# CAPÍTULO 4

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION DE LA CARACTERIZACION.

Las muestras GA-1 caracterizadas pertenecen a una campaña de exploración llevada por el Proyecto VLIR a través de la MSc. Ana Morales Carrera, actualmente estudiante de Doctorado en la Universidad Federal de Ouro Preto, Brasil.

Es importante recalcar que la caracterización tecnológica de la arcilla en su estado natural fue realizada por la Master Ana Morales en su trabajo doctoral, y el proceso de intercambio catiónico fue realizado por el Ingeniero Ronald Guerra en su trabajo de grado, ambos forman parte del grupo del Componente 6, del Programa VLIR-ESPOL.

La repetición de los análisis para conocer del tipo y características de arcilla en su estado natural nos permitirá confirmar su aplicación así como tener información patrón para poder cualificar y cuantificar las características o nuevas características de las arcillas en posteriores tratamientos o procesos, el análisis del proceso de Intercambio Catiónico

de Duran (2000) adaptado por Ronald Guerra en su tesis de grado nos permitirá verificar si estamos bien encaminados en el proceso así como también poder reconocer las nuevas características de las arcillas debido al proceso de intercambio. El análisis de las nanoarcillas nos permitirá comprobar sus nuevas características así como sus nuevas propiedades.

En esta muestra se concentraron todas las técnicas de análisis, determinándose primeramente el análisis granulométrico; la determinación del grupo, subgrupo y especie arcillo-mineral predominante, la distancia entre capas y la presencia de material no impurezas a través de la difracción de Rayos X de la fracción arcilla calcica, sódica y de la nanoarcilla.

Para el conocimiento de las características propias del arcillo-mineral se utilizaron técnicas como la medición de la superficie especifica, capacidad de intercambio Catiónico, análisis térmicos, análisis químicos, espectroscopia en el infrarrojo, microscopia electrónica de barredura.

Los resultados de todos estos análisis son presentados en secuencia a su realización.

## 4.1 Análisis Granulométrico.

Del análisis granulométrico de la fracción total de la muestra tomada se obtuvo los porcentajes promedio de la fracción arena, fracción limo y de la fracción arcillosa detallados a continuación en la tabla 2.

**TABLA 2**

**ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA MUESTRA TOMADA**

| **Arena** > | 53µm > **Limo** > | **Arcilla** < |
|---|---|---|
| 53µm **9%** | 2µm **64%** | **27%** |

## 4.2 Difracción de Rayos X.

La Difracción de Rayos X es utilizada para la identificación de los minerales cristalinos arcillosos y de los no-arcillosos. También nos permite poder conocer la distancia entre capas de las placas de las arcillas antes y después de cada tratamiento.

Esta técnica es elemental cualitativa, por lo que se lo realizó a la fracción arcilla cálcica, arcilla sódica y arcilla modificada a nivel nanomolecular. Las difracciones de Rayos X se determinaron a un ángulo de 2º a 70º.

### 4.2.1 Difracción de Rayos x en Fracción Arcilla Cálcica.

La difracción de rayos X en la fracción arcilla cálcica nos permitirá reconocer los minerales arcillosos, las impurezas (no-arcillosas), y las distancias entre capas.

