósiles marinos). Las areniscas pueden estar intercaladas con conglomerados o lutitas

laminadas. Tiene un contacto discordante con la Formación Ancón. Se considera como la facie transgresiva basal del ciclo marino Dos bocas, el cual presenta un ambiente fluvial con niveles intercalados lacustres y palustres. (Jaillard et al., 1995; Ordoñez et al., 2006).

2.1.3. Formación Dos Bocas (Mioceno)

Aflora en el margen Oeste de la cuenca Progreso, con espesores entre 300 a 2360 m (Mayor espesor en el centro de la cuenca), en el área de Tosagua alcanza un espesor de 2,5 Km, consiste en arcillolitas limosas y/o limolitas, marrón oscuro, de textura suave, laminadas, con vetillas centimétricas a milimétricas de yeso, cortadas por diques sedimentarios de areniscas muy finas marrón-amarillo. Las arcillolitas presentan coloraciones rojo amarillento producto de la descomposición del yeso. Se caracteriza por contener bloques métricos con apariencia de concreciones calcáreas o de estratos discontinuos, adquiriendo formas lenticulares, con apariencia de ser producto de un deslizamiento; además de presentar acumulaciones locales de óxidos de hierro y azufre sedimentario (Benitez, 1994; Ordoñez et al., 2006; Reyes & Michaud, 2012).

Con el estudio de Foraminíferos y Radiolarios de Petroproducción se asignó un paleoambiente marino de plataforma externa a talud continental, de temperaturas cálidas (Ordoñez et al., 2006).

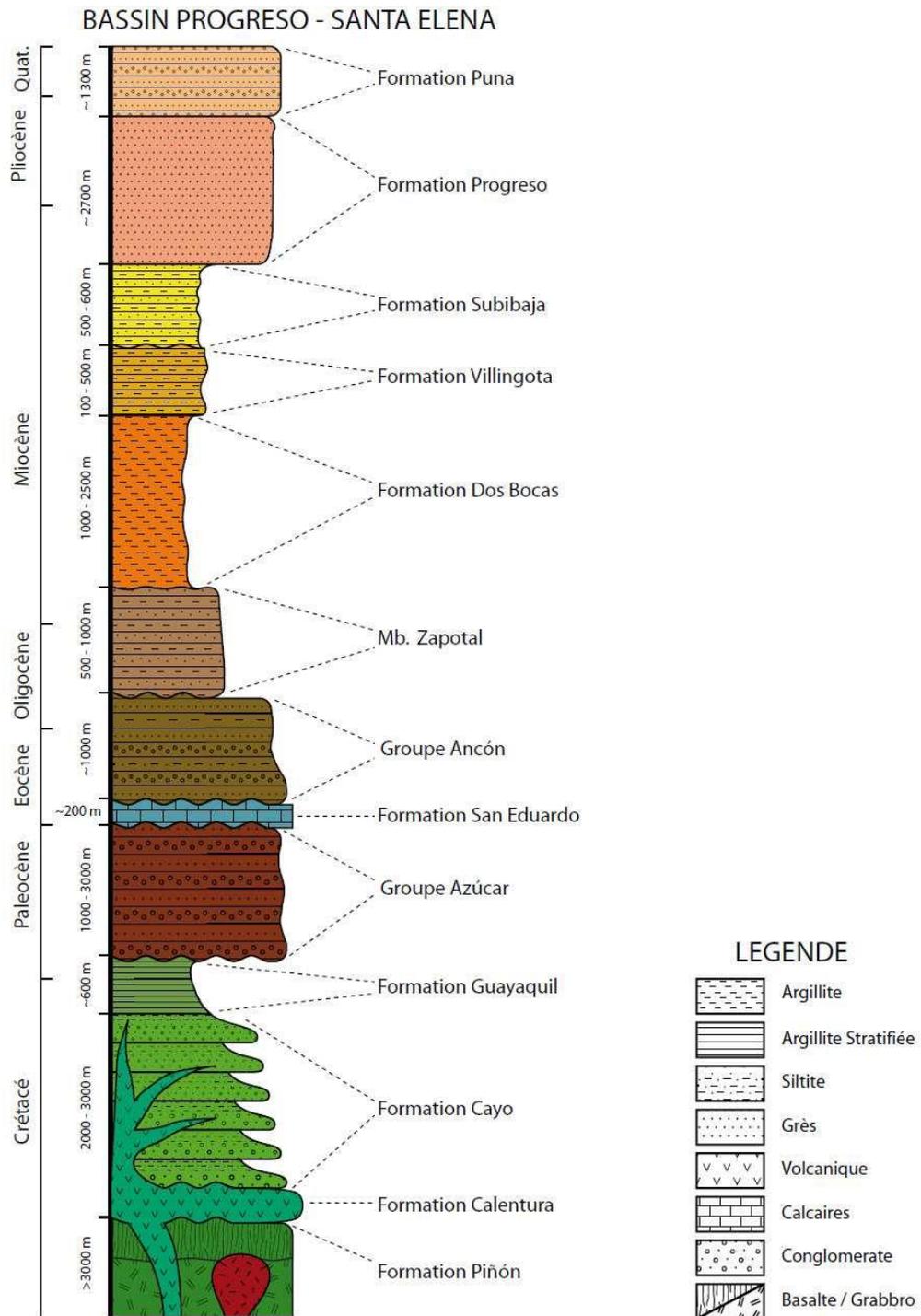


Fig. 2.5. Columna estratigráfica simplificada de la Cuenca Sedimentaria Progreso y Península de Santa Elena. Los colores coinciden con la leyenda de la Fig. 2.4.

Fuente: Reyes, 2013

2.1.4. Formación Villingota (Mioceno)

Aflora al norte de la Península de Manta y localmente desde Santa Elena, hasta el área de Esmeraldas; con un espesor entre 300 a 600m. Se compone de arcillolitas limosas o lutitas diatomáceas laminadas, de color gris claras o blancas, con abundantes fósiles (Escamas de peces, diatomeas), intercaladas con arcillolitas grises, más tobáceas y arenosas sin presencia de fósiles y con concreciones calcáreas (Ordoñez et al., 2006; Reyes & Michaud, 2012).

Según el análisis de microfósiles, se infiere un ambiente geológico marino de plataforma externa a talud continental, de 200 a 300 m de profundidad; un enriquecimiento Organo-silíceo indica que debieron prevalecer ciertas condiciones, donde las aguas profundas, debido a corrientes verticales emergieron hacia la superficie, hacia el borde de la cuenca, llevando una gran cantidad de nutrientes que generaron esta alta productividad orgánica.(Ordoñez et al., 2006)

2.1.5. Formación Subibaja

En los bordes de la cuenca la formación tiene una edad de Mioceno Temprano tardío a Plioceno Temprano; aflora en la Provincia de Santa Elena y es considerada el equivalente lateral

de la Formación Onzole (en la provincia de Manabí); con un espesor de alrededor de 500 m (Ordoñez et al., 2006; Reyes & Michaud, 2012). Se compone litológicamente de limolitas calcáreas de aspecto moteado producto de la presencia abundante de foraminíferos, limolitas gris verdosas a oscuras, estratos poco potentes de areniscas de grano fino de color marrón-amarillo en la parte superior al Miembro Zacachum (Ordoñez et al., 2006).

El estudio de la microfauna bentónica indica que pertenece a un ambiente marino de plataforma externa de aguas cálidas en su base, que se vuelve más somera al tope; debido a que esta formación se depositó en el centro de la isla Puná y al sur en el Golfo de Guayaquil, se puede mencionar que en esta época el Graben de Jambelí conectaba al mar (Benitez, 1994; Ordoñez et al., 2006)

2.1.6. Formación Progreso

Para la base de la Formación se asigna una edad de Mioceno Medio llegando al Mioceno Tardío al tope; se compone principalmente por secuencias sedimentarias clásticas, como areniscas calcáreas -de textura variable y mal clasificadas- y coquinas de turriltelas y de ostreidos, intercaladas con arcillas gris-

oliva (Benitez, 1994; Ordoñez et al., 2006). Las rocas de esta formación presentan fósiles de pelecípodos y gasterópodos principalmente, en lugar de microfósiles. Según esto, se puede determinar un ambiente marino somero en la base, con subfacies de canal y de llanura de marea.(Ordoñez et al., 2006)

2.2. Las arcillas y sus aplicaciones

El concepto de arcilla es variable de precisar, según la definición etimológica, arcilla proviene del latín “argilla”, del griego “argos” o “argilos”, por el color del material utilizado en la cerámica (Besoain, 1985). Así también, se considera y define arcilla en edafología y sedimentología como un tamaño de partícula $\leq 2\mu\text{m}$, este límite fue impuesto por el microscopio petrográfico, que es hasta donde las partículas más pequeñas se pueden distinguir (Besoain, 1985; Velde, 1995).

Las arcillas o minerales arcillosos son generalmente cristalinos, cuya estructura química se define como silicatos hidratados que pueden contener cationes de Al^+ , Mg^+ , Fe^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , entre otros; y estructuralmente se presentan como capas - hojas y no muy común en cadenas.(Morales et al., 2008)

La mayoría de las arcillas son el resultado de la interacción de soluciones acuosas con rocas, la disolución y recristalización que se da en este encuentro es el proceso por el cual se forman y/o transforman los

minerales arcillosos, por lo tanto, las arcillas no son estables en un ambiente anhídrido (Velde, 1995). Los ambientes geológicos para que se den las arcillas son meteorización, deposición y sedimentación, enterramiento que crea diagénesis y alteración hidrotérmica; siendo así, que estos ambientes de formación de arcilla están relacionados en el espacio, en o cerca de la superficie de la tierra (Velde, 1995).

Además, el ambiente de las arcillas está limitado a un rango de temperaturas y de edad, por ejemplo, cuando la temperatura excede los 50 a 80°C las arcillas se vuelven inestables y empiezan a transformarse a otros minerales. Aunque en la formación de las arcillas esta temperatura puede ser más variable, por ejemplo, se forman arcillas a 4°C en el fondo del océano y a aproximadamente 400°C bajo pulsos térmicos cortos durante una alteración hidrotermal. (Velde, 1995)

Los minerales de arcilla cristalizados se pueden subdividir en dos clases, los silicatos cristalinos en capas y los silicatos cristalinos fibrosos. La estructura de los filosilicatos (minerales arcillosos con estructura en capas) está basada en un tetraedro (T) (Ver Fig. 2.5), en esta hoja tetraédrica, un átomo central de silicio está equidistante a cuatro de oxígeno (/OH); y un octaedro (O), construido por seis átomos de oxígeno o de oxhidrilo que están equidistantes y en coordinación octaédrica con átomos de Al, Mg o Fe. Estas capas pueden ser condensadas en una

proporción 1:1 o 2:1 (Ver Fig. 0.6.), para formar una capa anisótropa TO o TOT (F Bergaya, Theng, & Lagaly, 2006; Morales et al., 2008).

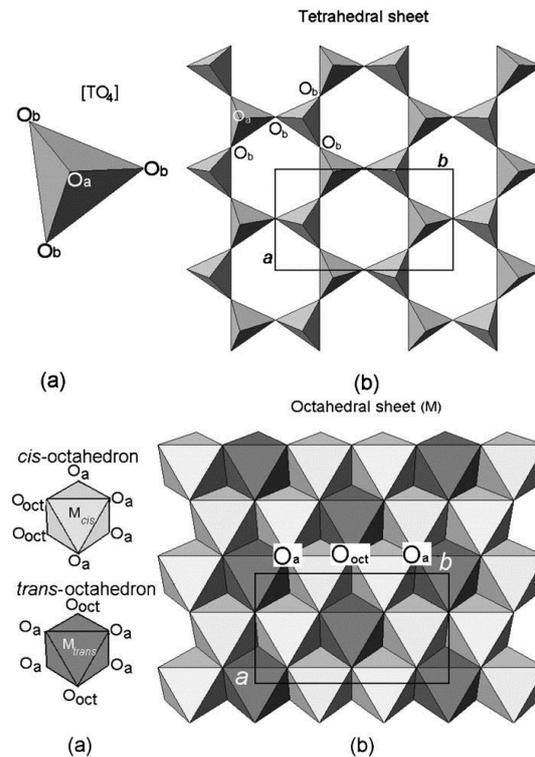


Fig. 2.6. Izquierda: (a) Tetrahedro $[TO_4]$; (b) Hoja tetrahédrica. Derecha: (a) Octaedro (OH, F, Cl). O_a y O_b se refieren a átomos de oxígeno apical y basal, respectivamente. A y b se refieren a los parámetros de celda unitaria

Fuente: Bergaya, F.; 2006

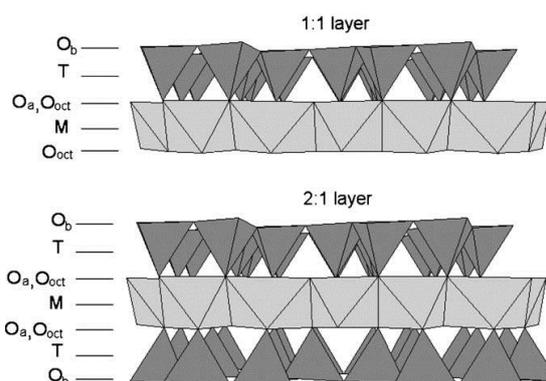


Fig. 2.7. Modelos de una estructura en capa 1:1 y 2:1. Donde Oa, Ob y Ooct se refiere al tetraedro basal, apical y octaédrico de posición aniónica, respectivamente. M y T indican el catión octaédrico y tetraédrico, respectivamente.

Fuente: Bergaya, F.; 2006

En las estructuras en capa 1:1, la celda unidad incluye seis sitios octaédricos y cuatro tetraédricos. Mientras que, los seis sitios octaédricos y ocho tetraédricos caracterizan la celda unidad de las capas tipo 2:1. La distancia basal interplanar (entre cada capa), es de cerca de 7 Å en los minerales arcillosos 1:1; de 10 Å en los minerales arcillosos 2:1 de forma anhídrida y de 14 Å en los de forma hidratada. (Morales et al., 2008; Velde, 1995).

Entre los minerales de arcilla tipo 1:1, se encuentran el Grupo del caolín y el grupo de la serpentinita; y dentro de los minerales tipo 2:1, se encuentran los grupos de la Illita, Esmectitas, vermiculitas – Cloritas, Pirofilita – talco (F Bergaya et al., 2006).

En esta investigación las muestras recolectadas indican un alto porcentaje de minerales del grupo de las esmectitas. También se

identificaron porcentajes menores de minerales arcillosos interstratificados como illita y clorita a través de criterios según el tipo de capa (Tabla. I). Por este motivo, en el contexto mostrado, se presentarán algunas características de la caolinita, illita, clorita y más a detalle sobre la esmectita y sus especies minerales montmorillonita, saponita y nontronita, que son las más usuales. (Morales et al., 2008)

Tabla. I. Criterios para la clasificación de minerales de arcillas, según el tipo de capa.

Tipo de Capa	Tetraédrica		Octaédrica		Inter capa
	Mayor	Menor	Mayor	Menor	
10 Å					
Micas					
Illita	Si	Al	Al	Mg, Fe	K
Glauconita	Si		Fe	Mg, Al	K
Celadonita	Si		Mg, Al	Fe	K
Esmectitas					
Di-octaédricas					
Montmorillonita	Si		Al	Mg, Fe	Ca, Na
Beidelita	Si	Al	Al		Na, Ca
Nontronita	Si	Fe ³⁺	Fe ³⁺ Mg		Ca, K
Tri-octaédrica					
Saponita	Si	Al	Mg	Al	Ca, Na
7 Å					
Caolinita	Si		Al		
Chamosita	Si	Al	Fe, Al, Mg		
14 Å					
Clorita	Si	Al	Fe, Al, Mg		Mg, Fe, Al

Capas mixtas (Intercalaciones)	Si	Al	Fe, Al, Mg	Na, Mg, Fe, Ca, K
-----------------------------------	----	----	---------------	-------------------------

Fuente: Modificado de Velde, B., 1995.

El grupo del caolín incluye minerales di-octaédricos como la caolinita, dickita, nacrita y halloysita; y minerales tri-octaédricos como antigorita, chamosita y otros. Todos los miembros de este grupo se forman durante alteración hidrotermal o meteorización de feldespatos bajo condiciones ácidas, sin embargo, la caolinita y halloysita son probablemente los únicos miembros que se forman en suelos. La estructura primaria está compuesta de una capa octaédrica condensada con una capa tetraédrica. (Pope, Paskevich, Hathaway, & Blachwood, 2015; Velde, 1995). La caolinita se caracteriza por mantener una distancia interplanar d 7 Å, en su estado natural, saturada con etilenglicol o glicerol y calentada hasta 400 °C, calentada a 550°C colapsa (Morales et al., 2008; Pope et al., 2015).

El grupo de la Illita se forma por la meteorización de los silicatos (principalmente de los feldespatos), por la alteración de otros minerales de arcilla o durante la degradación de la moscovita, por lo que son los más comunes en suelos y rocas sedimentarias; son no expandibles, filosilicatos dioctaédricos tipo 2:1, micáceos, básicamente consisten en dos capas tetraédricas de sílice apuntando hacia dentro con una capa octaédrica central; sin embargo, la illita tiene un promedio mayor de Si,

Mg, Fe, agua y ligeramente menos Al en los tetraedros y K intercapa que la moscovita (F Bergaya et al., 2006; Poppe et al., 2015). Los miembros del grupo de la illita se caracterizan por intensidades de los picos de 10 Å en 001 y 3.3 Å en 003, que se mantienen inalterados al ser solvatados con etilenglicol o glicerol, saturados con K y calentados a 350 - 550 °C. (Morales et al., 2008; Poppe et al., 2015)

Las esmectitas comúnmente son el resultado de la meteorización de rocas básicas, la formación es favorecida por las pendientes suaves del terreno provocando un mal drenaje (Ambientes marinos) con altos potenciales de Si – Ca – Mg y ligeramente alcalinos y escasos de K. El drenaje deficiente es necesario debido a que de otra manera el agua puede lixiviar iones (Como el Mg) (Poppe et al., 2015). Los miembros del grupo de las esmectitas incluyen minerales dioctaédricos como la montmorillonita, beidelita, y nontronita; y trioctaédricos como la hectorita (Rica en Li), saponita (Rica en Mg) y sauconita (Rica en Zn). La estructura básica consiste en dos capas tetraédricas apuntando hacia dentro con una capa octaédrica central de alúmina. Las capas son continuas en las direcciones a y b, pero los enlaces entre las capas son débiles, con excelente clivaje, lo que permite contener agua y otras moléculas que expanden las capas en el eje c (Brindley, 1955; Poppe et al., 2015; Ross & Hendricks, 1945).

Las montmorillonitas, cloritas y vermiculitas presentan un espaciado de 14 Å, durante un tratamiento de temperatura a 400 – 500 °C las vermiculitas y montmorillonitas colapsan a un espaciado entre 9.5 a 10.5 Å (El valor exacto depende de los cationes intercapa), mientras que las cloritas no son afectadas. Las cloritas son solubles en HCl diluido, esto hace que sea más fácil reconocer los componentes del caolín (excepto la chamosita) (Brindley, 1955).

Las características de hinchamiento de las arcillas, en especial las montmorillonitas, constituyen una fuerte herramienta, estas al ser solvatadas en glicerol o etilenglicol presentan un espaciado de 17.7 a 17 Å respectivamente, mientras que las cloritas no son afectadas. La montmorillonita cálcica y/o magnesiana al 50 % de humedad ambiental presenta un espaciado de 15 Å, mientras que la montmorillonita sódica presenta un valor de 12,4 Å, es decir, la montmorillonita cálcica/magnesiana presenta una doble capa de agua. Mientras que la sódica presenta una capa de agua en las mismas condiciones. Las esmectitas pueden ser diferenciadas a veces por sus espaciados al ser saturados por cationes, por ejemplo, las esmectitas dioctaédricas tienen reflexiones en 060 a 1.50 – 1.52 Å, mientras que las esmectitas trioctaédricas tienen reflexiones en 060 a 1.53 – 1.54 Å; y saturadas de Li pueden ser diferenciadas algunas montmorillonitas de beidelitas (Morales-Carrera et al., 2009; Poppe et al., 2015)

Con glicerol líquido, la saponita también presenta un comportamiento similar a las otras esmectitas, y tiene un espaciamento entre 17,8 a 18 Å, contrario a la mayoría de las vermiculitas cuyo espaciamento es cerca de 14.3 Å.

2.2.1. Aplicaciones

Las bentonitas son raramente usadas en su forma natural, excepto bajo procesos basados en modificar las propiedades para una específica aplicación industrial (Inglethorpe, Morgan, Highley, & Bloodworth, 1993), incrementando su contenido de esmectitas. Los mayores grupos de productos son obtenidos de:

- Bentonita Ca^{2+} (Polvo fino y granulado)
- Bentonita Na^+ y Bentonita con intercambio a Na^+
- Arcillas con activación ácida
- Arcillas especiales (Bentonita blanca y organoarcillas).

De estas últimas hablaremos más detalladamente.

2.2.2. Nanoarcillas – Organoarcillas (Nanoclays)

Existen diferentes métodos para modificar arcillas como son absorción, intercambio iónico con cationes inorgánicos y cationes orgánicos, unión de aniones orgánicos e inorgánicos

(Principalmente en los bordes), reacción con ácidos, pilarización por diferentes tipos de cationes poli- (Hidroximetales), polimerización, des-hidroxilación y calcinación, ultrasonido, y plasma (Faiza Bergaya & Lagaly, 2001; L. B. De Paiva et al., 2008).

A través del intercambio de cationes inorgánicos, usualmente sodio, con cadenas largas cargadas positivamente de compuestos de amonio, un rango de arcillas organofílicas (También hidrofóbicas) pueden ser elaboradas, las cuales se conocen con el nombre general de organoarcilla (Inglethorpe et al., 1993). El cambio iónico con iones de alkyl-amonio es bien conocido y es el método preferencial para preparar estos nanocompuestos. Las aplicaciones de las organoarcillas incluyen absorbentes, agentes de control reológico, pinturas, grasas, cosméticos, fluidos para pozos de perforación, etc. Adicionalmente, las organoarcillas dentro de matrices poliméricas mejoran propiedades mecánicas, físicas (Térmicas y de barrera) y químicas de la matriz y reduce el costo en algunos casos (L. B. De Paiva et al., 2008).