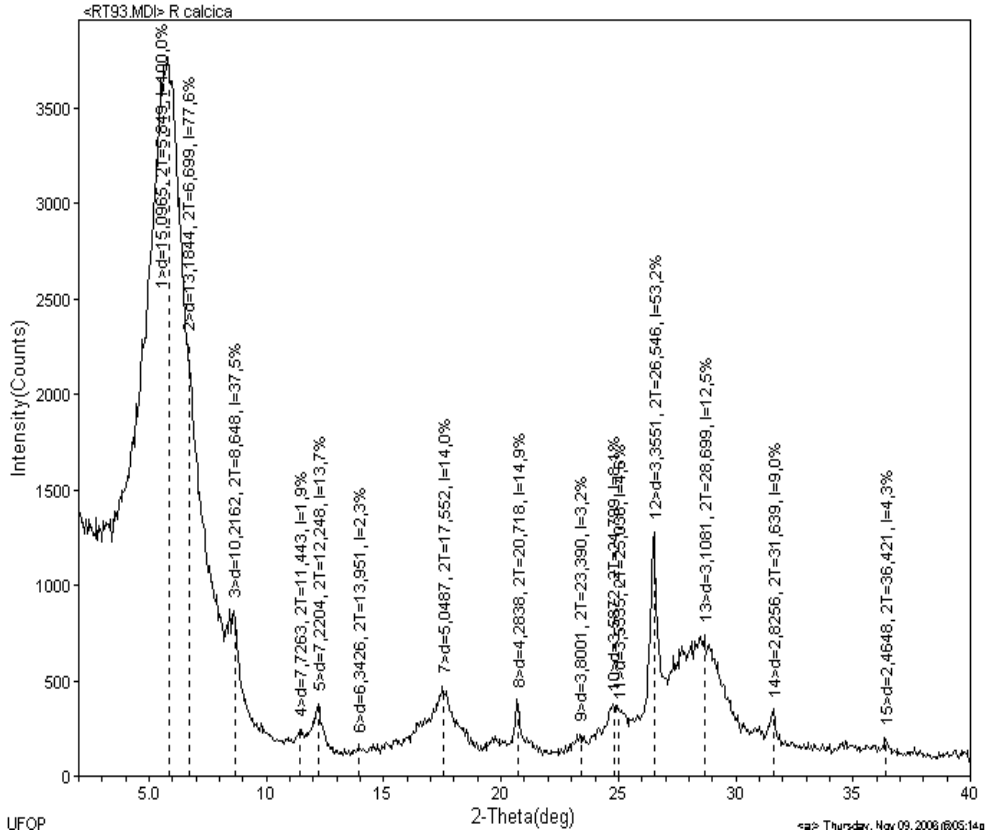


**FIGURA 4.1 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA CALCICA.**

De acuerdo a este difractograma se observa la presencia de montmorillonita d(001) = 15.09Å, del grupo de la mica en d(001) = 10.21Å y caolinita en d(001) = 7.22Å. Como principales impurezas se encuentra el cuarzo en d(100) = 4.28Å y en d(101) = 3.35Å, y el feldespato en d= 3.10Å.

Bajo el criterio demostrado en trabajos del Componente 6 por el método propuesto por Mc Ewan (1994) basado en la utilización de glicerol, las arcillas presentes son esmectitas y no vermiculitas, como se evidencia a continuación. Y bajo el criterio demostrado por el método propuesto por Green-Kelly (1953), las esmectitas presentes son principalmente montmorillonitas y no beidelita.

### 4.2.2 Difracción de Rayos x en Fracción Arcilla Sódica

La difracción de rayos X en la fracción arcilla sódica nos permitirá reconocer nuevamente los minerales arcillosos, las impurezas (no-arcillosas), y las distancias entre capas, teniendo en cuenta que esta fracción fue purificada.

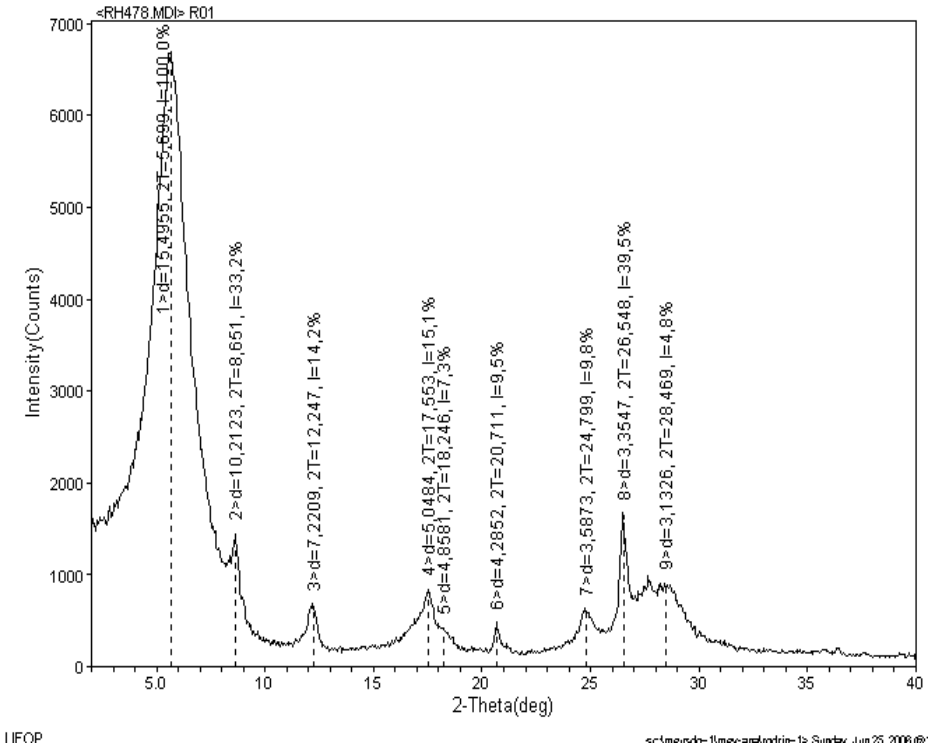


**FIGURA 4.2 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA.**

La intensidad del pico d(001) = 15.49Å que corresponde a la montmorillonita estando en el rango de los 6700, indicando un enriquecimiento de este mineral.

A esta fracción arcilla si se identificó si la arcilla presente era esmectita o vermiculita mediante el método propuesto por Mc Ewan (1994) basado en la utilización de glicerol.

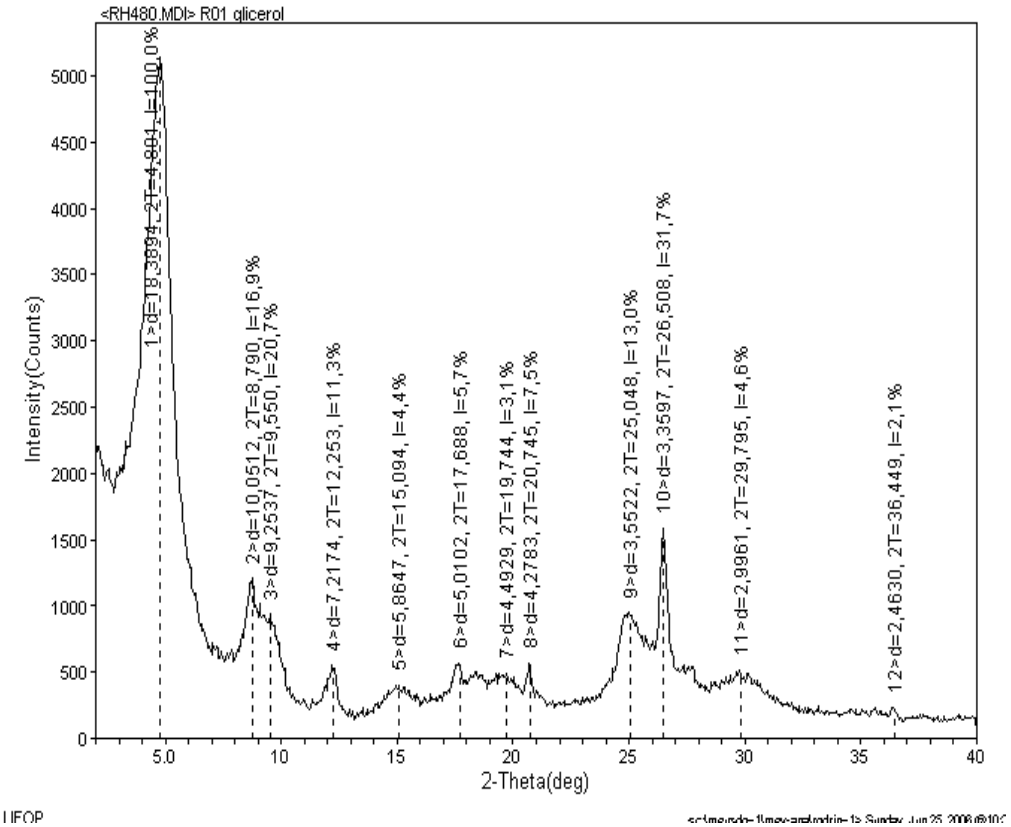


**FIGURA 4.3 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA SATURADA CON GLICEROL.**

El difractograma con saturación de glicerol muestran un incremento de la distancia basal de 15.49Å a 18.39Å, certificando que este mineral es del grupo de las esmectitas.