Las nanoarcillas ofrecen una reducción en la liberación relativa de calor, los sistemas retardantes de llama no halogenados generalmente contienen altos niveles de retardantes de llama como Tri-hidrato de Alúmina (ATH) o Hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) que tienden a reducir las propiedades de resistencia; las

nanoarcillas pueden reemplazar una porción del retardante de llama (FR), mejorando las propiedades físicas del compuesto. Las nanoarcillas se están usando para reemplazar otros rellenos y proporcionar un equilibrio mejor entre rigidez y tenacidad, reduciendo el peso del material. Por ejemplo, 5% de organoarcilla puede reemplazar 15 a 50% de un relleno (Filler) como carbonato de calcio (Relación 3:1), reduciendo el costo y mejorando las propiedades mecánicas (Markarian, 2005).

Las esmectitas pueden formar nanocompuestos usando uno de los tres métodos de preparación, (i) Incorporación directa de los polímeros, (ii) polimerización in situ, y (iii) Modelo de síntesis de minerales de arcilla. Los minerales de arcilla seleccionados para preparar nanocompuestos pueden ocurrir en diferentes formas, como polvos, films, dispersiones coloidales en agua o en otros líquidos polares. Dependiendo del polímero o monómero a ser intercalado, las arcillas pueden ser usadas en su estado natural (sin tratar) o después de una modificación específica (Ruiz-Hitzky & Van Meerbeek, 2006).

El intercambio de cationes orgánicos en la superficie de silicatos es una función de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla base. La CEC es definida como el número de cationes (meq/ 100g) que pueden ser sustituidos con otros cationes en

relación a la masa de arcilla, y es una medida del grado de sustitución isomorfa que puede ocurrir en las capas de silicatos (Bhattacharya, Kamal, & Gupta, 2008).

CAPÍTULO 3
METODOLOGÍA

3.1. Muestreo y descripción geológica

En el trabajo de campo, se recolectaron 19 muestras, a lo largo de los poblados Buenos Aires, Sucre y Villingota, donde se conoce la existencia de bentonitas ya que es explotada en este sector. Los puntos de muestreo se ubicaron principalmente en tres concesiones mineras que explotan bentonita, las cuales son BENTONROMI, VILLINGOTA Y BENTOVIL.

Se utilizó un muestreo sistemático (Ver Fig. 3.2) en el cual no fue necesario tener un control de posicionamiento a lo largo de un perfil vertical, ya que estas arcillas, según Morales, A., (2008), son producto de alteración de cenizas volcánicas andinas, depositadas y sedimentadas en fondo marino (in situ y homogéneo), en donde las condiciones climáticas no interfieren en su quimismo, como en el caso de las arcillas supergénicas tropicales.

Previamente al muestreo, se limpió la superficie del afloramiento, luego se tomaron alícuotas de aproximadamente 2 Kg, y en laboratorio se las homogenizaron y cuartearon, para posteriormente realizar los análisis granulométricos, mineralógicos y químicos.

En la concesión minera “BENTONROMI”, se realizaron 3 perfiles, separados una distancia de 15 metros; se observaron lutitas (Arcillolitas), color marrón oscuro, con interestratificaciones milimétricas a

centimétricas de yeso, se evidenciaron concreciones calcáreas de 50cm a 2 m (Ver Fig. 3.1 y Fig. 3.2). Las muestras de este sector se denominaron: Perfil 1: M1A, M1B, M1C; perfil 2: M2A, M2B y en el perfil 3: M3A.



Fig. 3.1. Afloramiento de la concesión minera BENTONROMI, explotación de bentonitas. Concreciones calcáreas y Polígonos de desecación.

Fuente: Álava, J., 2017



Fig. 3.2. Proceso de muestreo y descripción del afloramiento. Arcillolitas marrón oscuro con yeso interestratificado y concreción calcárea.

Fuente: Álava, J., 2017



Fig. 3.3. Afloramientos de arcillolitas marrón oscuro con yeso interestratificado y alteraciones de hierro y manganeso.

Fuente: Álava, J., 2017

En la concesión minera “VILLINGOTA”, se realizaron 4 perfiles (Ver Fig. 3.3 y Anexo 1), los cuales estuvieron separados aproximadamente cada 15 a 20 m; en el sector se observaron las mismas características anteriormente mencionadas, con la particularidad de la presencia de capas centimétricas de arcilla color café verdoso, con alteraciones amarillas (Azufre sedimentario) y violetas (Magnesio). Las muestras se

denominaron: Perfil 1: MV1A, MV1B; Perfil 2: MV2A, MV2B; Perfil 3: MV3A, MV3B, MV3C, MV3D; y el perfil 4: MV4A y MV4B.

El sector se encuentra dominado por una morfología de llanura o planicie costera, interrumpida al O y NO por los cerros de Estancia y Chanduy, respectivamente. Así que los siguientes puntos de recolección de muestras fueron en tres quebradas principales a lo largo de las localidades de Buenos Aires y Sucre, tal como se observa en el mapa **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

A lo largo de las quebradas se identificaron arcillolitas fracturadas y rellenadas con material calcáreo como se observa en la Fig. 3.4.



Fig. 3.4. Exposición de arcillas fracturadas y rellenas en el piso de quebradas.

Fuente: Álava, J., 2017

3.2. Estimación de reservas en el área de estudio

Para la evaluación de reservas estimadas del área de estudio, se dividió la zona en 2 áreas, ya que fuera de los puntos de muestreo existen zonas donde la capa de bentonita ha sido erosionada (no es continua), debido a la presencia de quebradas o por cambios de litología (dentro del área

de estudio se encuentran otras concesiones mineras que explotan roca como material de relleno).

Se aplicó el método de corte y perfiles, el primer bloque perteneciente a las dimensiones la Concesión minera BENTONROMI CIA LTDA, con un ancho de 200 m, una extensión de 1176 m, con un espesor promedio de 5.5 m (de 4 a 7 metros) (Ver Anexo 1), y una densidad relativa promedio obtenida de las muestras recolectadas (Ver Tabla. II).

Tabla. II. Resultados de estimación de reservas concesión BENTONROMI.

POTENCIA PROMEDIO (m)	5.50
ÁREA DEL BLOQUE (m ²)	235,200.00
VOLUMEN DEL BLOQUE (m ³)	1'293,600.00
DENSIDAD RELATIVA	2.76
MASA DEL BLOQUE (TON)	3,570.34
MASA DEL BLOQUE SECA (TON)	2,856.27

Fuente: Álava, J., 201

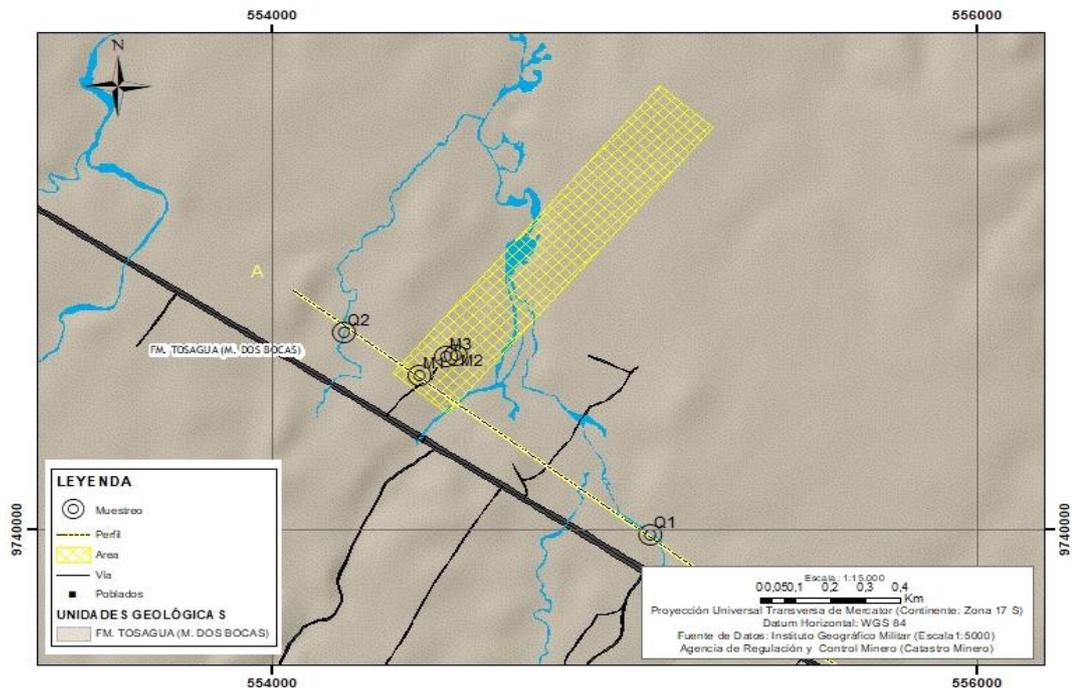


Fig. 3.5. Mapa de ubicación del área de la concesión minera BENTONROMI CIA LTDA.

Fuente: Álava, J., 2017

El segundo bloque está compuesto por las dimensiones la concesión minera VILLINGOTA y la concesión minera BENTOVIL S.A., cuyos resultados se muestran en la Tabla. III.

Tabla. III. Resultados de estimación de reservas de las concesiones mineras Villingota y Bentovil S.A.

POTENCIA PROMEDIO (m)	6.2
ÁREA DEL BLOQUE (m ²)	3'258,256.34
VOLUMEN DEL BLOQUE (m ³)	21'993,230.3
DENSIDAD RELATIVA	2.70
MASA DEL BLOQUE (TON)	5'929,374.89
MASA DEL BLOQUE SECA (TON)	4'635,585.29

Fuente: Álava, J., 201

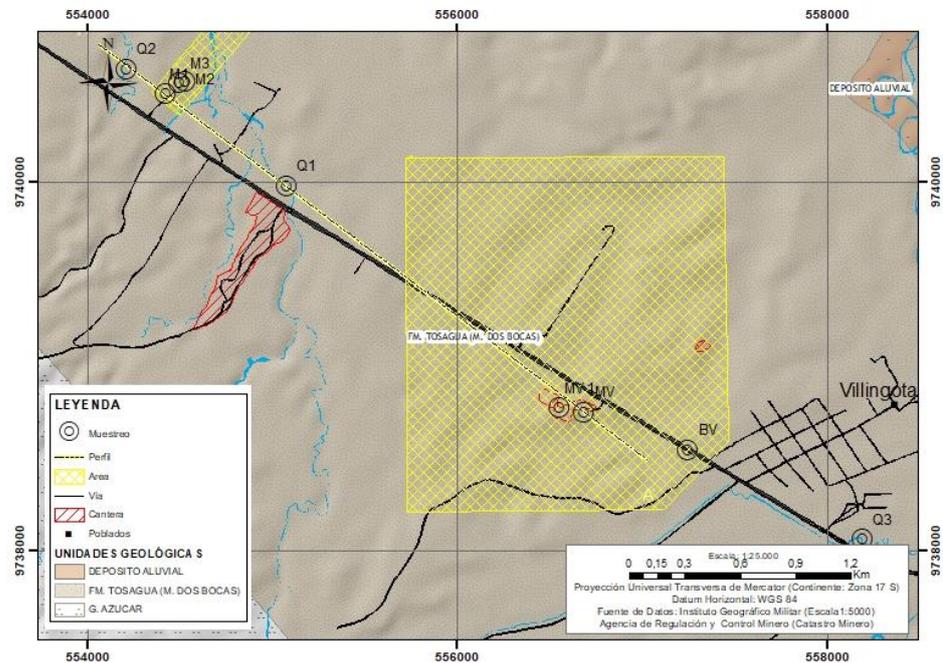


Fig. 3.6. Mapa de ubicación del área de las concesiones mineras VILLINGOTA Y BENTOVIL.

Fuente: Álava, J., 2017

Es decir, el sector tiene una reserva aproximada de 4'638,441.56 de Toneladas de bentonita.

3.3. Caracterización de las muestras

Se realizaron varios análisis de laboratorio con el objetivo de caracterizar las muestras de arcilla tecnológicamente. Inicialmente se realizaron los análisis de humedad, granulometría (tamizado en húmedo, método de la pipeta y usando un difractómetro láser); para luego realizar difracción de rayos X de la fracción total. Los análisis de Difracción de rayos X permitieron cuantificar las muestras con mayor contenido de minerales arcillosos, permitiendo así seleccionar tres muestras más representativas del sector a las cuales se les realizaron el método de placas orientadas,

y así poder diferenciar el grupo y la especie del mineral arcilloso. Se obtuvieron además los datos de gravedad específica, espectroscopia de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido y Termogravimetría, para poder complementar los datos de difracción y poder definir aplicaciones industriales.

3.3.1. Tenor de humedad

Este proceso tiene como objetivo cuantificar la cantidad de agua (Humedad) de la muestra en estado natural (in situ). En este caso se determinó el valor global de humedad de los puntos principales de muestreo. Los análisis de humedad fueron realizados en el Laboratorio de Suelos de FICT, siguiendo las normativas ASTM D-2216.

3.3.2. Análisis Granulométricos

Para determinar la cantidad de grava, arena, limo y arcilla de la fracción total de la muestra se utilizó dos métodos, ambos en húmedo.

El primer método, para determinar la fracción de grava, arena y finos (Limo y arcilla), se realizó utilizando un tamizador vibratorio tridimensional Marca Retsch AS 200, por 30 minutos con 300 a 400 gr de muestra, pasando por un conjunto de tamices que dividían la muestra en grava $\geq 4\text{mm}$ (N°5), arena media ≥ 0.180

mm (N°80), arena fina ≥ 0.106 mm (N°140), arena muy fina ≥ 0.075 mm (N°200), el pasante es considerado los finos (Limos y arcillas); se secaron a 70°C durante 15 horas las fracciones retenidas y se pesaron (gr).

El segundo método, para determinar la fracción de limos y arcillas, y para ello se utilizó un Analizador de tamaño de partículas (Difractómetro láser) marca Horiba LA-300, en el cual se colocó un pasante de malla N°100 (0,150 mm), entre 75 a 95% de transmitancia e índice de refracción de 1,60 y con una velocidad de circulación de 10. Además, los resultados de la fracción fina se complementaron con los datos obtenidos del método de la pipeta.

3.3.3. Gravedad específica

Los análisis de gravedad específica se realizaron en el laboratorio de suelos según la norma ASTM D - 854, con el pasante del tamiz N.º 4.

3.3.4. Difracción de Rayos X (XRD)

Se utilizó un Difractómetro Phillips PANalytical X'Pert-Pro con radiación $K\alpha Cu$ (Ver Fig. 3.7), trabajando a 45 kV – 40 mA; con un tamaño de paso de 0,05 (2 θ), un tiempo por paso de 20 sg, con aberturas de 0.25 y 0.125 mm, máscara de 10mm, entre 2 a 70° (2 θ) para la fracción total y 2 a 30° (2 θ) para la fracción arcilla.



Fig. 3.7. Difractómetro de Rayos X marca Phillips PANalytical X'Pert-Pro (Arriba), Preparación de muestras (Abajo).

Fuente: Álava, J., 2017

En la fracción total, se trabajó con el método en polvo de la muestra en su estado natural, colocando la muestra en un porta-muestras de acero inoxidable con cavidad de 40 mm de diámetro y grosor de 2mm. Luego de la identificación preliminar de las asociaciones minerales del sector, se seleccionaron tres muestras representativas de las concesiones Bentonromi, Villingota y Bentovil, para proceder con los análisis de la fracción arcilla.

Previamente, a las muestras se les agregaron soluciones de Peróxido de hidrógeno vol. 30 y ácido clorhídrico 10% para la eliminación de componentes orgánicos y carbonatos que impiden una dispersión y separación granulométrica adecuada, perjudicando así la interpretación de datos.

Además, se analizó la muestra MJ1, perteneciente a la concesión minera VILLINGOTA, la cual es un compuesto obtenido de la

planta, y se aplicó el método que se detalla a continuación en el capítulo 4 “Separación y Purificación”, y se analizaron los difractogramas, comparando los resultados con los de una arcilla extranjera Cloisite Na+.

Los patrones de difracción se analizaron en el software X’Pert HighScore Plus.

3.3.4.1. Elaboración de placas orientadas

Luego de retirar la materia orgánica y carbonatos de la muestra, la fracción arcilla (después de aplicar el método de la pipeta) se colocó sobre una lámina de vidrio, se secaron las placas a temperatura ambiente (Permite que las capas de arcilla se orienten) y se analiza en el Difractómetro.

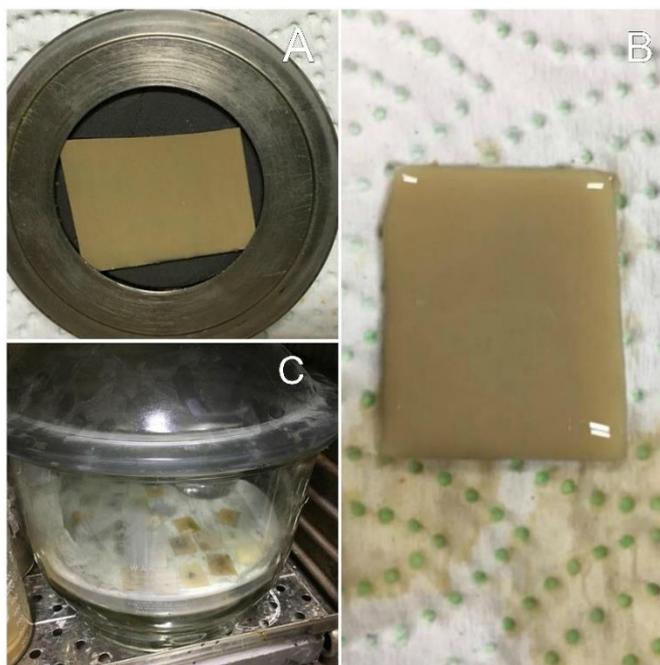


Fig. 3.8. Preparación de placas orientadas al A y B: natural y C: saturadas en glicol.

Fuente: Álava, J., 2017

Las placas orientadas fueron sometidas a tratamientos de solvatación de Glicol (Ver Fig. 3.8) y térmicos (400 °C), para ser analizados en XRD.

3.3.5. Espectrometría Infrarroja (FT-IR)

Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR (Ver Fig. 3.9), siendo los espectros registrados entre 400 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y con un número de 10 escaneos; por transmitancia. Las muestras fueron diluidas en Bromuro de potasio (KBr), obteniendo una pastilla mezclando 1 mg de muestra con 150 mg de KBr, se homogenizó y se sometió a una presión de

15 toneladas/ m^2 . Para la interpretación se usó el Software SpectraGryph-Spectroscopy.



Fig. 3.9. Espectrómetro marca Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR.

Fuente: Álava, J., 2017

3.3.6. Análisis Termo-gravimétrico(TGA)

Se utilizó un analizador termogravimétrico TA instruments Q600 SDT (Ver Fig. 3.10), en un medio de nitrógeno de alta pureza. Las curvas termogravimétricas fueron procesadas (DTGA), usando el software TA Universal Analysis 2000. Se colocó 10 mg de muestra aproximadamente en un crisol de alúmina, se elevó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 600°C, con una tasa de 10°C/min. Este análisis fue realizado en la fracción total.



Fig. 3.10. Analizador termogravimétrico marca TA instruments Q600 SDT.

Fuente: Álava, J., 2017

3.3.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes tridimensionales fueron obtenidas de la morfología de cada muestra en las fracciones total, se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect S50 (Ver Fig. 3.11), a 8.5 kV bajo vacío con una presión de 35 a 40 Pa en la cámara de la muestra. Se operó con un detector ETD trabajando una distancia de 5000X.



Fig. 3.11. Microscopio Electrónico de Barrido marca FEI Inspect S50.

Fuente: Álava, J., 2017

CAPÍTULO 4
TRATAMIENTO DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN
DE ARCILLAS

4.1. Tratamiento de Separación y Purificación

El contenido de esmectitas se puede mejorar removiendo los compuestos “Ganga” asociados al intemperismo o a la composición propia de la roca, tales como ácidos húmicos (Componentes orgánicos), óxidos de hierro, carbonatos, gravas, arenas, cuarzo, feldespatos, entre otros (Ammann, 2003; F Bergaya et al., 2006; Chipera & Bish, 2001; Thuc et al., 2010; Wang, Wang, Wu, Chen, & He, 2005).

El cuarzo y arcillas como la caolinita, pueden ser removidas por métodos granulométricos, si el tamaño de partícula de estas es mayor que el de las MMT ($\geq 2\mu\text{m}$), tales como: Tamizado, Separación magnética, separación gravimétrica (Velocidad de asentamiento de partículas – Ley de Stokes); previamente se puede hacer una reducción de tamaño de grano y separación a través de tratamientos de ultrasonido y centrifugación (Chipera & Bish, 2001; Jones, Babcock, & Knowlton, 2000; Ottner, Gier, Kuderna, & Schwaighofer, 2000; Pacuła, Bielańska, Gawel, Bahranowski, & Serwicka, 2006). Se deben realizar métodos selectivos de disolución para remover sales, carbonatos, sulfatos, componentes orgánicos, óxidos e hidróxidos metálicos (Fe, Si, Ti, Al, Mn). Así, para remover carbonatos se requiere diluir ácido hidrociorhídrico o acético con un control permanente del pH (3.5 a 4) o con una solución de acetato de sodio (pH=5) (Carrado, Decarreau, Petit, Bergaya, & Lagaly, 2006). Para remover la materia orgánica, se utiliza generalmente Peróxido de

hidrógeno, sin embargo, este método no es el más eficiente en muchos casos, comparado con tratamientos con hipoclorito de sodio o peroxodisulfato disódico (Menegatti A.P. Stille P., 1999; Mikutta, Kleber, Kaiser, & Jahn, 2005). Y por último, para remover óxidos de hierro, que son los más comunes en estas muestras (Morales et al., 2008), se suele utilizar un tratamiento de Hidrosulfito de sodio combinado con citrato de sodio (Abend & Lagaly, 2000; Lagaly & Ziesmer, 2003; Ottner et al., 2000; Penner & Lagaly, 2001).

El objetivo de esta sección es optimizar la extracción y purificación de montmorillonita, para obtener un material comparable al de grado comercial.

- *Materiales y métodos:*

a. Bentonitas puras.

Se seleccionó la muestra de la concesión minera Villingota, denominada MJ1.

b. Bentonita modificada.

Se removió materia orgánica con Peróxido de hidrógeno vol. 30, carbonatos con una solución de ácido clorhídrico al 10% y óxidos e hidróxidos de hierro por reacciones con ácido nítrico (HNO_3), y Oxalato de amonio ($(NH_4)_2C_2O_4$) con Hidrosulfito de sodio ($Na_2S_2O_4$);

4.1.1. Purificación Química

Las bentonitas se purificaron químicamente retirando los carbonatos y compuestos orgánicos, que suelen actuar como cementantes (Ammann, 2003; Carrado et al., 2006; Ottner et al., 2000). Se utilizó la metodología de estudios previos de investigadores en ESPOL (Cáceres, J., (2010).

4.1.1.1. Remover Materia Orgánica

Se colocó 50 gr de bentonita con 50 ml agua destilada y se adicionaron alícuotas de 10 ml de Peróxido de hidrógeno (Vol. 30), hasta observar que la reacción efervescente se detenga. La suspensión se agitó y luego se dejó reposar un día a 60°C, pasado este tiempo, se agregó 10 ml de Peróxido de Hidrógeno para verificar que ya no exista reacción (Ver Fig. 4.1-B). La fase sólida fue separada por centrifugación a 3000 rpm por 5 minutos. La bentonita recuperada fue lavada al menos tres veces con agua destilada y se secó a 60 °C.

4.1.1.2. Remover Carbonatos

Se colocó 50 gr de bentonita obtenida del proceso anterior con 60 ml de agua destilada. Se agregaron alícuotas de 10 ml de ácido clorhídrico al 10%. La mezcla se amortigua

a un pH=4.8 (pH real= 4.2) adicionando una solución de acetato de sodio 0.1 M en proporciones iguales. La suspensión se agitó y se dejó por una noche reposar a 60 °C hasta que los carbonatos fueron totalmente descompuestos, es decir, cuando las burbujas de dióxido de carbono dejaron de aparecer, se agrega 10 ml para verificar que la reacción no continúa. Se centrifugó la suspensión a 3000 rpm por 30 minutos para extraer la fase sólida y se realizaron lavados de la muestra con agua destilada al menos 3 veces, se secó a 60 °C y se guardó en desecador.

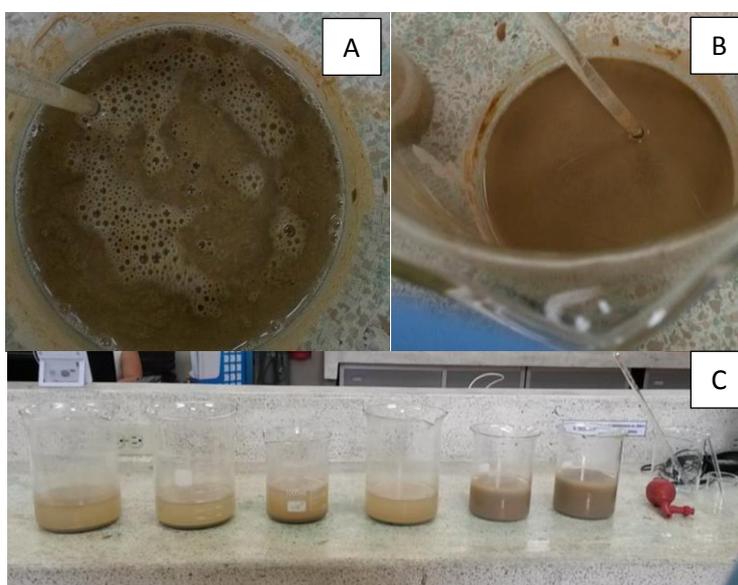


Fig. 4.1. A: Reacción de descomposición de materia orgánica con Peróxido de Hidrógeno, B: La reacción concluyó, C: Lavado de las arcillas.

Fuente: Álava, J., 2017

4.1.2. Purificación granulométrica de Bentonitas

Para separar las partículas puras de esmectitas (menor a $2\mu\text{m}$) de los minerales asociados (Cuarzo, feldespatos, sulfatos, etc), se realizó la obtención de la fracción de arcilla a través de sedimentación. Todas las muestras fueron previamente secadas a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y molidas.

Se colocó 20 gr de bentonita obtenida del proceso anterior, con una solución de 100 ml de agua con 10 ml de Hidróxido de sodio 1 N - (Na (OH)), el cual actúa como dispersante. La mezcla fue agitada y luego se mantuvo en reposo por una noche. Luego, se agitó por 30 minutos en un agitador mecánico y se tamizó en una malla ASTM # 270. El pasante se colocó en una probeta de 1L, se completó con agua destilada (Ver Fig. 4.2), y se agitó por 20 segundos; según la temperatura ambiente se calculó el tiempo de sedimentación (Ver Tabla. IV), la temperatura ambiente fue próxima a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo tanto, el tiempo de sedimentación necesario fue de 20 horas y 7 minutos.



Fig. 4.2. Muestras sedimentando en probetas según Ley de Stokes.

Fuente: Álava, J., 2017

La fracción superior de la dispersión (cerca de 800 ml) se recolectó, cada fracción recolectada fue lavada al menos dos veces con agua destilada para remover las trazas de dispersante, se centrifugó por 10 minutos a 3000 rpm, luego se secó en un horno a 60°C. El residuo corresponde a la fracción limo.

Tabla. IV. Tiempos de sedimentación de la fracción arcilla ($\leq 2\mu\text{m}$) para una profundidad de 5 cm según la temperatura ambiente

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO
21	3 h 54 min
22	3 h 48 min
23	3 h 43 min
24	3 h 38 min
25	3 h 33 min
26	3 h 28 min
27	3 h 24 min

Fuente: Modificada de EMBRAPA, 1997

4.1.3. Obtención de montmorillonita sódica

El intercambio catiónico depende de la estructura cristalina y de la composición química de la solución utilizada, en este caso se

utilizará el catión sodio de una solución de cloruro de sodio, la baja carga negativa de los minerales de arcilla permite que los cationes de Ca^{+2} puedan ser reemplazados por los cationes de Na^+ , los cuales son de menor tamaño y peso atómico, por lo tanto, la montmorillonita sódica tiene menor densidad que la montmorillonita cálcica. El proceso realizado fue el siguiente:

Se mezcló 40 gr de arcilla con 40 gr de una solución de NaCl 1 M durante una hora, se centrifugó por 5 minutos a 3000 rpm, se eliminó el sobrenadante y se repitió este proceso al menos 5 veces. Se lavó con agua destilada al menos 6 veces, para eliminar el exceso de sales. La muestra fue secada a 60°C y almacenada.

4.1.4. Remover óxidos (Hidr.) de hierro

Esta metodología es obtenida del trabajo de Thuc, (2010). Se utilizó en el método 1: Ácido nítrico (HNO_3) a 0.5M y en el método 2: 1.5 gr de Hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) + Oxalato de amonio a 0.25 M ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Cada reacción se realizó colocando 10 gr de bentonita, obtenida del proceso anterior, en el método 1 se colocó 500 ml de una solución de ácido nítrico 0.5M; en el método 2, se colocó 750 ml de agua destilada con 1.5 gr de Hidrosulfito de sodio y se deja por 30 minutos a 40°C ; luego se colocó 500 ml de una solución de oxalato de amonio 0.25 M, bajo agitación por un

periodo de 3 horas, y se repitió dos veces (McKeague & Day, 1966). La bentonita obtenida se centrifugó y se lavó dos veces con una solución de Cloruro de Sodio 1 M. Al final, las muestras se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de sales en disolución.

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Tenor de Humedad

Los resultados obtenidos en las muestras (exceptuando las muestras de las quebradas) son:

Tabla. V. Análisis de humedad

PERFIL	MUESTRA	HUMEDAD	VALOR PROMEDIO
0	Q1	-	-
	Q2	-	-
1	M1A	27,78	
	M1B	28,4	27,3
	M1C	25,71	
2	M2A	14,16	14,16
	M2B	-	-
3	M3A	-	-
4	MV1A	27,70	27,7
	MV1B	-	-
5	MV2A	28,90	28,9
	MV2B	3,18	3,18
	MV3A	28,80	
6	MV3B	28,63	28,66
	MV3C	28,72	
	MV3D	28,50	
	MV4A	32,80	32,8
7	MV4B	16,20	16,2
	BV1	15,30	15,3

Fuente: Álava, J., 2017

Se obtienen los resultados de humedad más elevados en las muestras más cercanas al lago (Ver Anexos).

5.2. Análisis Granulométricos

Para la fracción total de las muestras se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla. VI. Porcentajes de Grava, Arena, Limo y Arcilla, de la fracción total

Muestra	Grava (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
M1A	1,58	6,74	69,33	22,35
M1B	1,43	5,66	68,45	24,46
M1C	1,66	4,77	50,55	43,02
M2A	2,11	8,35	53,55	35,99
MV1A	1,65	4,33	70,25	23,77
MV1B	1,57	5,01	71,1	22,32
MV2A	1,88	3,55	57,35	37,22
MV3A	1,3	4,59	61,66	32,45
MV3B	1,47	3,68	60,22	34,63
MV3C	1,96	3,76	62,13	32,15
MV3D	1,15	3,25	60,35	35,25
MV4A	1,37	4,15	57,66	36,82
MV4B	1,24	4,29	57,88	36,59
BV1	1,08	7,3	53,29	38,33

Fuente: Álava, J., 2017

Se obtuvo la Fig. 5.1 que nos permite observar que en todas las muestras existe mayor cantidad de finos (Limos y arcillas), principalmente en las muestras del pertenecientes a la concesión minera VILLINGOTA.

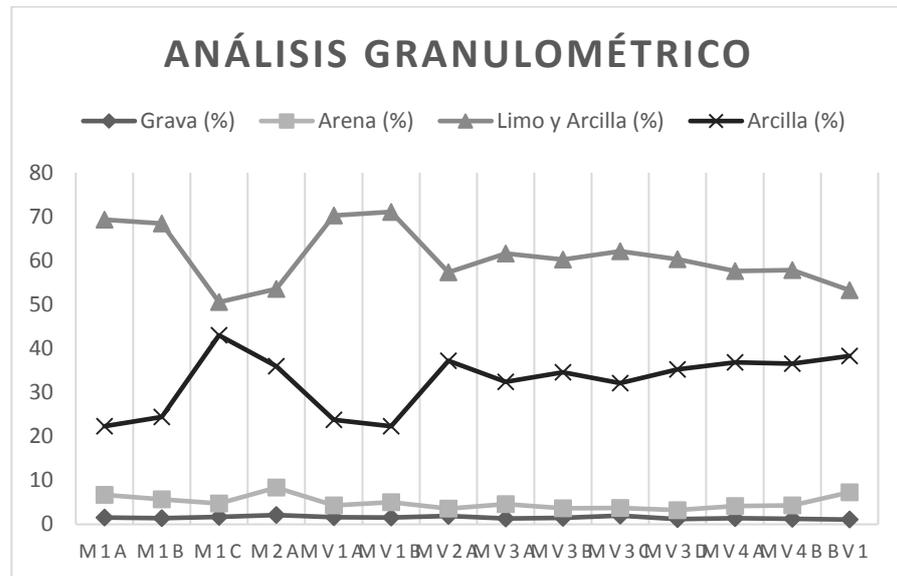


Fig. 5.1. Gráfica de resultados granulométricos por método de tamizado y pipeta.

Fuente: Álava, J., 2017

5.3. Gravedad específica

Los resultados obtenidos para gravedad específica fueron los siguientes:

Tabla. VII. Gravedad específica de la fracción total.

PERFIL	MUESTRA	GE
	M1A	
1	M1B	2,71
	M1C	
2	M2A	2,8
	M2B	
3	M3A	-
4	MV1A	2,78
	MV1B	
5	MV2A	2,73
	MV2B	-
	MV3A	
6	MV3B	2,63
	MV3C	
	MV3D	
7	MV4A	2,66

MV4B	
BV1	2,68
<hr/>	
Fuente: Álava, J., 2017	

Todas las muestras presentan valores aproximados de gravedad específica.

5.4. Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X permitió reconocer los minerales contenidos en las muestras, tanto en la fracción total como en la fracción arcilla (Placas orientadas). En la fracción arcilla se analizó el comportamiento de la muestra al agregarle glicol y calentarla a 400 °C, permitiendo conocer así la especie del mineral de arcilla predominante en cada perfil. Después de esta etapa se seleccionó una muestra para realizarle el tratamiento de separación y purificación.

La mayoría de las muestras (Ver Tabla. VIII y Anexo C) presentaron una composición variada, donde se evidenciaron minerales de tipo Esmectita (S), Illita (I), Cuarzo (Q), Yeso (G), Feldespatos (F), con la excepción de las muestras MV3B y MV3D, que en su composición tenían además óxidos de Manganeso (MnO), y las muestras de roca M2B y M3A (perteneían a concreciones calcáreas), las cuales estaban compuestas por Dolomita (D).

Tabla. VIII. Composición mineralógica de la fracción total de las muestras.

PERFIL	MUESTRA	COMPOSICIÓN MINERALÓGICA						
		(S)	(I)	(Q)	(F)	(G)	(MnO)	(D)
1	M1A	✓	✓	✓	✓	✓		
	M1B	✓	✓	✓	✓	✓		
	M1C	✓	✓	✓	✓	✓		
2	M2A	✓	✓	✓	✓	✓		
	M2B			✓				✓
3	M3A			✓				✓
4	MV1A	✓	✓	✓	✓	✓		
5	MV2A	✓	✓	✓	✓			
6	MV3A	✓	✓	✓	✓	✓		
	MV3B	✓	✓	✓	✓		✓	
	MV3C	✓	✓	✓	✓	✓		
	MV3D	✓	✓	✓	✓			
7	MV4A	✓	✓	✓	✓	✓		
	MV4B	✓	✓	✓	✓	✓		
8	BV1	✓	✓	✓	✓	✓		

Fuente: Álava, J., 2017

Se realizó además un análisis cuantitativo (Ver Tabla. IX) de tres muestras, representando cada concesión para tener una referencia de qué cantidad de minerales hay en cada sector.

Tabla. IX. Contenido porcentual de (Q): Cuarzo, (G): Yeso, (F): Feldespatos, (S): Esmeclita, (I): Illita y Amorfos, en las muestras M2A, MV1A y MV4A

MUESTRA	Q	G	F	S	I	Amorfos
M2A	8	3,3	6,8	26,5	11,6	33,8
MV1A	10,6	12,1	11,8	26	0,2	29,4
MV4A	8,1	13	9,5	15,3	22	22,1

Fuente: Álava, J., 2017

Se obtienen valores porcentuales similares del contenido de esmeclita en las muestras, un bajo contenido de illita, excepto en la muestra MV4A, la

cual presenta un porcentaje alto de illita producto la alteración de la roca en esta zona de muestreo. Los valores de cuarzo, yeso y feldespatos son aproximados en ambos sectores, siendo menor en las muestras pertenecientes a la concesión minera BENTONROMI.

La segunda etapa corresponde al análisis de placas orientadas de la fracción arcilla, para lo cual se escogieron 4 muestras pertenecientes al perfil 1, 5, 7 y 8.

La Fig. 5.2, Fig. 5.3 y Fig. 5.4, representan los picos de difracción de la muestra M1C, MV2A y MJ1, respectivamente, al ser analizadas a través del método de placas orientadas, muestran un pico $d \sim 15,4-15 \text{ \AA}$ al natural, $\sim 16,6 - 16.7 \text{ \AA}$ al ser glicolada y colapsan a $\sim 11-10 \text{ \AA}$ al ser calentada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Basado en el desplazamiento del pico al ser saturado con glicol, las arcillas presentes no son vermiculitas ($d= 7,14 \text{ \AA}$), tampoco pertenece al grupo del caolín, o dickita, ya que estos no presentan un desplazamiento de la difracción al ser saturadas con glicol (Ni al calentarse a $400 \text{ }^\circ\text{C}$), este comportamiento pertenece a las esmectitas (Mc Ewan, 1994). Al ser calentado colapsa a un espaciado de $\sim 10 \text{ \AA}$, esto es típico de las esmectitas dioctaédricas tipo Montmorillonita, nontronita y saponita. Las especies Palygorskite y sepiolite se descartan ya que colapsan al ser calentados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta muestra puede presentar trazas de otra arcilla intercalada, debido a que la difracción al ser glicolada no se desplaza como debería. Por lo que esta muestra es

una montmorillonita Cálcica $d \approx 15$ Å (Sódica ≈ 12 Å), con intercalaciones de illita (d (Å) en $2\theta = 18$, tiene una intensidad de 4.5 Å y se mantiene sin perturbaciones al ser glicolada y calentada a 400 °C).

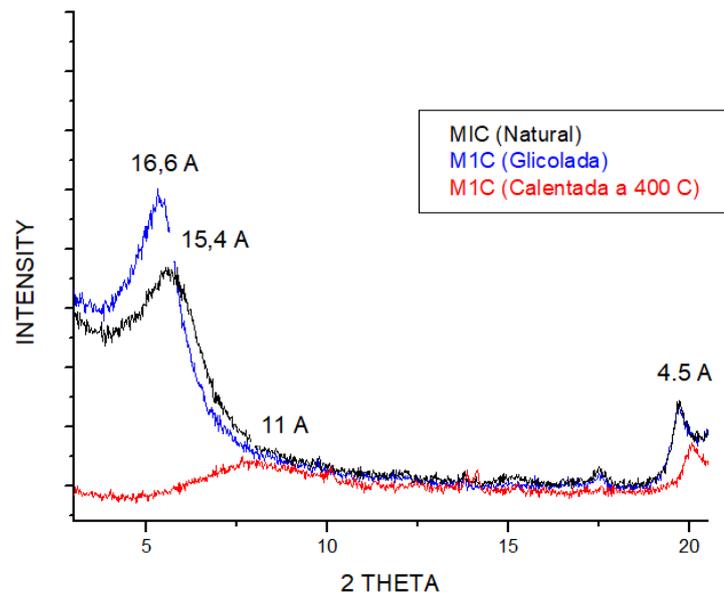


Fig. 5.2. Difractograma de láminas orientadas de la muestra M1C, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.

Fuente: Álava, J., 2017

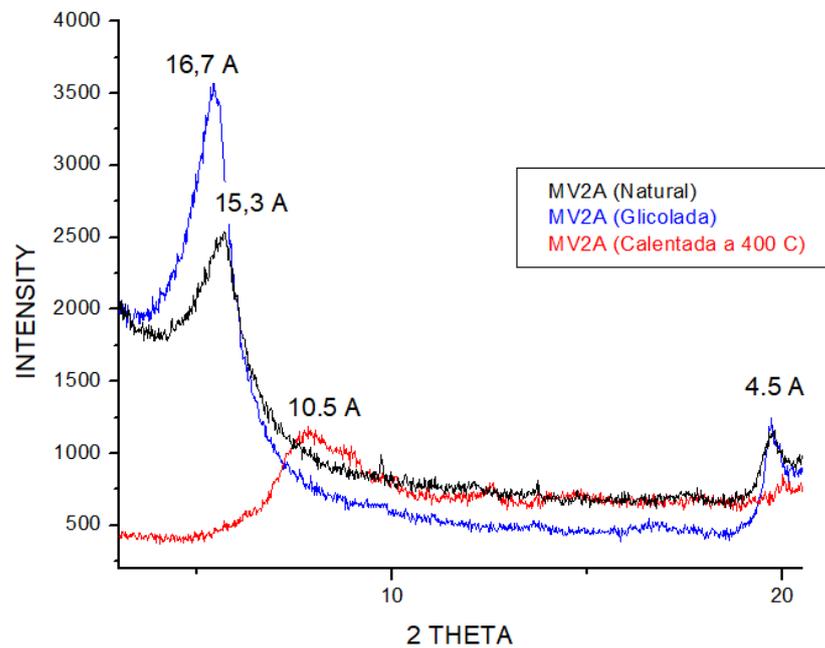


Fig. 5.3. Difractograma de láminas orientadas de la muestra MV2A, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.
Fuente: Álava, J., 2017

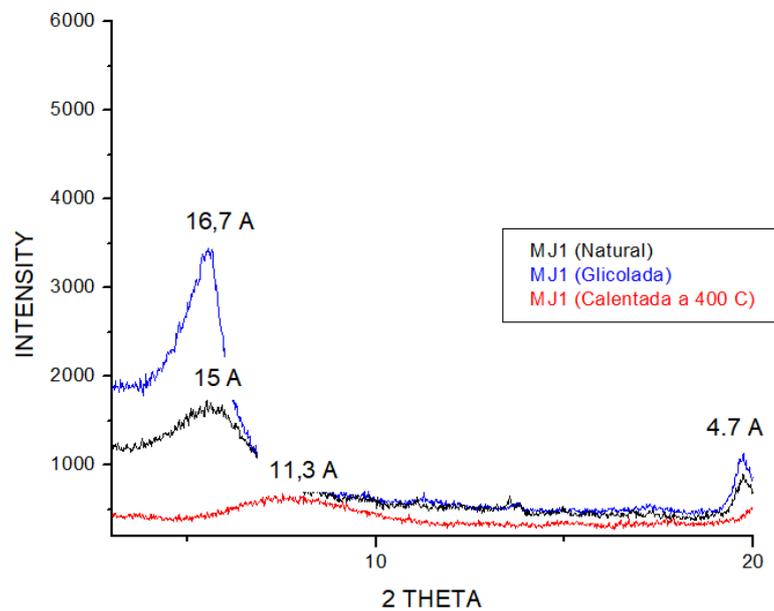


Fig. 5.4. Difractograma de láminas orientadas de la muestra MJ1, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.
Fuente: Álava, J., 2017

La Fig. 5.5, representa los picos de difracción de la muestra BV1 al ser analizado a través del método de placas orientadas, mostrando un pico de 14,5 Å al natural y de 15,9 Å al ser glicolada, lo que es típico de la serie Clorita/Caolin – Esmectita, y colapsa a 11,3 Å al ser calentada a 400 °C, además,) en $2\theta = 18$, tiene una intensidad de 4.6 Å al natural y al ser glicolada, lo que sugiere la presencia de illita intercalada.

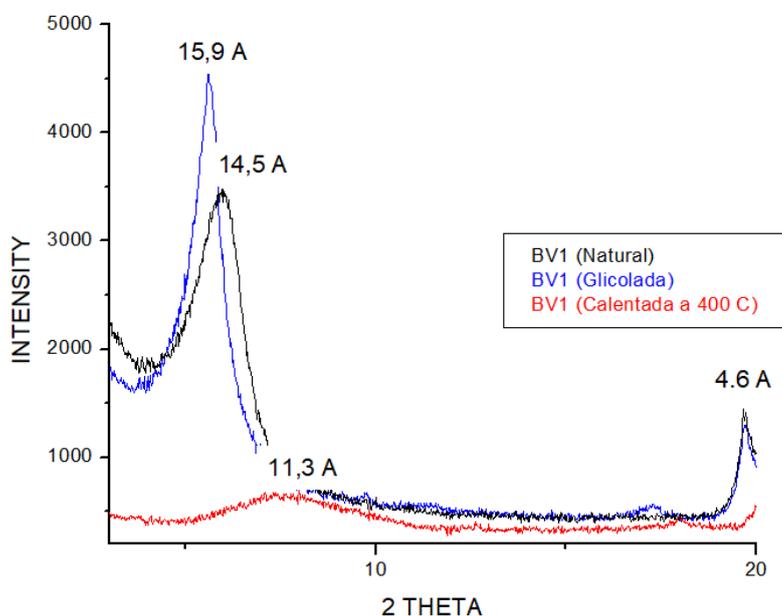


Fig. 5.5. Difractograma de láminas orientadas de la muestra BV1, al natural, glicolada y calentada a 400 °C.
Fuente: Álava, J., 2017

Por lo que se observa, las 4 muestras escogidas, representando cada estación muestreada, presentan características similares, esto se complementará con los resultados obtenidos de los análisis de espectroscopía.