Finalmente la arcilla fue calentada a 550ºC por cinco horas aproximadamente donde se eliminó el agua intercapas así como también el glicerol, por lo que el espacio intercapas disminuye hasta 12Å como se muestra en la figura 4.4

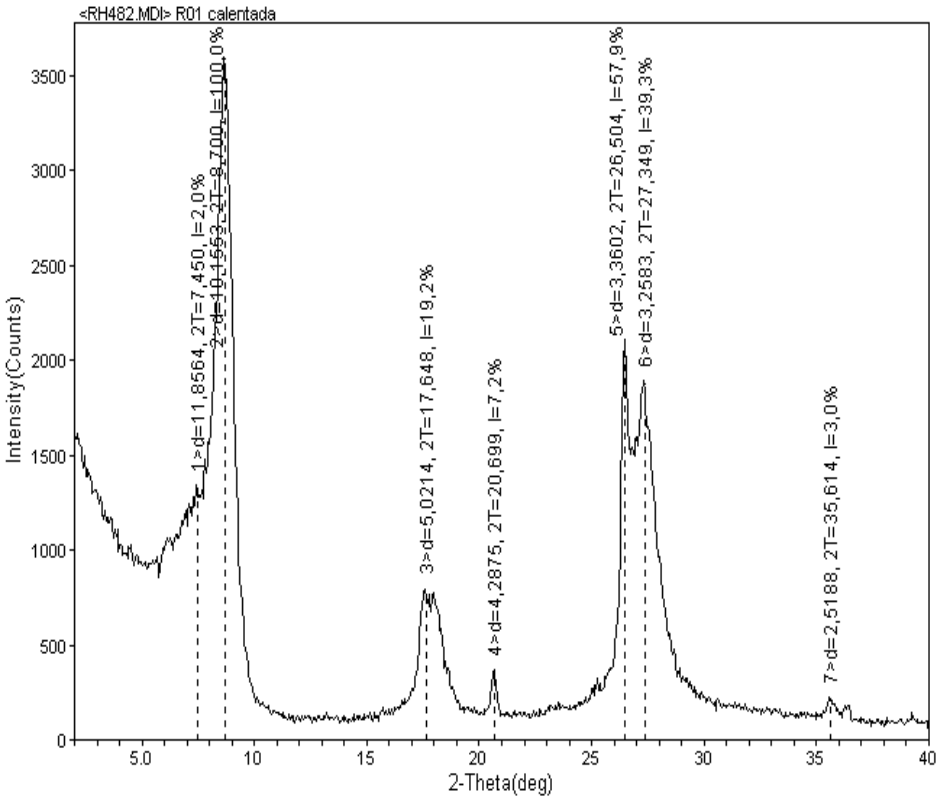


**FIGURA 4.4 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA CALENTADA A 550ºC.**

### 4.2.3 Difracción de rayos X en Arcilla modificada a nivel nanomolecular con sales de alkilomonios.

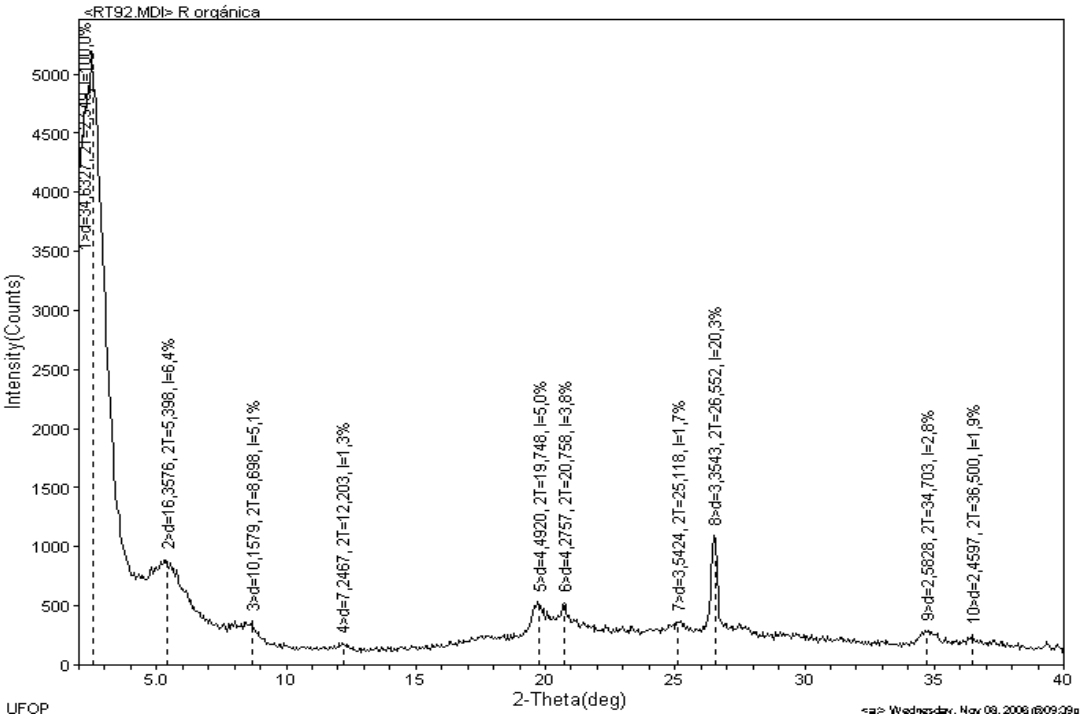


**FIGURA 4.5 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA ARCILLA MODIFICADA A NIVEL NANOMOLECULAR.**

Según el difractograma determinamos que la arcilla aumento más del 100% de su distancia entre capas, desplazándose aproximadamente 7º hacia la izquierda, incluso se puede apreciar un pequeño pico en 2θ = 5.3º donde posiblemente las cadenas de alkilomonio no pudieron introducirse entre las capas de la arcilla.

## 4.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), Análisis de Superficie específica, y % Montmorillonita.

Por el método de azul de metileno la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla sódica tuvo un valor de CEC = 57 meq/100g.

Posteriormente para determinar la superficie específica se utilizó la siguiente relación:

Superficie especifica Total = CEC x 7.48043