La Fig. 5.6, muestra los resultados obtenidos de las muestras después del tratamiento de eliminación de materia orgánica, carbonatos e intercambio catiónico a sódica, se observa una disminución de minerales asociados como yeso, cuarzo y feldespatos.

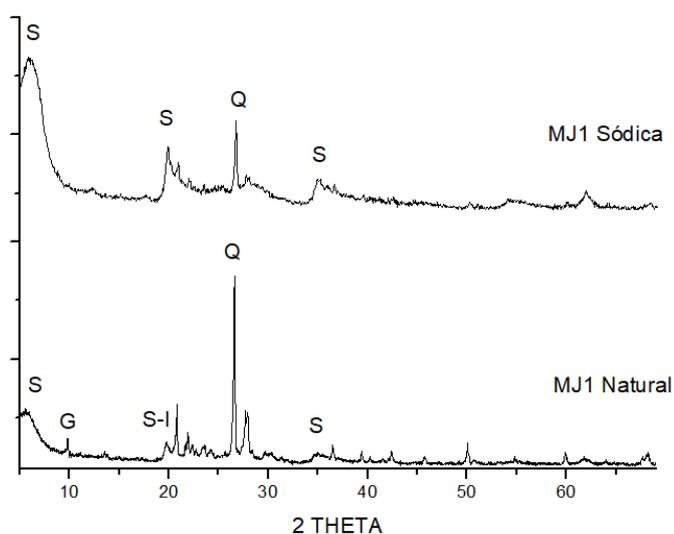


Fig. 5.6. Difractograma de la muestra MJ1 antes del tratamiento (abajo) y después del tratamiento (arriba).

Fuente: Álava, J., 2017

Tabla. X. Contenido porcentual de la muestra MJ1 Cálctica (Antes del tratamiento) y Sódica (Después de ser tratada)

MUESTRA	Cuarzo	Yeso	Feldespatos	SMT	Illita	Amorfos
Natural - Cálctica	16,4	0	15,8	38	3,1	16,7
Tratada - sódica	6,7	0	11,8	53,7	0	17,8

Fuente: Álava, J., 2017

Como se observa en la Tabla. X, la muestra tratada ha disminuido un ~60 % en cuarzo, un ~25,3% en el contenido de feldespatos, un 100% en el

contenido de illita, y su concentración de esmectita ha incrementado en un 41.31%.

La Fig. 5.7, permite observar la similitud entre la arcilla tratada (Antes de eliminar óxidos de hierro) y una arcilla sódica extranjera de la empresa South Clay Minerals.

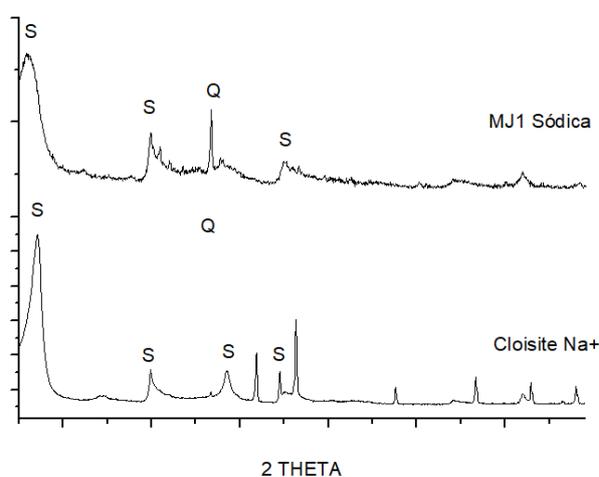


Fig. 5.7. Diffractograma de la muestra MJ1 después del tratamiento a sódica (arriba), Cloisite Na+ (Abajo).

Fuente: Álava, J., 2017

La muestra MJ1 fue tratada también según la metodología de Thuc, 2010 (Ver Fig. 5.8), en donde primero se realiza la separación de impurezas a través de métodos gravimétricos (Dispersión), y luego la purificación por reacciones químicas (eliminando materia orgánica, carbonatos y óxidos de hierro), obteniéndose una ineficiente recuperación de la fracción arcilla.

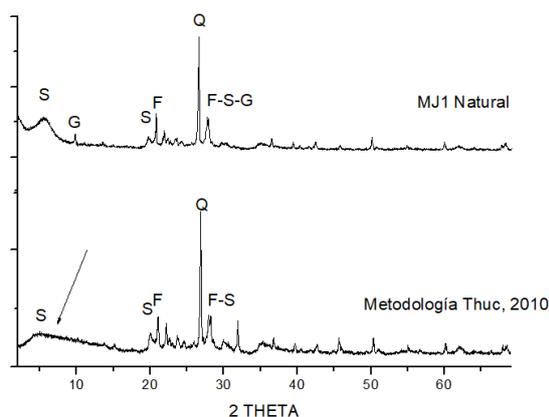


Fig. 5.8. Difractogramas de la muestra MJ1 natural (Arriba) y MJ1 tratada según la metodología de Thuc ,2010.

Fuente: Álava, J., 2017

5.5. Espectrometría Infrarroja (FT-IR)

Los resultados obtenidos de 13 muestras nos permiten identificar las bandas características de las vibraciones relativas de los enlaces O-H, las bandas de vibración para los enlaces de estiramiento y deformación del agua de hidratación está en $\sim 1636\text{ cm}^{-1}$; la montmorillonita puede ser identificada en las bandas ~ 3621 a $\sim 3442\text{ cm}^{-1}$ y en ~ 913 y $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ asociado a la vibración de estiramiento y deformación de los O-H, respectivamente. Para la serie beidelita – nontronita, la región de 100 a 700 cm^{-1} las bandas características están en 818 y 770 cm^{-1} , además, las bandas de estiramiento se encuentran en 3632 a 3660 cm^{-1} para la beidelita; y entre 3556 a 3581 cm^{-1} para la nontronita, se observa en todas las muestras que estas bandas están ausentes. Las bandas en 790 , 1010 , 1075 , 1108 , 3620 y 3697 cm^{-1} son típicas a la caolinita. Las bandas en 700 , 920 , 1115 , 3625 son características de la illita. Las bandas en

798, 779 y 695cm^{-1} son características del cuarzo. Las bandas representativas de materia orgánica se observan entre 2855 a 2932cm^{-1} , no se encuentran presentes estas bandas en los resultados. Y las bandas de 770, 532, 470, 428, 360, 380 cm^{-1} indican la presencia de feldespatos (Kotoky, Bezbaruah, Baruah, Borah, & Sarma, 2006; Morales et al., 2008).

Tabla. XI. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a las muestras M1A, M1B y M1C – Estación 3 – Sección A, en cm^{-1} .

Bandas de la muestra M1A	Bandas de la muestra M1B	Bandas de la muestra M1C	Identificación mineralógica Madejová, J., Komadel, P. (2001); Morales, A. (2008)
3700	-	3700	Trazas de caolinita
3625	3626	3625	Mont. + Illita / Mont. + illita+ caolinita
3424	3425	3436	Agua Absorbida en las intercapas - Vibración de estiramiento de los O-H
1882	1882	1882	
1635	1635	1633	Trazas de caolinita + Illita
1112	1123	1111	Mont. + Trazas de Illita
1084	1091	1080	Mont. + Trazas de Illita + Trazas de caolinita (Al_2OH)
918,2	921	919	Illita (AlMgOH)
842	843	842	Cuarzo
800	800	797	Cuarzo + Mont. + Illita
694	697	696	Mont. + Illita (Si-O-I octahedral Al)
532	537	523	vibraciones de enlace Si-O-Si
512- 475	514-475	475	

Fuente: Álava, J., 2017

Tabla. XII. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a la muestra MV1A, Estación 4 – Sección C, en cm^{-1} .

Bandas de la muestra MV1A	Bandas de la muestra MV2A	Identificación mineralógica Madejová, J., Komadel, P. (2001); Morales, A. (2008)
3701	3699	Trazas de caolinita
3625	3625	Mont. + Illita
3424	3430	Agua Absorbida en las intercapas - Vibración de estiramiento de los O-H
1882	1882	
1635	1636	
1112	1120	Trazas de caolinita + Illita
1039	1039	Mont. + Trazos de Illita
921	917	Mont. + Trazos de Illita (Al_2OH)
838	-	Illita (AlMgOH)
798	797	Cuarzo
690	694	Cuarzo + Mont. + Illita
529	532	Mont. + Illita (Si-O-I octahedral Al)
478	478	vibraciones de enlace Si-O-Si

Fuente: Álava, J., 2017

Tabla. XIII. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a las muestras MV3A, MV3B, MV3C, MV3D – Estación 4 – Sección E, en cm^{-1} .

Bandas de la muestra MV3A	Bandas de la muestra MV3B	Bandas de la muestra MV3C	Bandas de la muestra MV3D	Identificación mineralógica Madejová, J., Komadel, P. (2001); Morales, A. (2008)
3698	-	3699	-	Trazas de Caolinita
3625	3632	3626	3627	Mont. + Illita
3424	3425	3425	3415	Agua Absorbida en las intercapas - Vibración de estiramiento de los O-H
1645	1641	1635	1627	
1111	1123	1120	1129	Trazas Caolinita + Illita
1036	1052	1048	1041	Mont. + Trazas de Illita
916	919	922	920	Mont. + Trazas de Illita (Al_2OH)

797	797	797	797	Cuarzo
696	628	697-635	668-625	Cuarzo + Mont. + Illita + Trazas Caolinita
532	524	526	532	Mont. + Illita (Si-O-I octahedral Al)
468	482	467	484	Vibraciones de enlace Si-O-Si

Fuente: Álava, J., 2017

Tabla. XIV. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a las muestras MV4A, MV4B Estación 4 – Sección F, en cm^{-1} .

Bandas de la muestra MV4A	Bandas de la muestra MV4B	Identificación mineralógica Madejová, J., Komadel, P. (2001);
3700	3698	Trazas de Caolinita
3627	3623	Mont. + Illita
3425	3415	Agua Absorbida en las intercapas -
1637	1626	Vibración de estiramiento de los O-H
1116	1115	Trazas Caolinita + Illita
1028	1039	Mont. + Trazos de Illita
919	921	Mont. + Trazas de Illita (Al_2OH)
838	834	Illita (AlMgOH)
797	798	Cuarzo
779	778	Cuarzo
696-625	696-669	Cuarzo + Mont. + Illita + Trazas Caolinita
530	529	Mont. + Illita (Si-O-I octahedral Al)
482	486-471	Vibraciones de enlace Si-O-Si

Fuente: Álava, J., 2017

Tabla. XV. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a la muestra MB1, en cm^{-1} .

Bandas de la muestra MB1	Identificación mineralógica Madejová, J., Komadel, P. (2001);
3699	Trazas de Caolinita
3627	Mont. + Illita / Mont.+illita+caolinita
3422	

1633	Agua Absorbida en las intercapas - Vibración de estiramiento de los O-H
1385	Trazas Caolinita + Illita
1116	Trazas de Caolinita + Illita
922	Mont. + Trazos de Illita/ Mont.+caolinita (Al ₂ OH)
797	Cuarzo
695	Cuarzo + Mont. + Illita + Trazas Caolinita
523	Mont. + Illita (Si-O-I octahedral Al)
470	Vibraciones de enlace Si-O-Si

Fuente: Álava, J., 2017

Tabla. XVI. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo e identificación, correspondiente a la muestra MJ1, en cm⁻¹.

Bandas de la muestra MJ1	Identificación mineralógica Madejová, J., Komadel, P. (2001); Morales, A. (2008)
3619	Mont. + Illita
3457	Agua Absorbida en las intercapas - Vibración de estiramiento de los O-H
1758	
1638	
1120	Illita
1032	Mont. + Trazos de Illita
906	Mont. + Trazos de Illita (Al ₂ OH)
790	Cuarzo
692	Cuarzo + Mont. + Illita
526	Mont. + Illita (Si-O-I octahedral Al)
478	vibraciones de enlace Si-O-Si

Fuente: Álava, J., 2017

5.6. Análisis Termo-gravimétrico(TGA)

En 4 muestras naturales fueron realizados análisis térmicos diferenciales (ATD) y gravimétricos (ATG), en el cual la Fig. 5.9, muestra la curva ATD, donde se observa un primer pico endotérmico en ~54 °C y ~91,5 °C el cual corresponde a la pérdida de agua superficial absorbida en las

interfolias y en su superficie externa. El siguiente pico representativo corresponde a la pérdida de agua de las hidroxilas (deshidroxilación), es decir, el inicio de la destrucción de su estructura cristalina, el cual se encuentra en ~ 461 °C (entre ~ 8 a 13% de pérdida de masa) y de la variedad de montmorillonita cálcica, en el cual, algunos casos este pico se ve afectado por el incremento del contenido de óxidos de hierro (Entre 4 a 7%)(Seidov & Alizade, 1966). Y el segundo pico endotérmico es más pequeño que el primero y está en el rango de 590 a 680 °C para la montmorillonita y entre 550 a 575 °C para la illita.(Morales-Carrera et al., 2004; Seidov & Alizade, 1966).

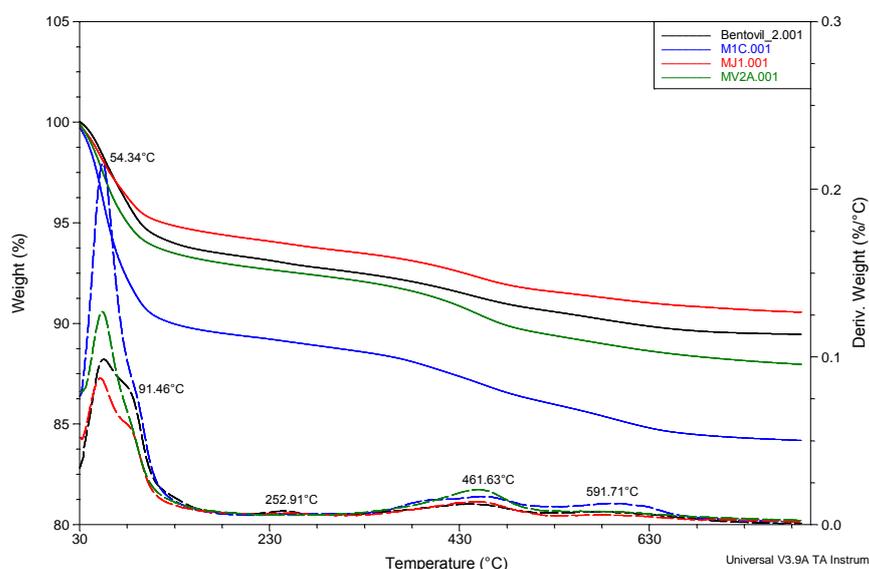


Fig. 5.9. Curvas de análisis térmico gravimétrico (ATG) en la parte superior y análisis térmico diferencial (ATD) en la parte inferior, de las muestras naturales BV1, M1C, MJ1, MV2A.

Fuente: Álava, J., 2017

La Fig. 5.9, describe el comportamiento de la muestra MJ1 luego del tratamiento para convertirla en sódica, en el cual los picos entre 60 a 120

° C y 255°C representan la pérdida de agua interlaminar. Los picos en ~463, ~609, representan los picos endotérmicos de deshidroxilación, en el cual todos estos son característicos de la serie montmorillonita, los cuales comparados con los picos de deshidroxilación antes del tratamiento, existe una mayor pérdida de masa, producto de la obtención de mayor fracción arcilla que se descompone a esta temperatura (Morales et al., 2008; Seidov & Alizade, 1966).

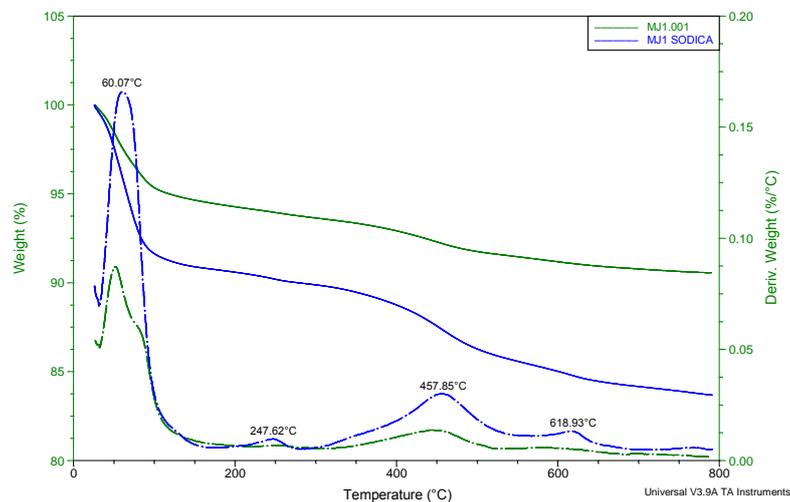


Fig.5.10. Curvas de análisis térmico gravimétrico (ATG) en la parte superior y análisis térmico diferencial (ATD) en la parte inferior, de la muestra MJ1 – sódica.

Fuente: Álava, J., 2017

5.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este análisis se realizó a la fracción total de 3 muestras representativas del sector, distribuidas uniformemente en el área de estudio, además se realizó análisis elemental de la muestra MJ1 antes y después de los tratamientos de separación y purificación.

Las Fig.5.11, Fig. 5.12 y Fig. 5.13 , pertenecen a la fracción total de las muestra M1C, MV2A y BV1, respectivamente, en las cuales se observa la aglomeración de cristales compactos de esmectita. Esta aglomeración podría significar la causa de los valores altos en los porcentajes de la fracción de limos en los análisis granulométricos.

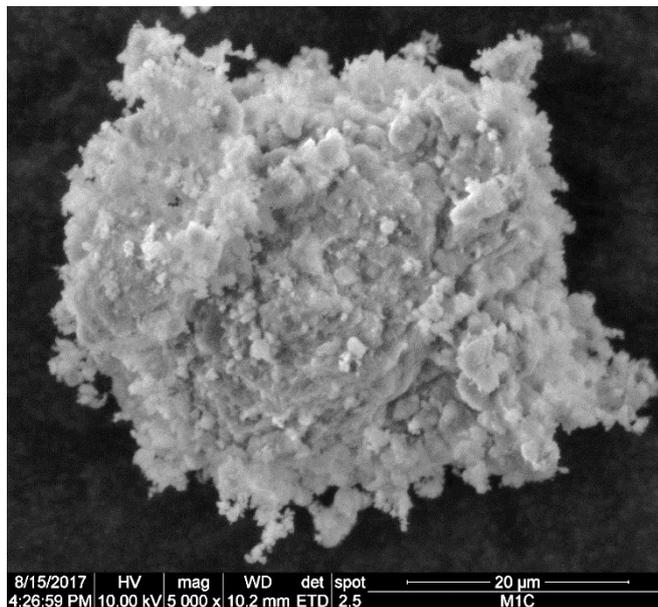


Fig.5.11. Micrografía de la muestra M1C (Fracción total), mostrando los cristales laminares de esmectita.

Fuente: Álava, J., 2017

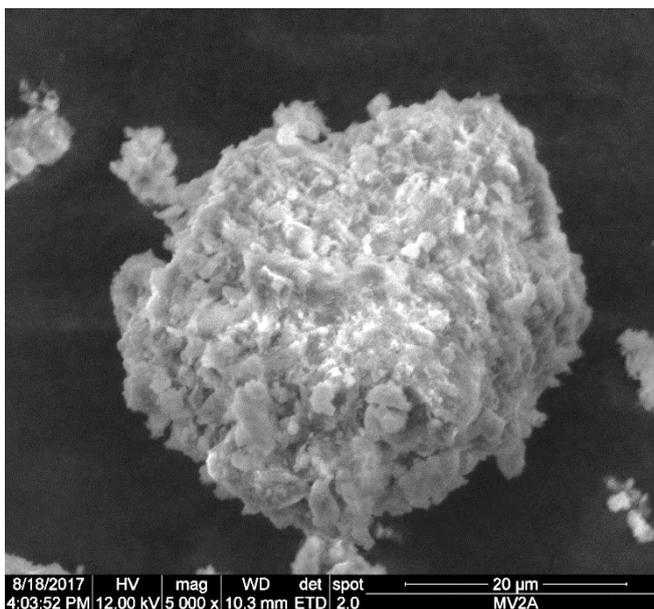


Fig. 5.12. Micrografía de la muestra MV2A (Fracción total), mostrando los cristales laminares de esmectita.

Fuente: Álava, J., 2017

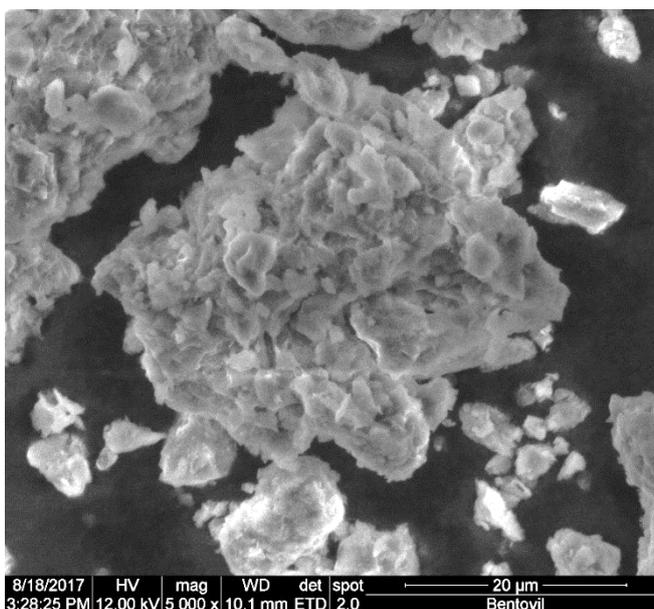


Fig. 5.13. Micrografía de la muestra BV1 (Fracción total), mostrando los cristales laminares de esmectita.

Fuente: Álava, J., 2017

5.8. Resultados de EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) de la separación y purificación de arcilla

En la Tabla. XVII se muestran los valores en porcentaje de los elementos de la muestra MJ1 antes del tratamiento de separación y purificación, y se observan porcentajes altos de Ca (Montmorillonita cálcica) y de Fe. Se observan los valores elementales luego del tratamiento con el método 1 (Ácido nítrico), y los valores luego del tratamiento con el método 2 (Ditionito de sodio+Oxalato de Amonio). Observando que el método 2 permite disminuir una mayor cantidad de Si y Fe, que son los principales elementos que forman parte de las impurezas relacionados a la muestra natural

Tabla. XVII. Resultados de los porcentajes elementales, obtenidos a través de EDAX, de la muestra MJ1 antes y después de ser tratada.

%	MUESTRA MJ1 (Natural)	MJ1-MÉTODO 1	MJ1-MÉTODO 2
C	1.15	4,73	17,64
O	31.98	41,03	40,41
F	0.95	-	-
Na	1.34	1,99	2,86
Mg	1.18	0,92	0,9
Al	12.77	10,5	8,62
Si	36.63	32,16	23,74
S	0.20	-	-
K	3.01	2,05	1,14
Ca	2.70	-	0,9
Fe	8.08	6,63	3,78 o menos

Fuente: Álava, J., 2017

CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

Los análisis de Difracción de Rayos X nos permitieron definir las asociaciones mineralógicas que existen en las muestras del sector, encontrándose que los principales minerales son Cuarzo, Feldespato, Arcillas, y Yeso.

Los minerales de arcilla pudieron ser identificados dentro de la familia de las esmectitas, a través del análisis de placas orientadas, en el cual todas las muestras presentan comportamientos similares, dentro de este análisis se observó que existen minerales intercalados, por lo que junto con los análisis de infrarrojo y termogravimétricos se pudo definir a los minerales de arcilla dentro de la categoría de montmorillonitas cálcicas, con intercalaciones de illita y menormente clorita-caolín. Estos resultados coinciden con el estudio realizado por Morales, A. (2008), en el sector de Dos Bocas a Zacachum, donde identificó minerales de arcilla tipo montmorillonita ferruginosa, con presencia de caolinita y trazas de illita; además, de encontrar calcita en sus muestras.

El área de estudio presenta características moderadamente homogéneas, sin embargo, presenta una mayor concentración de Yeso, Cuarzo, óxidos de Hierro y Óxidos de Manganeso en el sector SO en el

área de la concesión minera Villingota. Así también, las muestras con mayor porcentaje de finos fueron las muestras de este sector, con 1.37% de grava, 4.06% de arena, 62.06% limos y 32.35% de arcilla.

Por tales motivos, la muestra escogida para la purificación y separación pertenece a la Concesión Villingota, donde el mejor método para eliminar las impurezas es realizar previamente la eliminación de los agentes cementantes, de esta forma se pudo recuperar la mayor cantidad de fracción arcilla. El método de Thuc (2010), para la purificación y separación de arcillas, en el cual previamente realiza la separación gravimétrica y luego la purificación química resultó ineficiente en la recuperación de la fracción arcilla, debido a que los agentes cementantes no permiten una buena dispersión de la muestra.

La cantidad de montmorillonita sódica que se obtuvo a través de los procesos de purificación es comparable al de las arcillas sódicas extranjeras, sin embargo, para verificar su calidad se debe obtener una mejora en la CEC. Para las montmorillonitas (Esmectitas) este valor varía entre 80 a 150 meq/100 g, esto va a depender de la cantidad de cationes y de la carga de la arcilla (0,2 a 0,6). Además, debido a la presencia de otros minerales este valor va a disminuir, ya que la CEC para la illita,

caolinita y clorita son menores (10 - 40 meq/100), no obstante, los resultados obtenidos en XRD y EDAX indican que tienen afinidad para poder elaborar nanocompuestos (Organoarcillas)

En la purificación química según la metodología de Thuc (2010), el método 2 (con Hidrosulfito de sodio y oxalato de amonio) para la eliminación de óxidos de hierro, no solo reduce de mejor manera el hierro (La muestra presentó una coloración más clara), si no que aumenta la cantidad de sodio, la muestra MJ1 con el método 1 disminuye un 17,95% de Fe, 100% Ca, 12,20% de Si, y aumenta un 48,51 % aumenta la proporción de Na, en cuanto a la muestra MJ1 con el método 2 disminuye un 53,21% de Fe, un 66,67% en Ca, un 35,18% en Si, y se duplica la cantidad de Na dando indicios de que se puede mejorar la CEC, y al ser mayormente sódica y disminuir las impurezas como el hierro permite una mayor intercalación de iones orgánicos (Más organofílica). Sin embargo, la cantidad de reactivos a agregar debe ser estrictamente controlada ya que diferencias en el pH (muy básico o muy ácido), pueden alterar la estructura mineral de la arcilla (amorfizar).

6.2. Recomendaciones

- Obtener la Capacidad de Intercambio catiónico de las muestras antes y después del tratamiento de purificación y separación.
- Realizar la eliminación de carbonatos y materia orgánica antes del proceso de separación de la fracción arcilla, ya que estos actúan como cementantes.
- Realizar varios lavados con agua destilada de las muestras, ya que las trazas de sales en solución afectan altamente los resultados de los análisis.
- En caso de tener óxidos de hierro mineral (Goetita, hematita) el procedimiento para extracción de óxidos de hierro debe ser con mayor concentración de hidrosulfito de sodio, procurando utilizar una solución amortiguadora, para no alterar el pH y provocar daños en la estructura de la arcilla.

ANEXOS

ANEXO A:

DESCRIPCIÓN ESTACIONES

Estación 1 y 2

Datos Generales

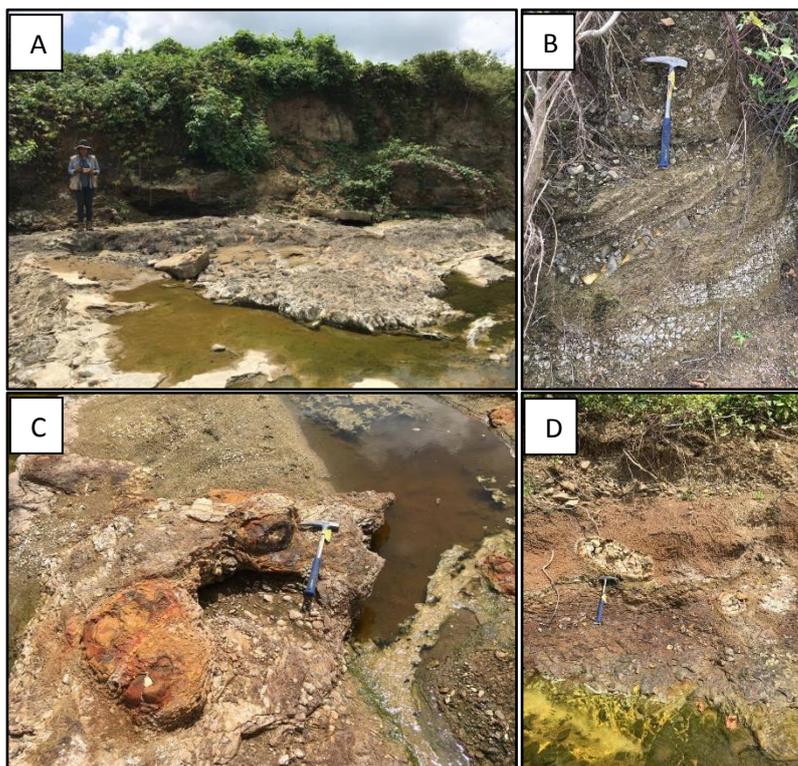
Ubicación Geográfica: Quebradas cercano a Buenos Aires, Santa Elena

Localización en el Sistema WGS 84: 555074-9739982/ 549773-9741628

Unidad Litoestratigráfica: Formación Dos Bocas (Mioceno)

Descripción litológica:

Se observan depósitos aluviales acompañados de arcillolitas fracturadas y rellenas con material calcáreo (Ver Anexo A.1-A y B), tanto en las paredes como en el piso del cauce del río. También se observaron concreciones calcáreas (Con contenido en hierro, Ver Anexo A.1-C y D) de 30cm a 1 metro, rodeado de sedimentos finos a medios.



Anexo A. 1. Depósitos aluviales y arcillolitas en los afloramientos de los bordes del cauce, y en el piso Arcillolitas fracturadas y rellenas con material calcáreo. B. Depósitos aluviales – estratificación cruzada. C y D. Concreciones calcáreas y con presencia de óxidos de hierro. Se obtuvieron las muestras Q1 y Q2.

Fuente: Álava, J., 2017

Estación 3

Datos Generales

Ubicación Geográfica: Cerca a Buenos Aires (Concesión Bentonromi), Santa Elena

Localización en el Sistema WGS 84: 554418 – 9740484

Unidad Litoestratigráfica: Formación Dos Bocas (Mioceno)

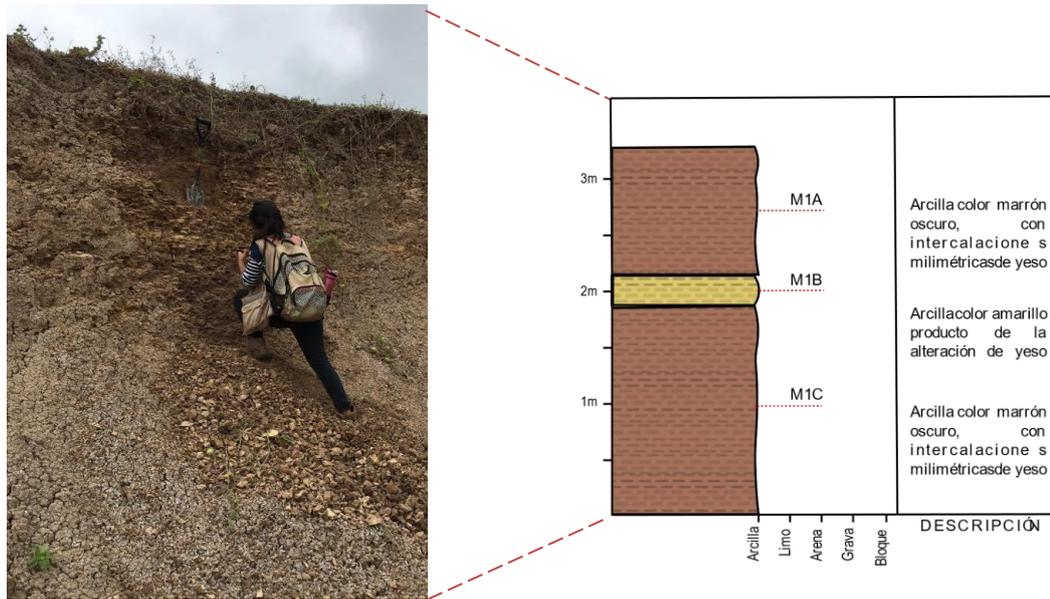
Descripción litológica:

Se observa un afloramiento de 3,30 m de potencia (Ver Anexo A.2), conformado por arcillolitas color marrón oscuro con interestratificación de yeso, junto con una capa de 27 cm de arcillolita alterada color amarillo con presencia de yeso y azufre sedimentario.



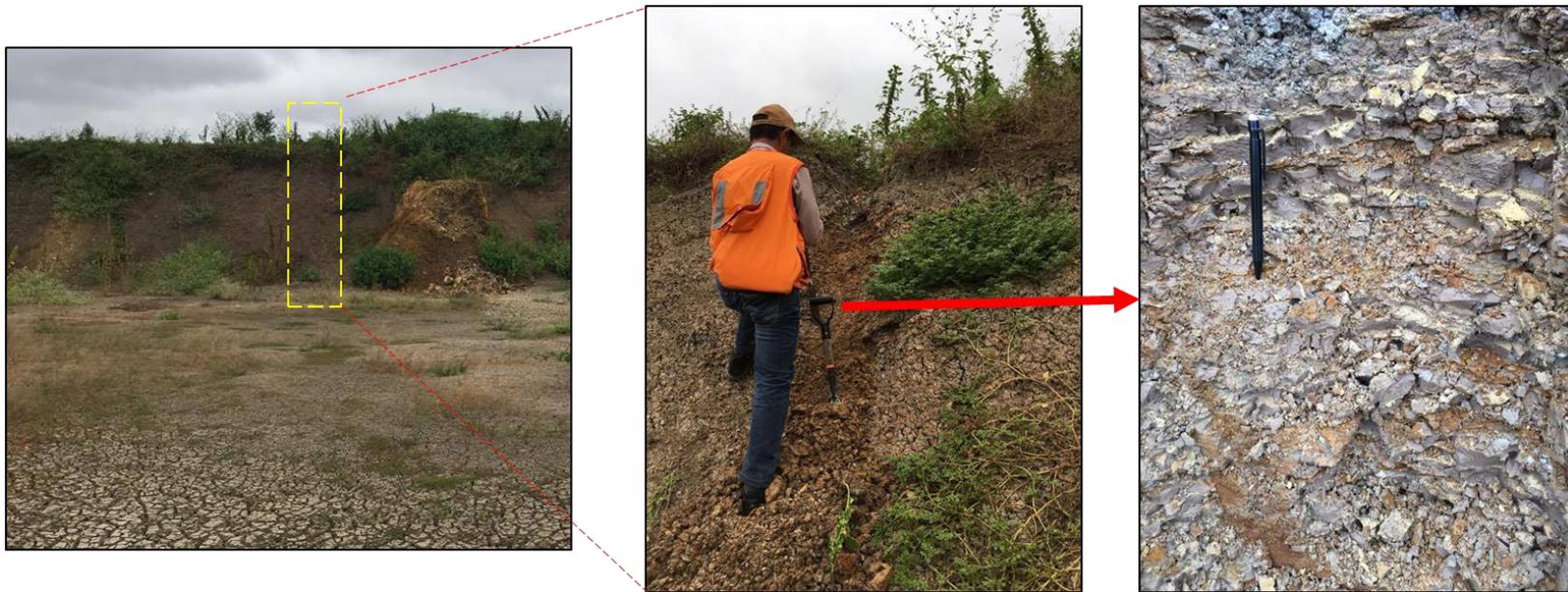
Anexo A. 2. Vista panorámica del afloramiento de la concesión BENTONROMI (excavación de 3,5 metros de profundidad)

Fuente: Álava, J., 2017



Anexo A. 3. Sección A: Afloramiento de arcillolitas y su representación en la columna estratigráfica

Fuente: Álava, J., 2017



Anexo A. 4. Sección B: Afloramiento de arcillolitas con interestratificación de yeso, junto a concreciones calcáreas de las cuales se obtuvieron las muestras M2A (Arcillolita) y M2B y M3B (Concreciones).

Fuente: Álava, J., 2017

Estación 4

Datos Generales

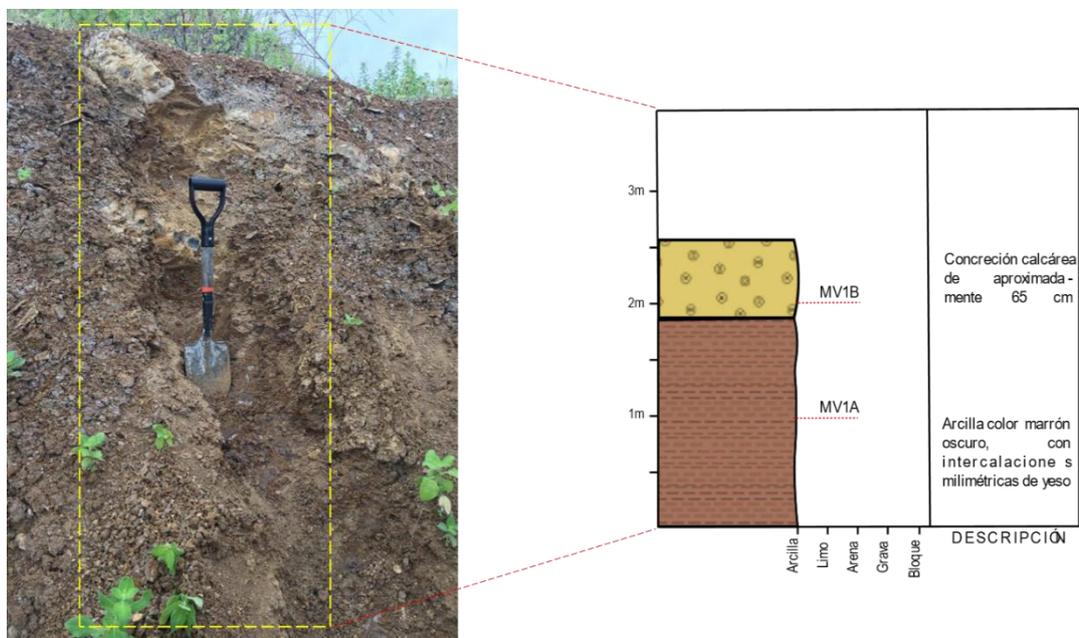
Ubicación Geográfica: Cerca de Villingota (Concesión Villingota), Santa Elena

Localización en el Sistema WGS 84: 556536 - 9738846

Unidad Litoestratigráfica: Formación Dos Bocas (Mioceno)

Descripción litológica:

Afloramientos de 2 a 5 metros de alto, compuesto por lutitas (Arcillolitas) color marrón oscuro estratificadas con vetillas de yeso milimétricas a centimétricas; con presencia de nódulos de areniscas ferrosas y concreciones calcáreas. También se hallaban arcillolitas con alteraciones de yeso (Color amarillo) y alteraciones Mg y ferrosas (Color naranja y morado).



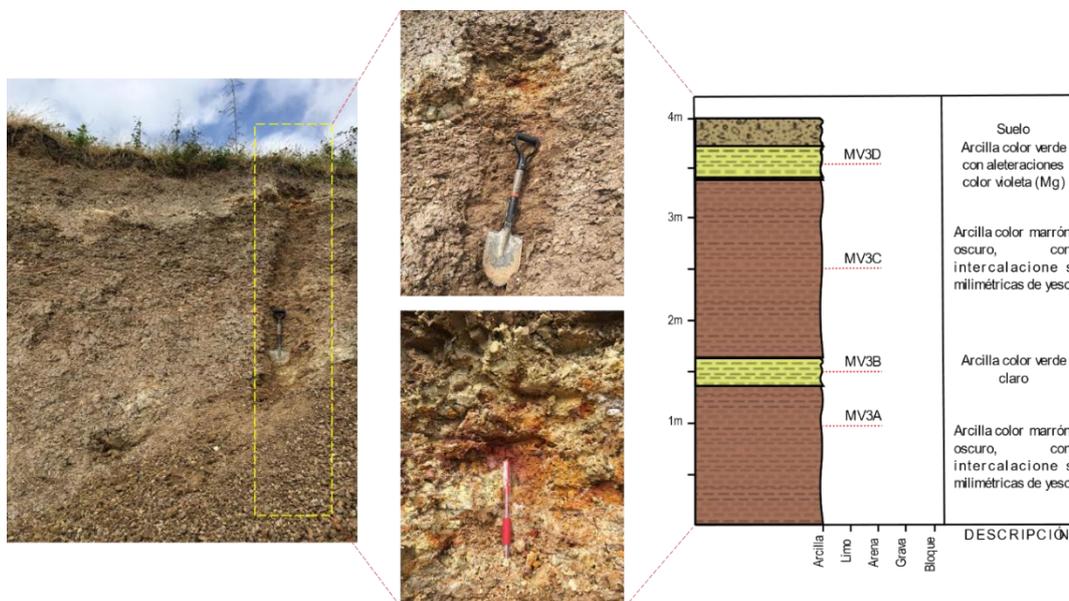
Anexo A. 5. SECCIÓN C: Afloramiento de arcillolitas con interestratificaciones de yeso, junto a concreción calcárea de las cuales se obtuvieron las muestras MV1A (Arcillolita) y MV1B (Concreción).

Fuente: Álava, J., 2017



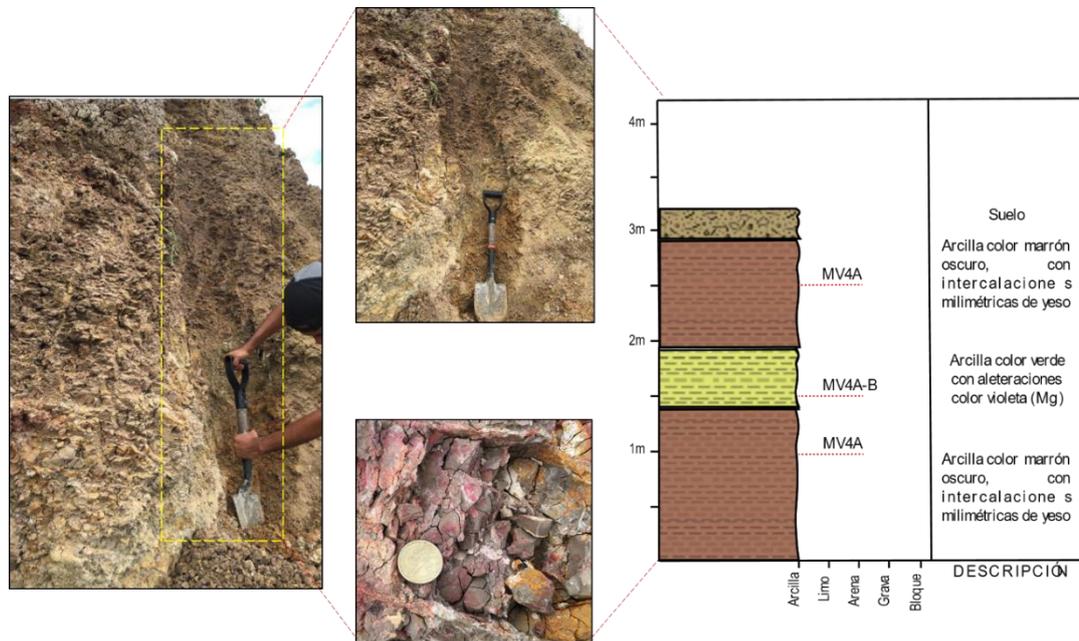
Anexo A. 6. SECCIÓN D: Afloramiento de arcillolitas con interestratificaciones de yeso, junto a nódulo ferroso de las cuales se obtuvieron las muestras MV2A (Arcillolita) y MV2B (Nódulo).

Fuente: Álava, J., 2017



Anexo A. 7. SECCIÓN E: Afloramiento de arcillolitas con interestratificaciones de yeso, junto capas de alteración Mg y Fe, donde se obtuvieron las muestras MV3A y MV3C (Arcillolita marrón oscuro) y MV3B y MV3D (Alteraciones).