Obteniendo como resultado 426,38 m2/g.

De igual manera según de acuerdo a que, la superficie específica de la montmorillonita pura es 810 m2/g, se asumió el porcentaje de montmorillonita en la muestra[i].

El porcentaje de montmorillonita de la arcilla sódica por regla de tres fue de 52.63%

Posteriormente a esta arcilla se la purificó por densidad lo que conllevo tener los siguientes resultados en la muestra.

El resultado del CEC = 80 meq/100g

La Superficie especifica = 598.43

Montmorillonita = 73.88%

Así mismo de la arcilla sódica se obtuvo la siguiente información por el método BET.

| ***Análisis*** | ***Resultados*** |
|---|---|
| Superficie Especifica externa ($m^2/g$) | 67.77 |
| Tamaño medio de Microporos (nm) | 3.948 |
| Tamaño Máximo de Poros (Å) | 1324.2 |
| Volumen Total de Poros (cc/g) | 9.079 E-02 |
| Diámetro Medio (Å) | 53.59 |
| Volumen de Microporos (cc/g) | 3.116E-02 |
| Área de Microporos ($m^2/g$) | 8.823E+1 |

## 4.4 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Este análisis es muy importante para la verificación de los minerales observados en Difractometria de Rayos X en la fracción arcilla cálcica.

También fue realizado para poder verificar los cambios después del proceso de intercambio catiónico así como después de la modificación nanomolecular.