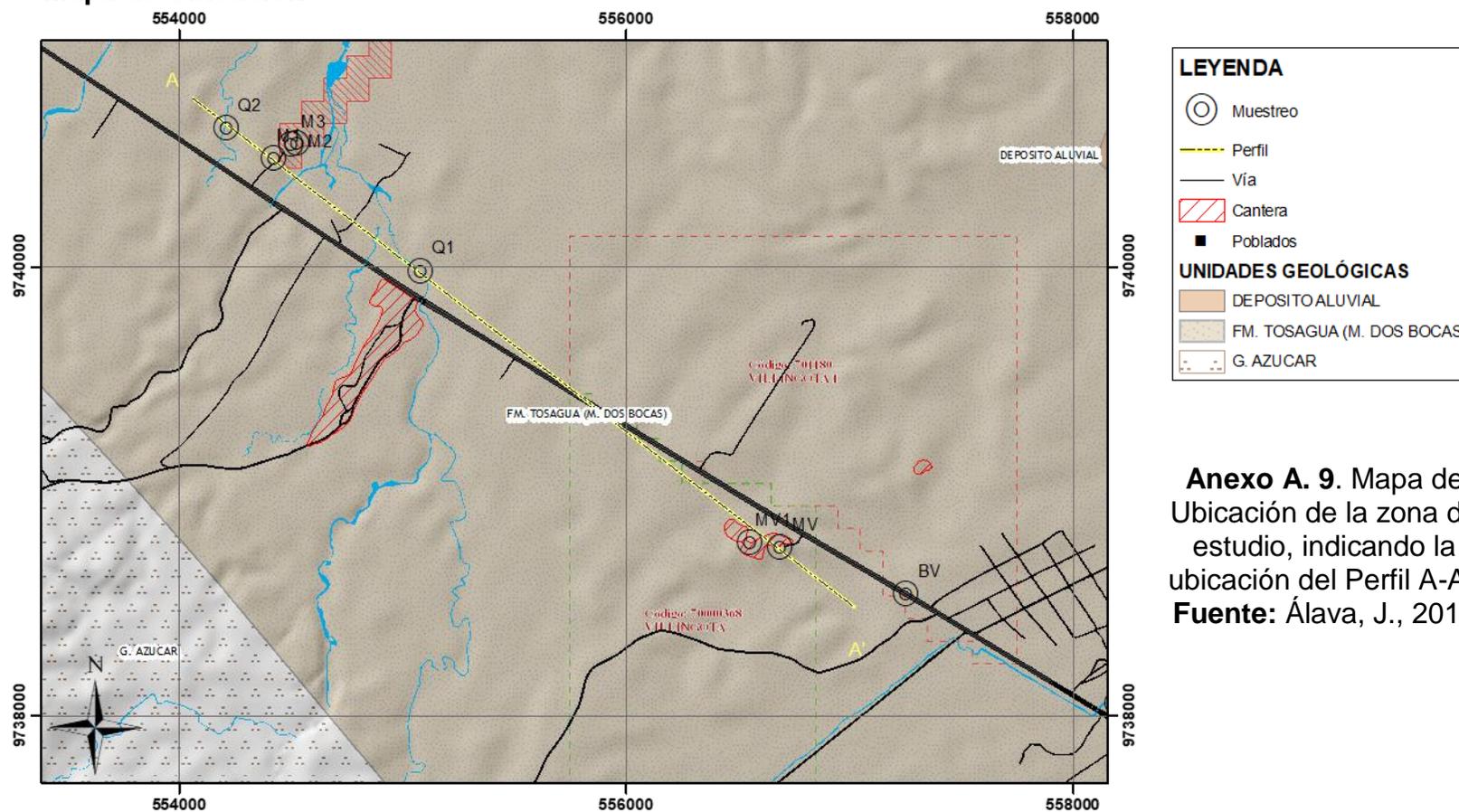
Fuente: Álava, J., 2017



Anexo A. 8. SECCIÓN F: Afloramiento de arcillolitas con interestratificaciones de yeso, junto capas de alteración Mg y Fe, donde se obtuvieron las muestras MV4A (Compósito de todas las capas) y MV4 B (Alteraciones).

Fuente: Álava, J., 2017.

Mapa de Ubicación



LEYENDA

○ Muestreo

— Perfil

— Vía

▨ Cantera

■ Poblados

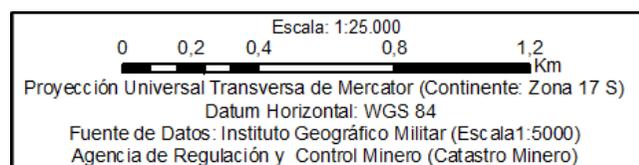
UNIDADES GEOLÓGICAS

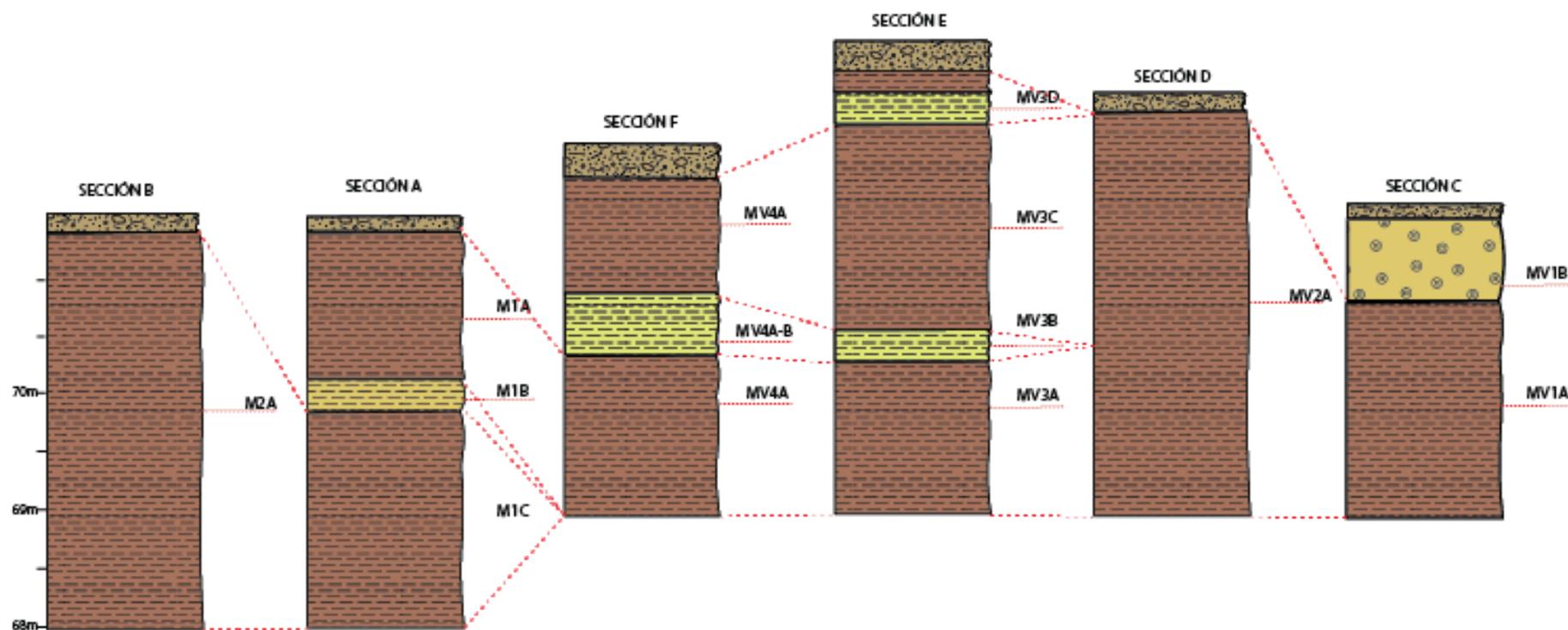
DEPOSITO ALUVIAL

FM. TOSAGUA (M. DOS BOCAS)

G. AZUCAR

Anexo A. 9. Mapa de Ubicación de la zona de estudio, indicando la ubicación del Perfil A-A'.
Fuente: Álava, J., 2017



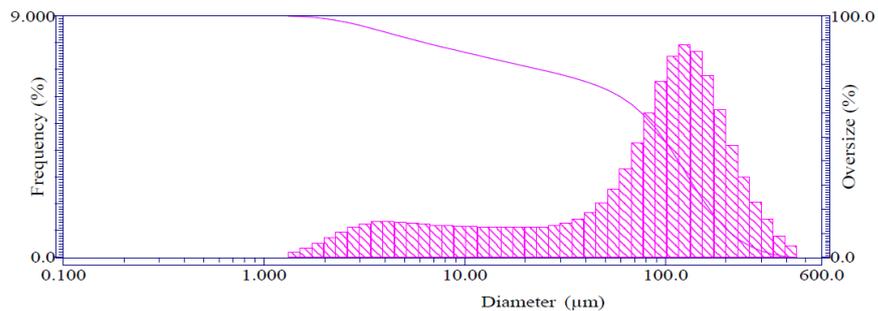


Anexo A. 10. Columnas estratigráficas del perfil A - A'
Fuente: Álava, J., 2017

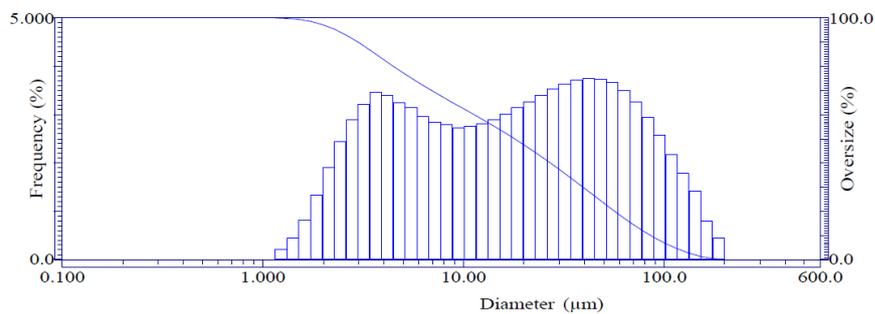
ANEXO B

RESULTADOS DIFRACCIÓN LÁSER

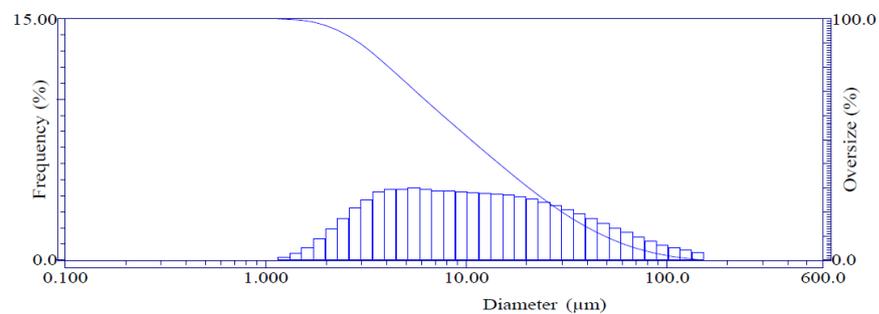
Se realizaron los análisis de difracción láser a la fracción de limos y arcillas de cada perfil (Excepto las quebradas y el perfil 3 que pertenece a concreciones calcáreas), obteniendo siete gráficas que se muestran a continuación:



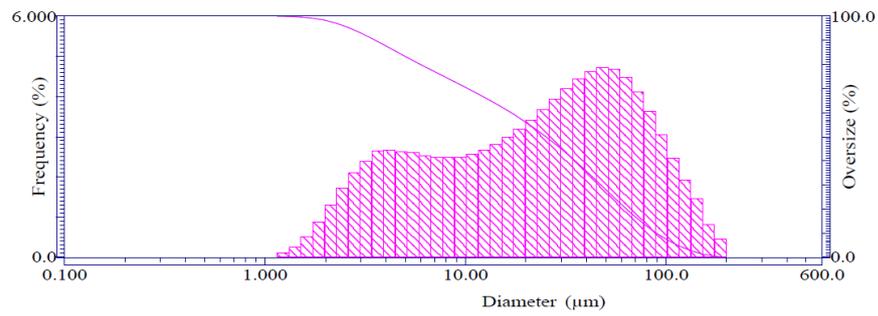
Anexo B. 1. Histograma de tamaño de partícula de muestra M1A.
Fuente: Álava, J., 2017



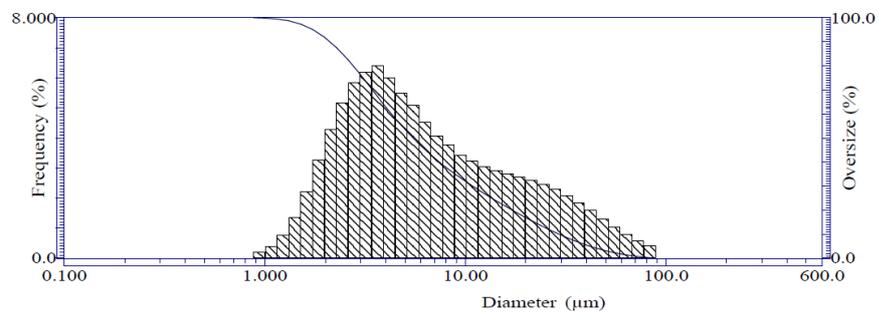
Anexo B. 2. Histograma de tamaño de partícula de muestra M1C.
Fuente: Álava, J., 2017



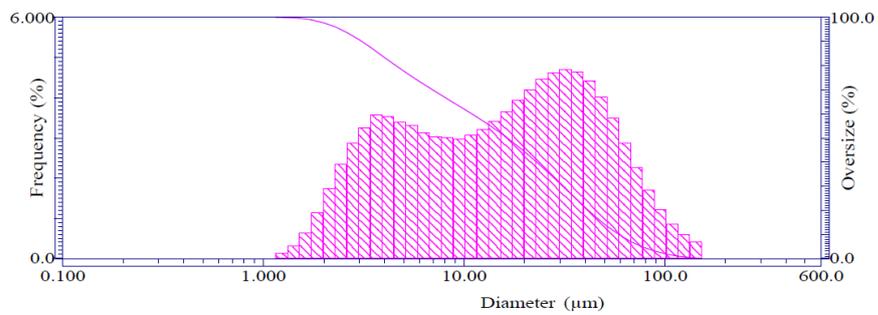
Anexo B. 3. Histograma de tamaño de partícula de muestra M2A.
Fuente: Álava, J., 2017



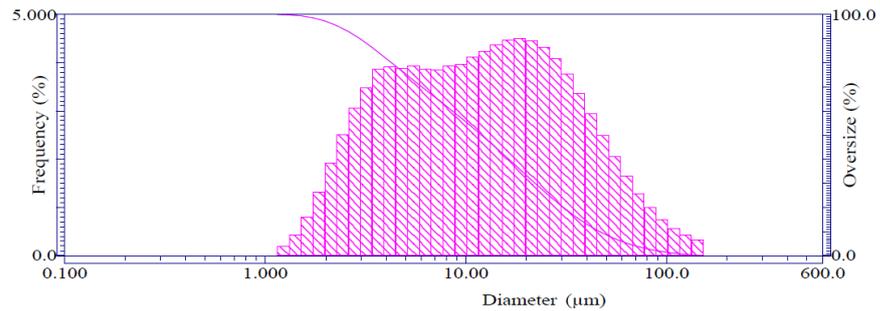
Anexo B. 4. Histograma de tamaño de partícula de muestra MV1A.
Fuente: Álava, J., 2017



Anexo B. 5. Histograma de tamaño de partícula de muestra MV2A.
Fuente: Álava, J., 2017



Anexo B. 6. Histograma de tamaño de partícula de muestra MV3A.
Fuente: Álava, J., 2017



Anexo B. 7. Histograma de tamaño de partícula de muestra MV4A.
Fuente: Álava, J., 2017

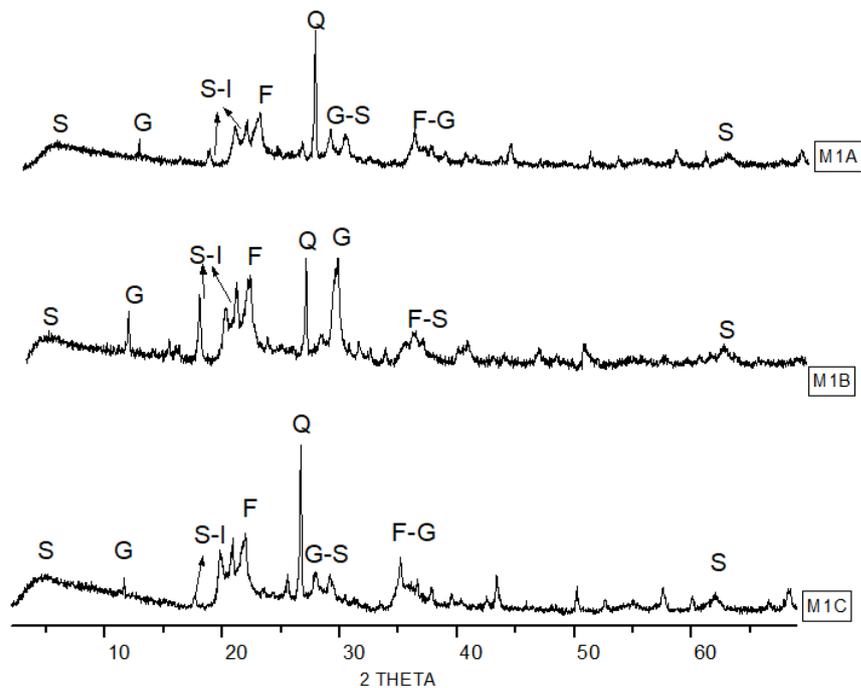
Anexo B. 8. Resultados obtenidos a partir del Difractómetro láser

MUESTRA	MEDIANA	MEDIA	MODA	VARIANZA	DESV. ESTANDAR
M1A	95.8845(μm)	103.9718(μm)	124.5591(μm)	6794.8(μm ²)	82.4304(μm)
M1C	17.9344(μm)	32.5214(μm)	42.0113(μm)	1326.3(μm ²)	36.4186(μm)
M2A	10.4793(μm)	19.5970(μm)	5.4787(μm)	553.38(μm ²)	23.5240(μm)
MV1A	25.1366(μm)	37.0519(μm)	48.1274(μm)	1344.3(μm ²)	36.6649(μm)
MV2A	5.4755(μm)	11.2750(μm)	3.6414(μm)	188.52(μm ²)	13.7302(μm)
MV3A	16.3299(μm)	24.8124(μm)	32.0138(μm)	632.13(μm ²)	25.1423(μm)
MV4A	11.9427(μm)	19.6653(μm)	18.5934(μm)	475.12(μm ²)	21.7972(μm)

Fuente: Álava, J., 2017

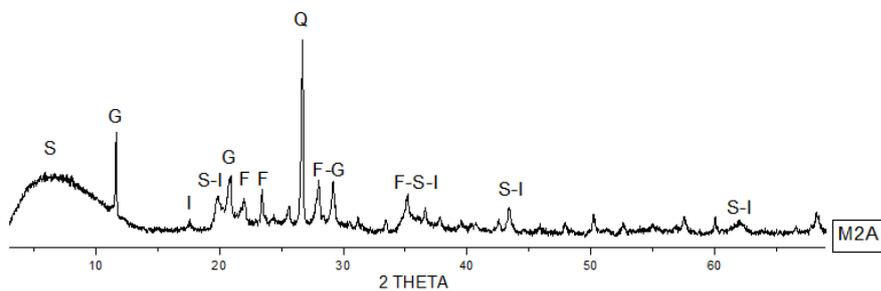
ANEXO C

DIFRACTOGRAMAS DE LA FRACCIÓN TOTAL DE LAS MUESTRAS



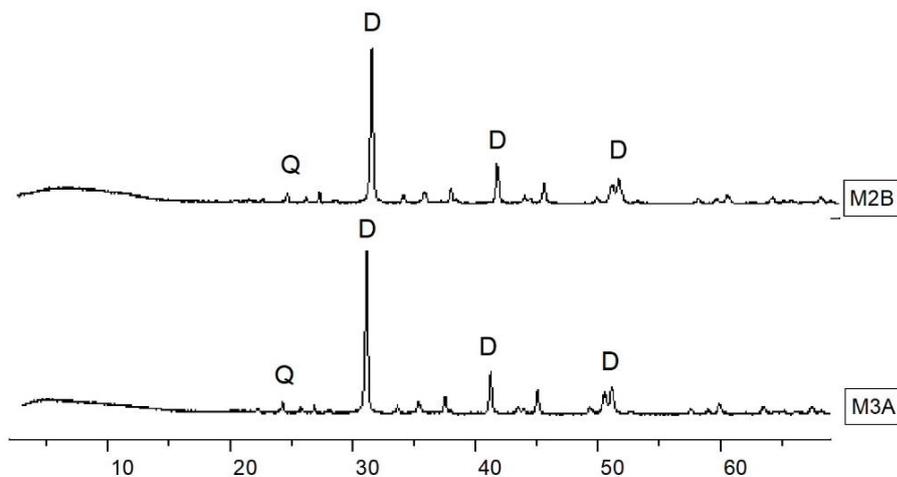
Anexo C. 1. Difractograma de las muestras M1A, M1B, M1C (Estación 3 – Sección A), con presencia de (S): Esmeclita, (G): Yeso, (Q): Cuarzo, (F): Feldespatos, (I): Illita.

Fuente: Álava, J., 2017



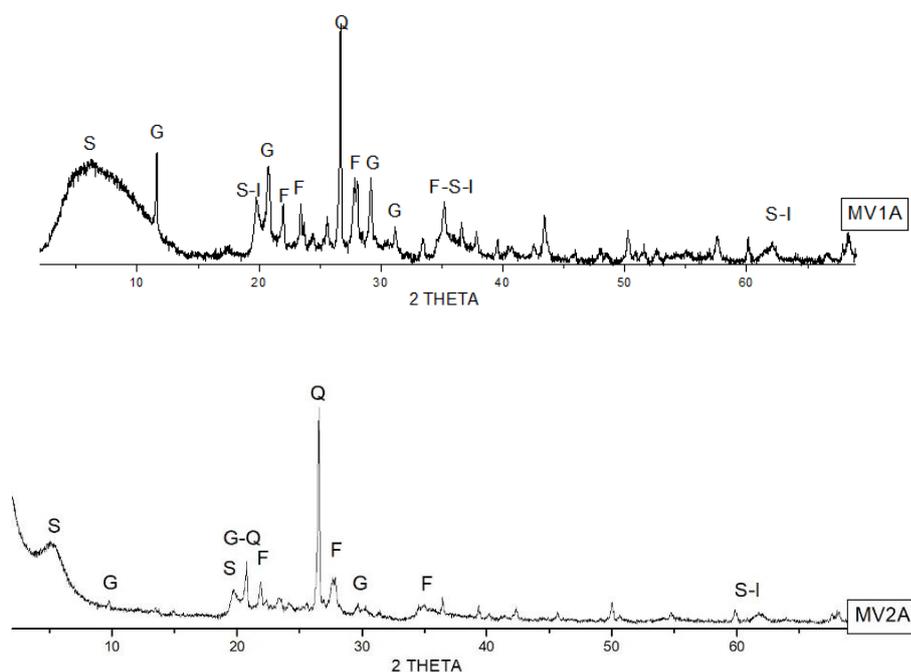
Anexo C. 2. Difractograma de la muestra M2A, con presencia de (S): Esmeclita, (G): Yeso, (Q): Cuarzo, (F): Feldespatos, (I): Illita.