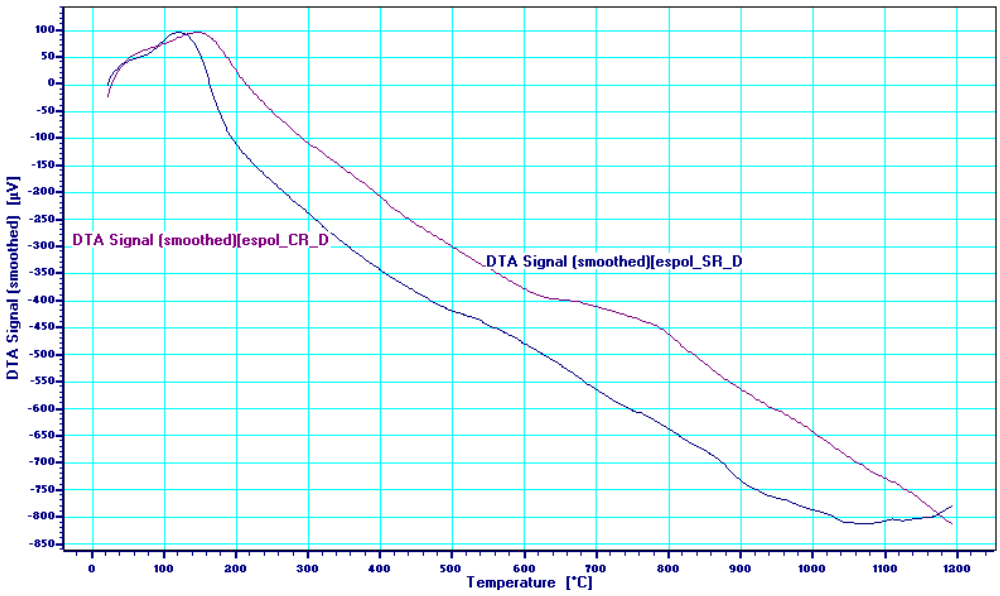


**FIGURA 4.6. ANÁLISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LA FRACCIÓN ARCILLA CÁLCICA Y ARCILLA SODICA.**

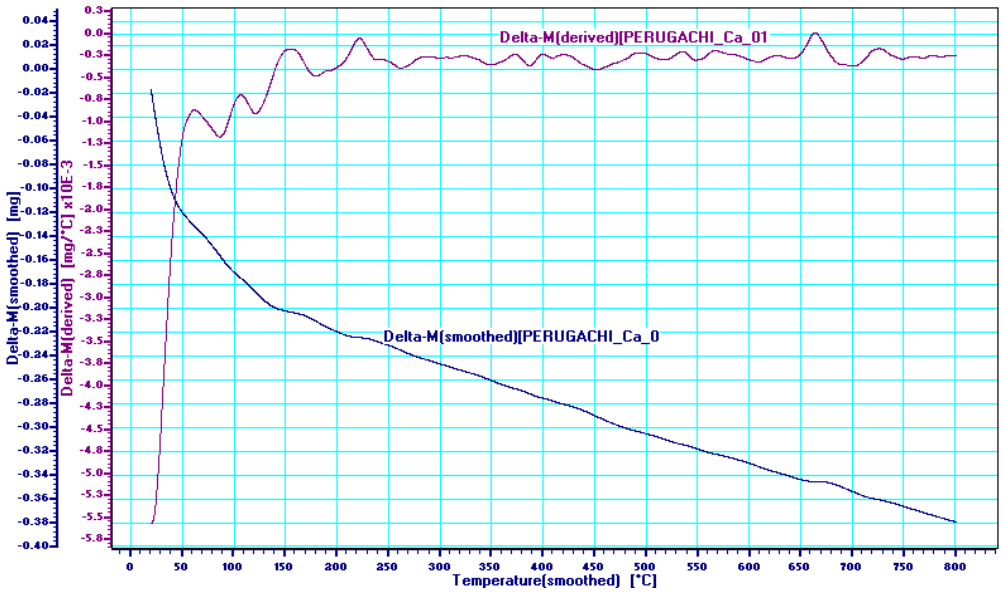


**FIGURA 4.7. ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA CALCICA.**

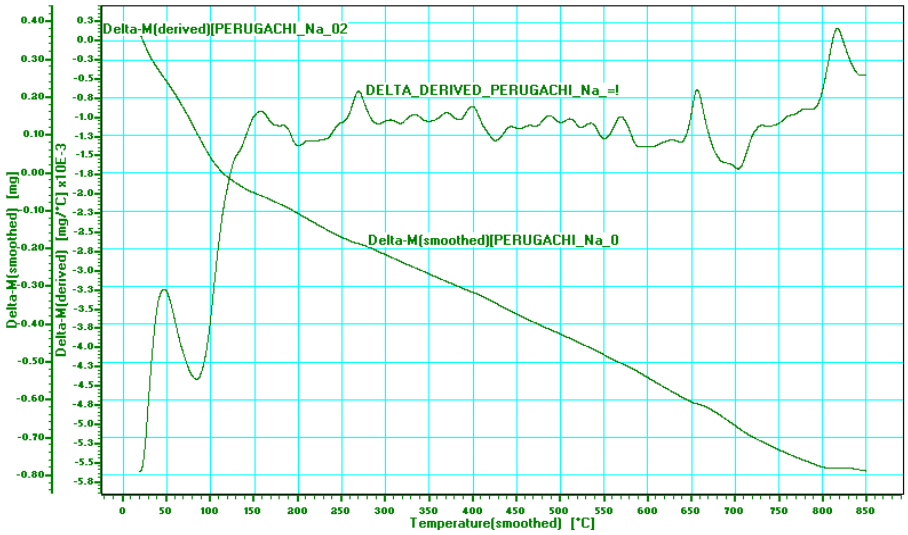


**FIGURA 4.8. PRIMER ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA SODICA.**

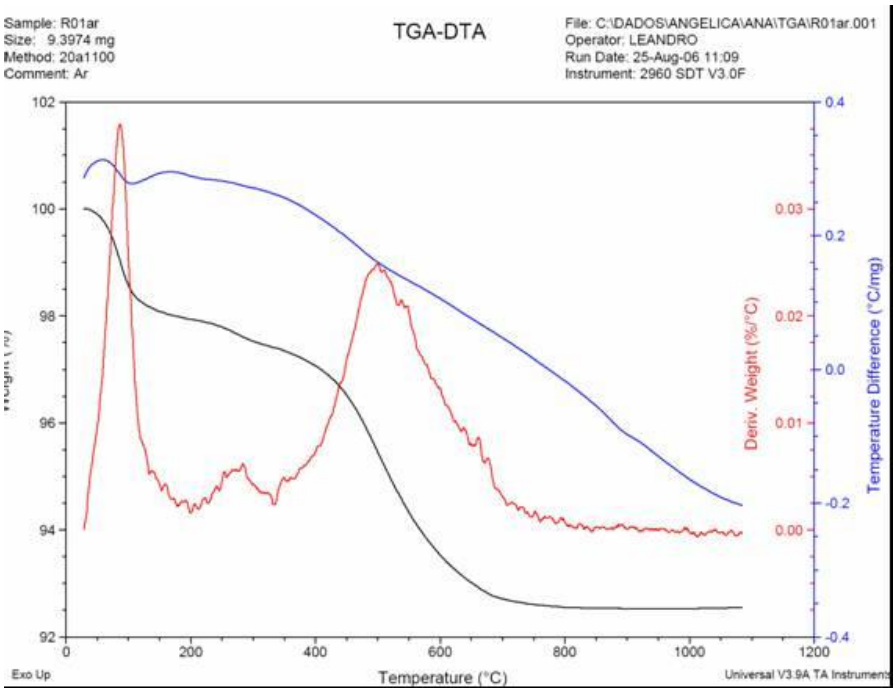


**FIGURA 4.9. SEGUNDO ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA SODICA REALIZADA POR LA UFOP.**

De la curva presentada en la Figura 4.6 para la arcilla cálcica se observa el gran pico endotérmico a 110ºC, correspondiente a la eliminación del agua de la intercapas y de la superficie externa. Este pico puede ser enmascarado por el primer pico de la mica que ocurre a los 150ºC. Para el caso de la sódica, este pico esta desplazado hacia la izquierda, debido al proceso de purificación en el cual se eliminó parcialmente la mica.

Es importante también observar en las figuras 4.7 y 4.8 que la arcilla sódica a los 100ºC pierde 1.5% mas de agua que la arcilla cálcica, características de ellas.