Fuente: Álava, J., 2017



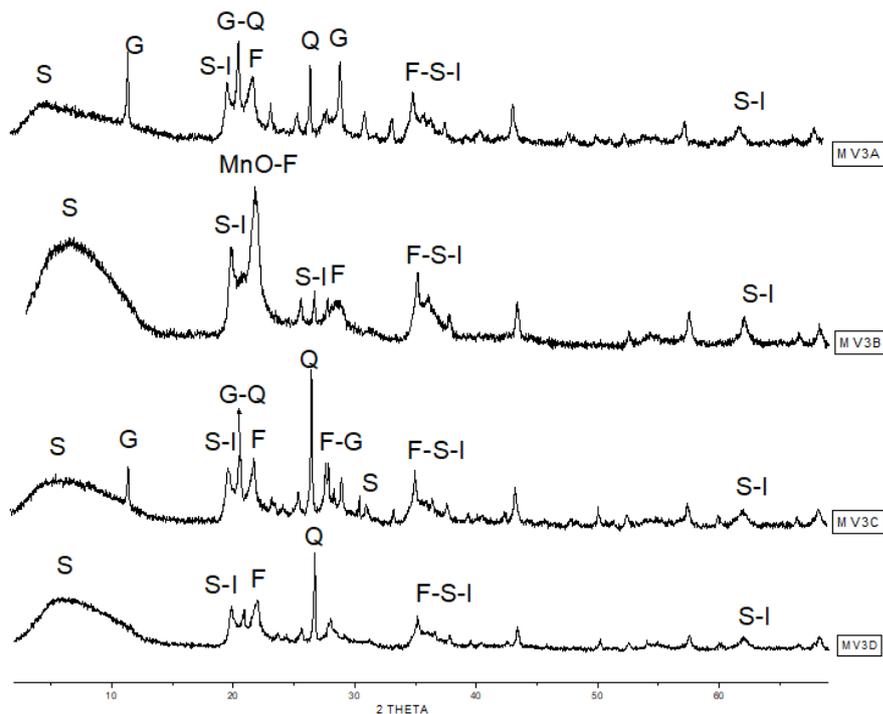
Anexo C. 3. Difractograma de las muestras M2B, M3A, (Estación 3 – Sección B), con presencia de (D): Dolomita y (Q): Cuarzo.

Fuente: Álava, J., 2017



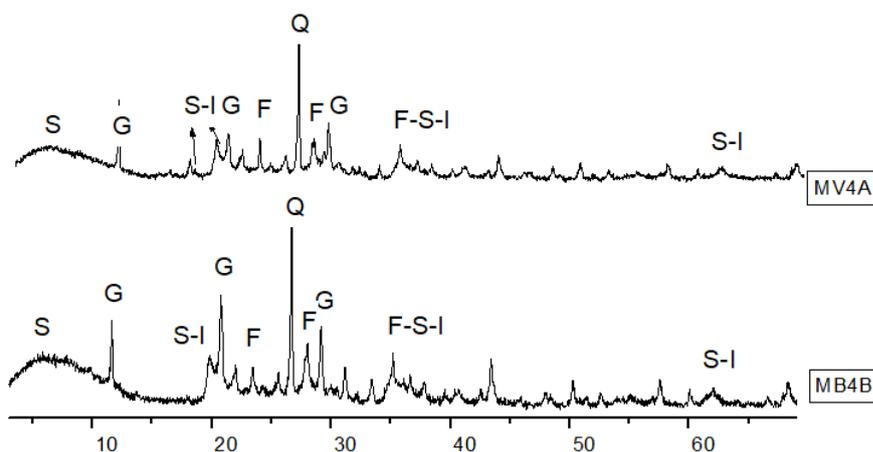
Anexo C. 4. Difractograma de las muestras MV1A, MV2A, (Estación 3 – Sección C - D), con presencia de (S): Esmectita, (G): Yeso, (Q): Cuarzo, (F): Feldspatos, (I): Illita.

Fuente: Álava, J., 2017



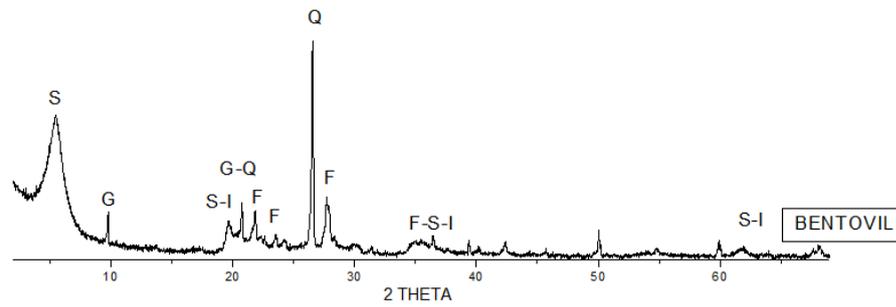
Anexo C. 5. Difractograma de las muestras MV3A, MV3B, MV3C, MV3D (Estación 4 – Sección E), con presencia de (S): Esmectita, (MnO): Óxidos de Manganeso, (G): Yeso, (Q): Cuarzo, (F): Feldspatos, (I): Illita.

Fuente: Álava, J., 2017



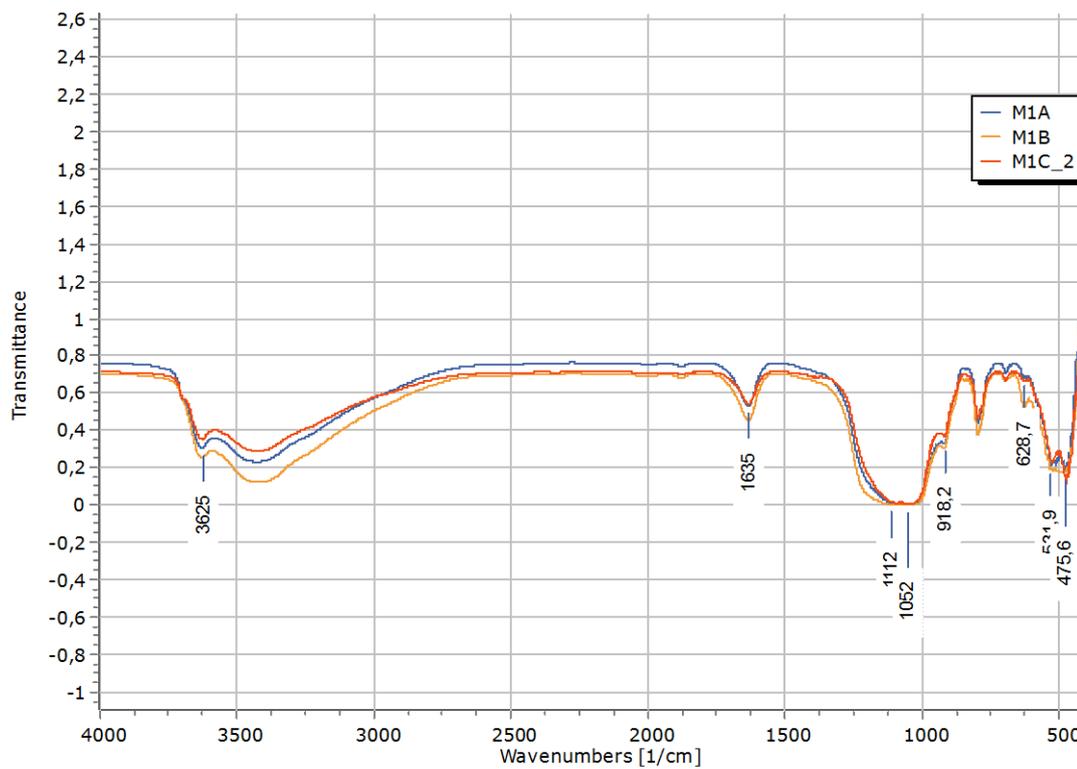
Anexo C. 6. Difractograma de las muestras MV4A, MV4B, (Estación 4 – Sección F), con presencia de (S): Esmectita, (MnO): Óxidos de Manganeso, (G): Yeso, (Q): Cuarzo, (F): Feldspatos, (I): Illita.

Fuente: Álava, J., 2017.



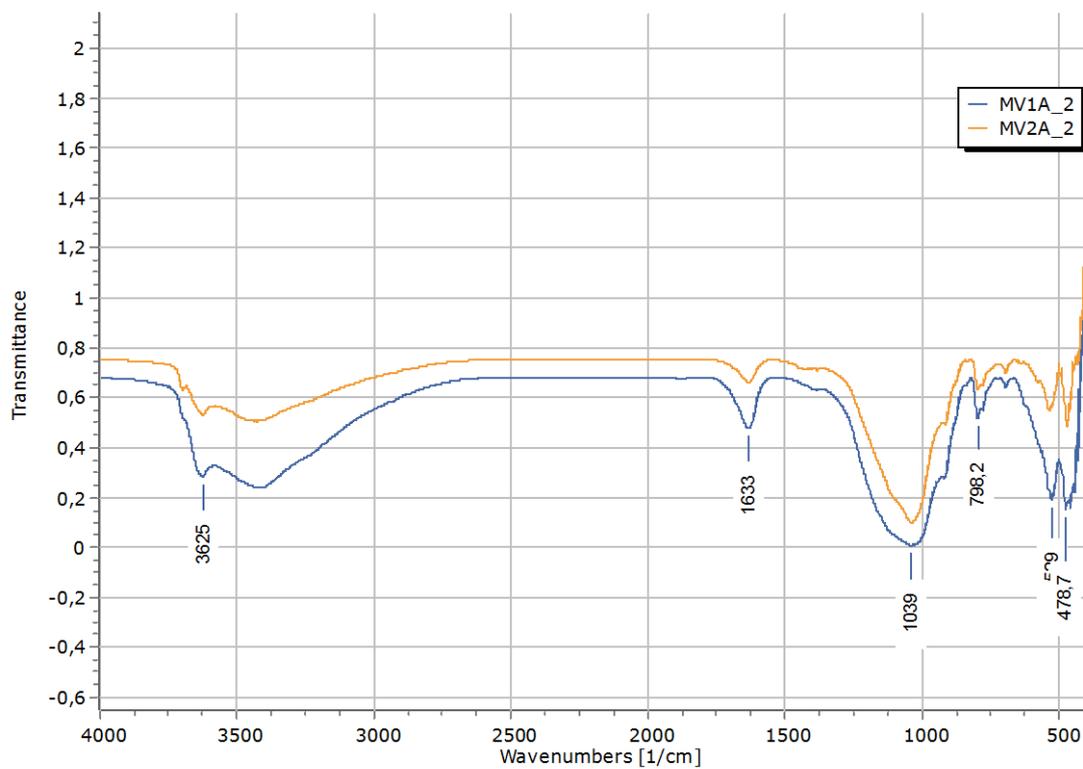
Anexo C. 7. Difractograma de la muestra Bentovil, con presencia de (S): Esmeclita, (G): Yeso, (Q): Cuarzo, (F): Feldespatos, (I): Illita.
Fuente: Álava, J., 2017

ANEXO D ESPECTROS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LAS MUESTRAS



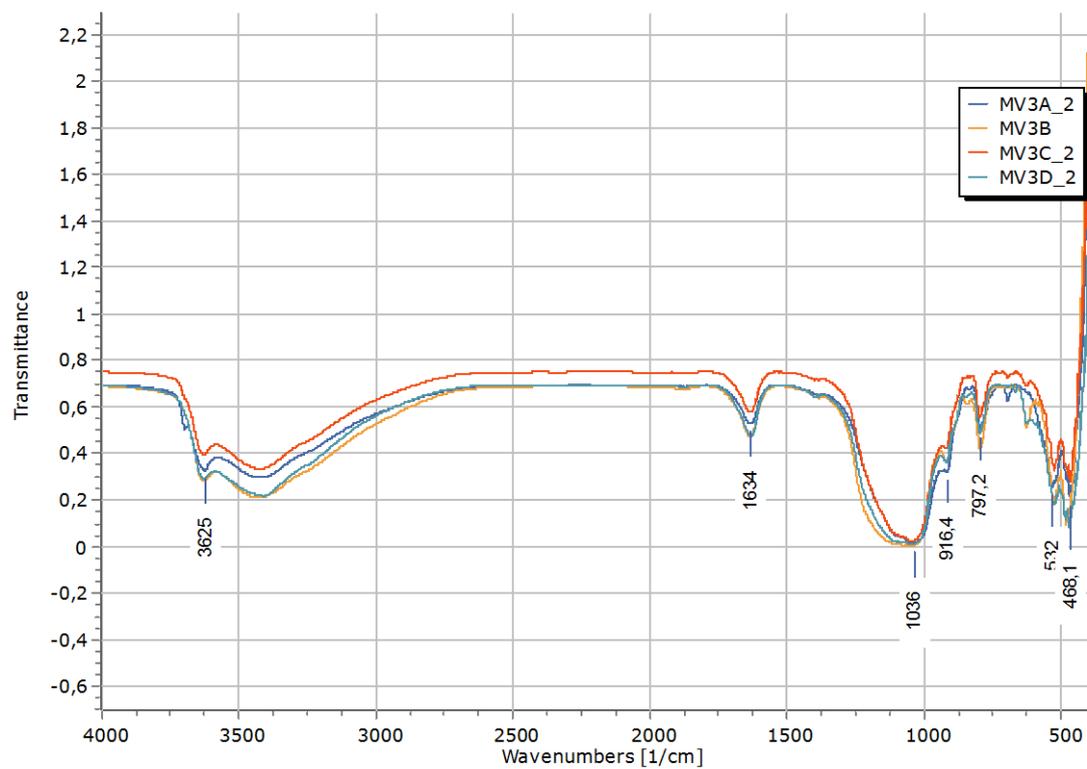
Anexo D. 1. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo, correspondiente a las muestras M1A, M1B, M1C – Estación 3 – Sección A.

Fuente: Álava, J., 2017



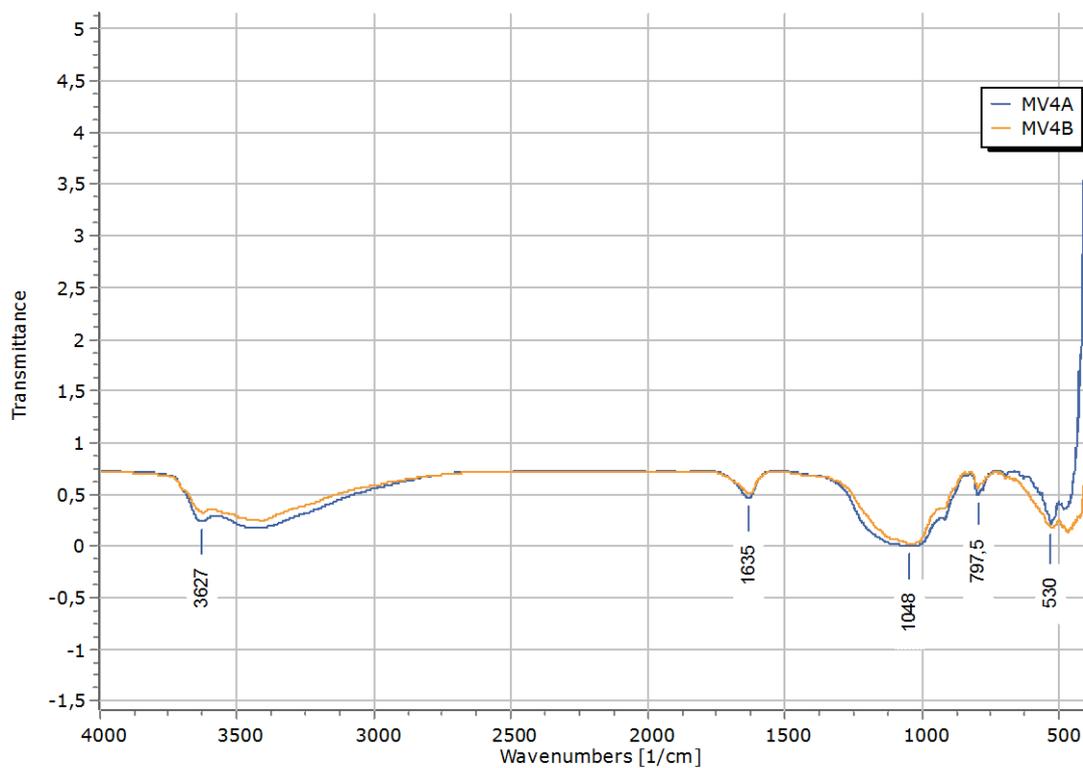
Anexo D. 2. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo, correspondiente a las muestras MV1A, MV2A – Estación 4 – Sección C-D.

Fuente: Álava, J., 2017



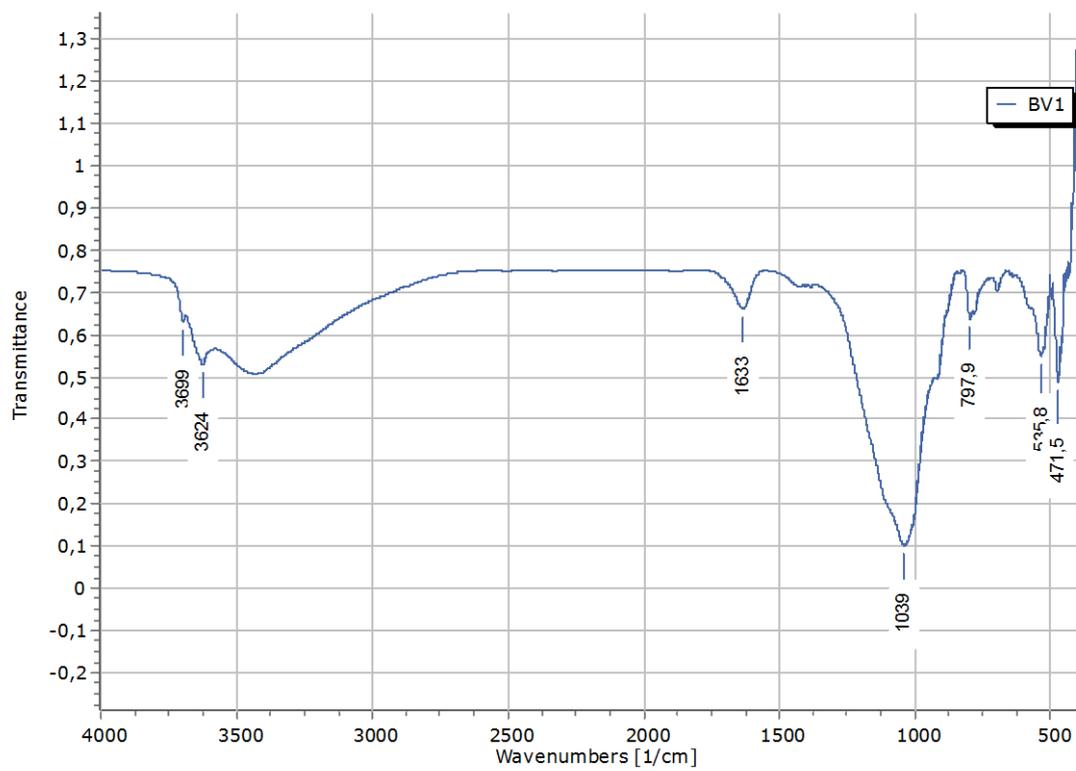
Anexo D. 3. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo, correspondiente a las muestras MV3A, MV3B, MV3C, MV3D – Estación 4 – Sección E.

Fuente: Álava, J., 2017



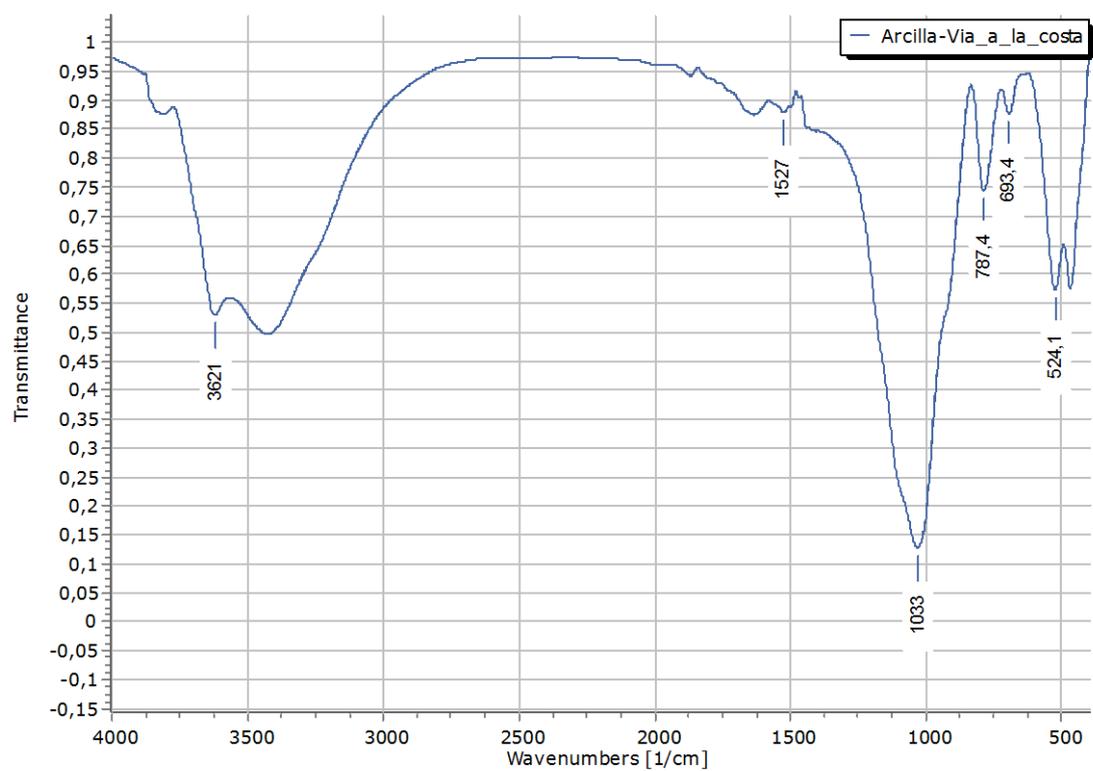
Anexo D. 4. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo, correspondiente a las muestras MV4A, MV4B – Estación 4 – Sección F.

Fuente: Álava, J., 2017



Anexo D. 5. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo, correspondiente a la muestra BV1.