A continuación, encontramos una pendiente más suave en la curva de la arcilla cálcica, la cual se puede observar a partir de los 200ºC que de acuerdo a la literatura (Santos 1989; Amorin, 2004) pertenecen a una esméctica cálcica como producto de perdida de agua coordenada de los iones calcio. Este pico característico se encuentra entre los 150ºC y 250ºC.

Para el caso de la arcilla cálcica, la fuerza de coordinación del agua con el calcio es mayor que la del agua con el sodio, debido a que el calcio es un ion divalente más pequeño creando un campo electrostático mayor, por lo que necesitará más energía para eliminar el agua

coordinada con el calcio. Efectivamente, una vez eliminada el agua, las pendientes entre las dos curvas son casi paralelas.

Conociendo que las esmectitas a temperaturas mayores a los 400ºC sufren un proceso de dehidroxilación y transformación de fase, A los 510ºC se puede apreciar un ligero cambio endotérmico, característico por la perdida de hidroxilos estructurales de las bentonitas ricas en hierro (4 % en peso según figura 4.7 y 4.8) (Seidov & Alizade, 1996), de acuerdo a su ligero cambio podemos mencionar que este pico no esta influenciado por la presencia de Caolinita ( Mackenzie, 1957) ni por el segundo pico de la mica debido a la baja porcentaje de los mismos en la composición.