Fuente: Álava, J., 2017

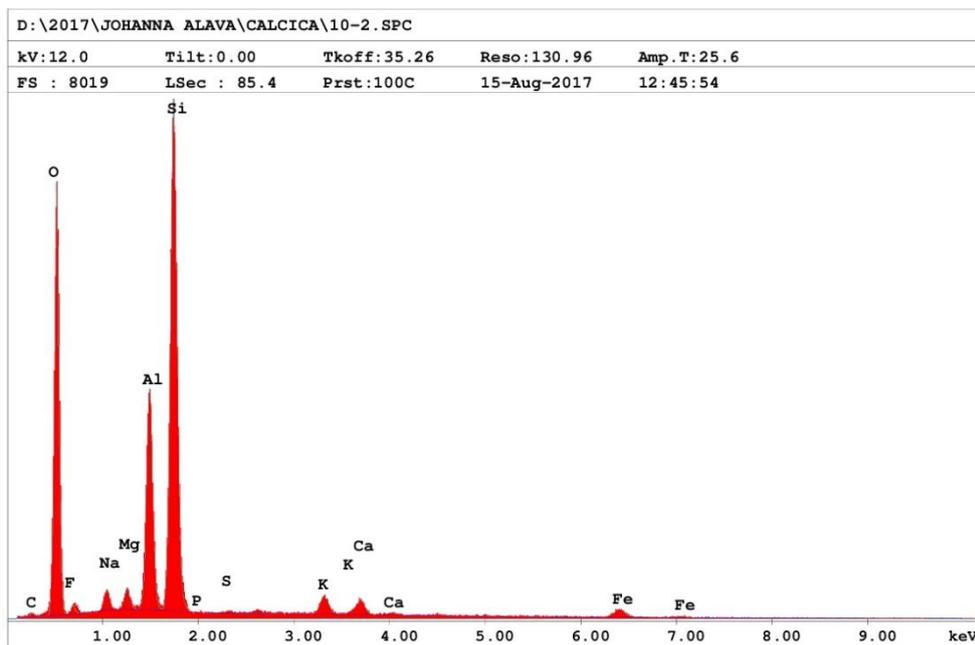
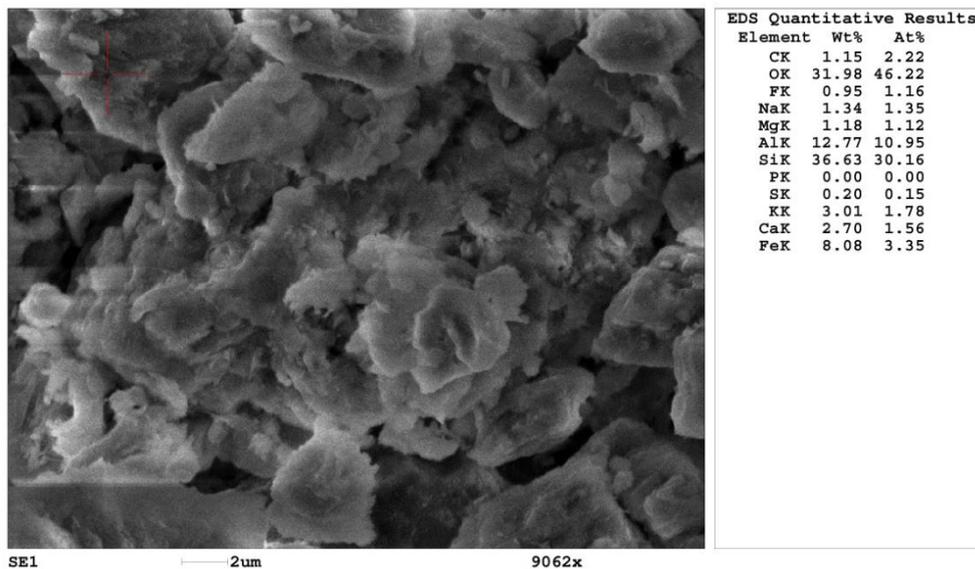


Anexo D. 6. Bandas obtenidas por transmisión de infrarrojo, correspondiente a la muestra MJ1.

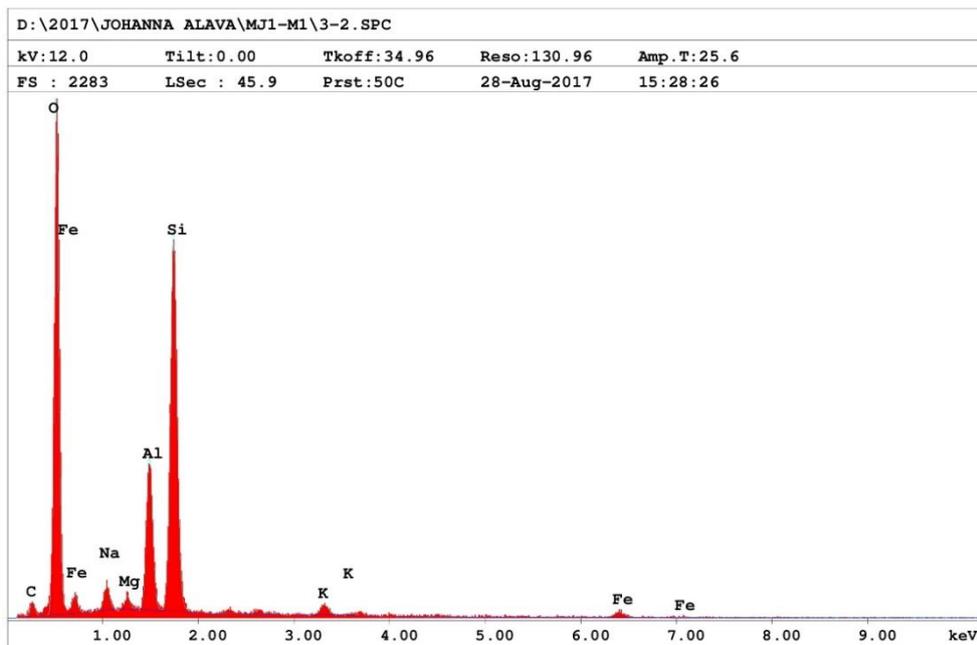
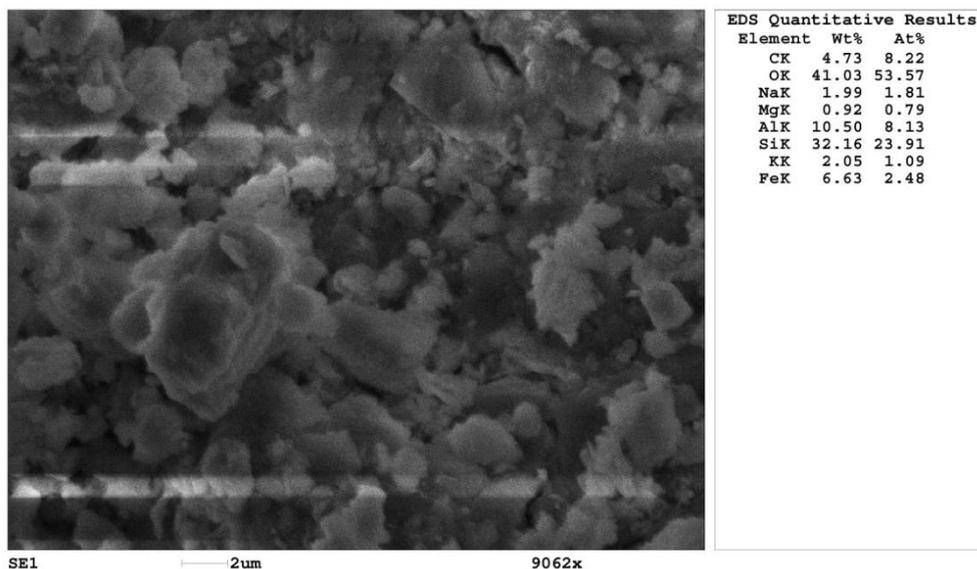
Fuente: Álava, J., 2017

ANEXO E

RESULTADOS ANÁLISIS EDAX

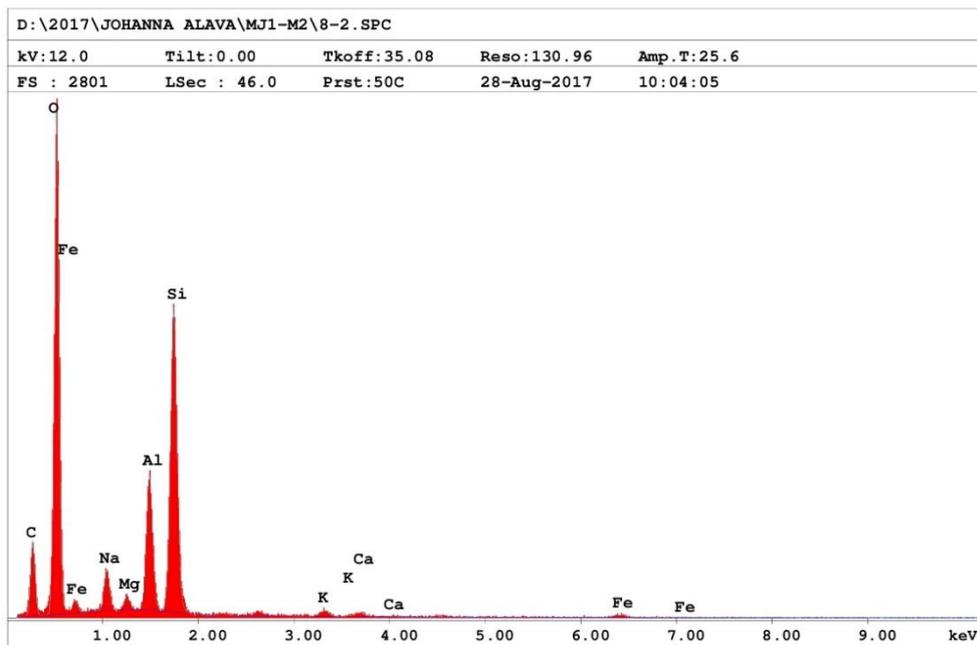
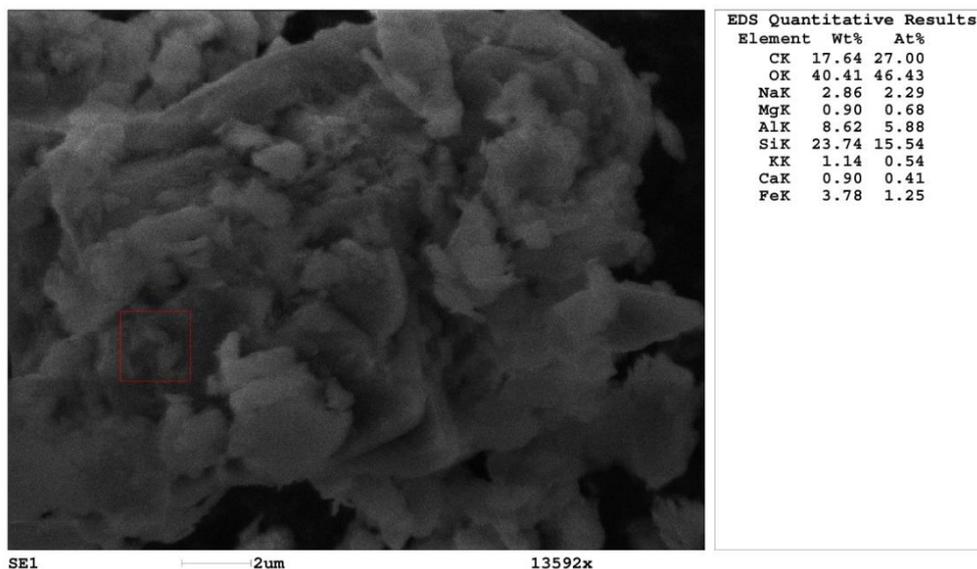


Anexo E. 1. EDAX Muestra MJ1 – Natural (Cálcica).
Fuente: Álava, J., 2017



Anexo E. 2. EDAX Muestra MJ1 –Después de aplicar el Tratamiento de purificación Thuc (2010), método Ácido Nítrico.

Fuente: Álava, J., 2017



Anexo E. 3. EDAX Muestra MJ1 –Después de aplicar el Tratamiento de purificación Thuc (2010), método Ditionito de sodio + Oxalato de amonio.
Fuente: Álava, J., 2017

BIBLIOGRAFÍA

- Abend, S., & Lagaly, G. (2000). Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, 16(3–4), 201–227. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00040-X)
- Alther, G. (2008). Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays. *Filtration and Separation*, 45(4). [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(08\)70057-0](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(08)70057-0)
- Ammann, L. (2003). Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals, 1–113. Retrieved from http://macau.uni-kiel.de/receive/dissertation_diss_00000913
- Apolo, A. (2009). Optimización de una metodología para modificar a nivel nanomolecular las propiedades de las arcillas tipo montmorillonita. *Tesis de Grado - FIMCP - ESPOL*, 1–84. Retrieved from <http://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/7733/1/D-39462.pdf>
- Baby, P., Rivadeneria, M., & Barragan, R. (2004). *La Cuenca Oriente: Geología y Petróleo*.
- Beall, G. W., & Goss, M. (2004). Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 27(3–4), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.06.006>

- Benitez, S. (1994). Evolución geodinámica de la costa ecuatoriana, 301, 1–228.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2001). Surface modification of clay minerals, 7–9.
- Bergaya, F., Theng, B. K. ., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science* (1st ed.). The Netherlands: Elsevier Ltd.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. (I. I. de C. para la Agricultura, Ed.). San José, Costa Rica.
- Bhattacharya, S. N., Kamal, M. R., & Gupta, R. K. (2008). *Polymeric Nanocomposites. Theory and practice*. (C. Hanser, Ed.), *Nanocomposites* (First). Munich: Hanser Publishers.
<https://doi.org/10.3139/9783446418523>
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, 1(C), 19–86.
[https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- Brindley, G. W. (1955). Identification of clays mineraly by X-Ray Diffraction analysis. *First National Conference on Clays and Clay Technology, Bull.* 169(119), 319–328. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1952.0010116>

- Cáceres, J. (2013). Caracterización de Nanocompuestos de Polietileno de Baja Densidad Usando Organoarcilla e Inhibidores de Corrosión. *Tesis de Grado - FIMCP - ESPOL*.
- Carrado, K. A., Decarreau, A., Petit, S., Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). Chapter 4 Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays. *Developments in Clay Science*, 1(C), 115–139. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01004-4](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01004-4)
- Chipera, S. J., & Bish, D. L. (2001). Baseline Studies of the Clay minerals society source Clays: Powder X-Ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 398–409. Retrieved from http://macau.uni-kiel.de/receive/dissertation_diss_00000913
- Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M. C., Koskinen, W. C., Nater, E. A., & Cornejo, J. (2006). Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1), 215. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0131>
- De Paiva, L. B., Morales, A. R., & Valenzuela Diaz, F. R. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42(1–2), 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006>

- De Paiva, L., Morales, A., & Valenzuela, F. R. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42(1–2), 8–24.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006>
- Evans, C. D. R., & Whittaker, J. E. (1982). The geology of the western part of the Borbón Basin, North-west Ecuador. *Geological Society, London, Special Publications*, 10(1), 191–198.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1982.010.01.12>
- Grim, R. E., & Guven, E. (1978). *Bentonites* (ELSEVIER). Amsterdam - Oxford - New York: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Halley, P., & George, G. (2009). *Chemorheology of Polymers: From Fundamental principles to Reactive Processing*. (H. P. J. & G. A. George, Eds.), *Journal of Chemical Information and Modeling* (First, Vol. 53). New York: Cambridge University Press.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Inglethorpe, S. D. J., Morgan, D. J., Highley, D. E., & Bloodworth, A. . (1993). Industrial Minerals Laboratory Manual: Bentonites. *British Geological Survey*, 124. Retrieved from <http://profdoc.um.ac.ir/paper-abstract-1026139.html>

Jaillard, É., Ordoñez, M., Benitez, S., Berrones, G., Jiménez, N., Montenegro, G., & Zambrano, I. (1995). Basin Development in an Accretionary, Oceanic-Floored Fore-Arc Setting: Southern Coastal Ecuador During Late Cretaceous-Late Eocene Time in A. J. Tankard, R. Suárez S., and H. J. 1 Welsink, Petroleum basins of South America. *AAPG Memoir 62.*, 615–631. <https://doi.org/>-

Jones, R. C., Babcock, C. J., & Knowlton, W. B. (2000). Estimation of total amorphous content of Hawai'i soils by the Rietveld method. *Soil Science Society of America Journal*, v. 94(4427), 1100–1108. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6431100x>

Kotoky, P., Bezbaruah, D., Baruah, J., Borah, G. C., & Sarma, J. N. (2006). Characterization of clay minerals in the Brahmaputra river sediments, Assam, India. *Current Science*, 91(9).

Lagaly, G., & Ziesmer, S. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102(SUPPL.), 105–128. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00064-7)

Lee, S. Y., Kim, S. J., Chung, S. Y., & Jeong, C. H. (2004). Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. *Chemosphere*, 55(5), 781–785. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.007>

- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43–92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- Luzieux, L. D. A., Heller, F., Spikings, R., Vallejo, C. F., & Winkler, W. (2006). Origin and Cretaceous tectonic history of the coastal Ecuadorian forearc between 1°N and 3°S: Paleomagnetic, radiometric and fossil evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3–4), 400–414. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.008>
- Markarian, J. (2005). Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. Nanocomposites have provided a fruitful area for polymer research in recent. *Nanocomposites*, 7(6), 18–21.
- McKeague, J. A., & Day, J. H. (1966). Dithionite- and Oxalate-Extractable Fe and Al as Aids in Differentiating Various Classes Of Soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 46(1), 13–22. <https://doi.org/10.4141/cjss66-003>
- Menegatti A.P. Stille P., F.-G. G. L. (1999). Removal of organic matter by disodium peroxodisulphate: effects on mineral structure, chemical composition and physicochemical properties of some clay minerals. *Clay Minerals*, 34, P. 247-257.

- Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K., & Jahn, R. (2005). Review : Organic Matter Removal from Soils using Hydrogen Peroxide ,. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 120–135. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0120>
- Morales-Carrera, A. M., C.varajão, A. F. D., Gonçalves, M. A., & Stachissini, A. S. (2009). Argilas bentoníticas da Península de santa elena, Equador: Pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. *Quimica Nova*, 32(9), 2287–2293. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900009>
- Morales-Carrera, A. M., Varajão, A., César-Mendes, J., & Carrión, P. (2004). Estado del arte de la bentonita de la provincia del Guayas y su proyección a la península de Santa Elena, Ecuador. *Revista Tecnológica ESPOL*, 17(4), 1–12.
- Morales, A., Drummond, A., & Andrade, M. (2008). Caracterização Mineralógica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador (Mineralogical characterization of the clays of the Santa Elena Peninsula, Ecuador) *Ana. Geociencias*, 61(1), 97–105.
- Ordoñez, M., Jiménez, N., & Suárez, J. (2006). *MICROPALAEONTOLOGIA ECUATORIANA*. (PETROPRODUCCION, Ed.) (1st ed.). Ecuador: CIGG.

- Ottner, F., Gier, S., Kuderna, M., & Schwaighofer, B. (2000). Results of an inter-laboratory comparison of methods for quantitative clay analysis. *Applied Clay Science*, 17(5–6), 223–243. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00015-6)
- Pacula, A., Bielańska, E., Gawel, A., Bahranowski, K., & Serwicka, E. M. (2006). Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. *Applied Clay Science*, 32(1–2), 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.002>
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
- Penner, D., & Lagaly, G. (2001). Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions. *Applied Clay Science*, 19(1–6), 131–142. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00052-7)
- Perugachi, R. (2006). “Modificación a nivel nanomolecular de las propiedades de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancon de la Península de Santa Elena (PSE).” *Tesis de Grado - FIMCP - ESPOL*.
- Perugachi, R., Paredes, C., & Cornejo, M. (2006). Las Nanoarcillas y sus potenciales aplicaciones en el Ecuador. *Revista Tecnológica ESPOL*, 19(1), 121–124. Retrieved from <http://www.rte.espol.edu.ec/index.php/tecnologica/article/view/213/156>

- Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C., & Blachwood, D. S. (2015). A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. *USGS*, (May).
- Reyes, P. (2008). *QUANTIFICATION RELATIVE DU SOULEVEMENT DE LA CORDILLERE COTIERE (EQUATEUR) A PARTIR DE LA GEOMORPHOLOGIE*. Université Nice Sophia Antipolis.
- Reyes, P. (2013). Evolution du relief le long des marges actives : étude de la déformation Plio-Quaternaire de la cordillère côtière d ' Equateur, 1–279.
- Reyes, P., & Michaud, F. (2012). *Mapa Geológico de la Margen Costera Ecuatoriana (1:500000)*. Quito, Ecuador: EP PetroEcuador.
- Ross, C. S., & Hendricks, S. B. (1945). Minerals of the Montmorillonite Group Their Origin and Relation to Soils and Clays. *Geological Survey*, (Professional Paper 205-B), 71.
- Ruiz-Hitzky, E., & Van Meerbeek, A. (2006). Clay Mineral and Organoclay-Polymer Nanocomposite. *Developments in Clay Science*, 1(C), 583–621. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01018-4](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01018-4)
- Seidov, A. G., & Alizade, A. (1966). THE FORMATION AND MINERALOGY OF BENTONITES IN AZERBAIJAN. *Clay Minerals*, 6(157).

- Tapia, I., Abeiga, P., Pérez, J., & Rigail, A. (2011). Investigación de organoarcillas a base de mezclas de aminas. *Artículos de Tesis de Grado - FIMCP*, (March), 1–7. Retrieved from [http://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/17084/1/INVESTIGACIÓN DE ORGANOARCILLAS A BASE DE MEZCLAS DE AMINAS.pdf](http://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/17084/1/INVESTIGACIÓN%20DE%20ORGANOARCILLAS%20A%20BASE%20DE%20MEZCLAS%20DE%20AMINAS.pdf)
- Thuc, C. N. H., Grillet, A. C., Reinert, L., Ohashi, F., Thuc, H. H., & Duclaux, L. (2010). Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. *Applied Clay Science*, 49(3), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.011>
- Uribe, R. (2015). Investigaciones de Materias Primas Minerales No Metálicas en el Ecuador. *Revista Politécnica*, 36(3), 34.
- Veiskarami, M., Nasiri Sarvi, M., & Reza Mokhtari, A. (2016). Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Applied Clay Science*, 120(120), 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.026>
- Velde, B. (1995). *Origin and Mineralogy of clays. Climate Change 2013 - The Physical Science Basis* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Wang, K., Wang, L., Wu, J., Chen, L., & He, C. (2005). Preparation of highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites by “slurry compounding”: Process and mechanisms. *Langmuir*, 21(8), 3613–3618.
<https://doi.org/10.1021/la047709u>