A los 750ºC, en la muestra cálcica se puede observar un pequeña reacción endotérmica, que puede indicar o la etapa inicial de transformación de la montmorillonita, la descomposición o cambio de fase de una impureza. Para el caso de la arcilla sódica, donde tuvo un proceso de limpieza mayor, este cambio es menos aparente.

## 4.5 Análisis por Espectroscopia por Infrarrojo.

La espectroscopia por infrarrojo es una técnica utilizada para el reconocimiento mineral arcilloso y no arcilloso, así como materia orgánica presente en las muestras que no poseen estructura

cristalina.

Generalmente la frecuencia y el ancho de la absorbancia de $CH_2$ son sensibles para el arreglo inclinado transversal y al arreglo amorfo, y así como las la densidad de empaquetamiento de la cadenas methyl.

La variación de banda de baja frecuencia esta caracterizado por el alto ordenamiento del arreglo transversal, la alta frecuencia y hinchamiento esta caracterizado para el bajo ordenamiento dando lugar a la amorfidad.

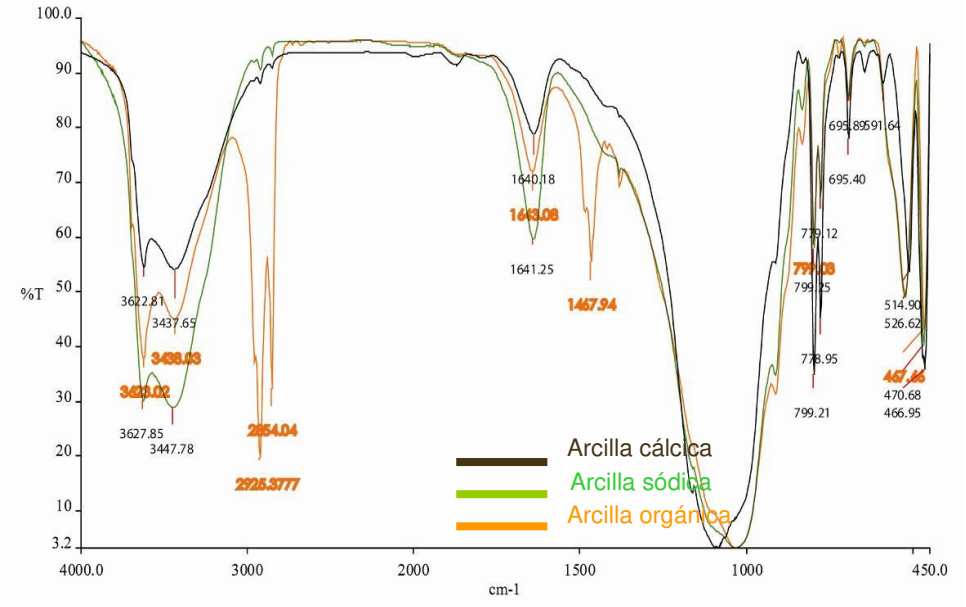


**FIGURA 4.10 ANÁLISIS DE ESPECTROS POR INFRAROJO REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA CALCICA, SODICA Y NANOARCILLA.**

De acuerdo al espectro de la figura 4.10, de la curva cálcica y sódica se determina la presencia predominante de la montmorillonita principalmente a los 3622 $cm^{-1}$ relativas a la vibración de deformación OH de la montmorillonita, así como también se encuentra presencia de cuarzo en 779$cm^{-1}$ .

La diferenciación entre las curvas de la arcilla cálcica y sódica radica en que la absorbancia de la sódica, baja respecto a la cálcica, característico de ella debido a que tiene más facilidad de estiramiento, es decir puede aumentar más la distancia entre capas.

Finalmente la curva del espectro de la nanoarcilla respecto a las demás, se diferencia debido a que aparecieron dos picos más, que pertenecen a las cadenas de alkilomonios con las que se trato las arcillas para su modificación.

Para el tamaño menor a dos micras es ideal para la espectroscopía por infrarrojo evitando así la distorsión y amplitud de las bandas de absorción.

## 4.6 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido.

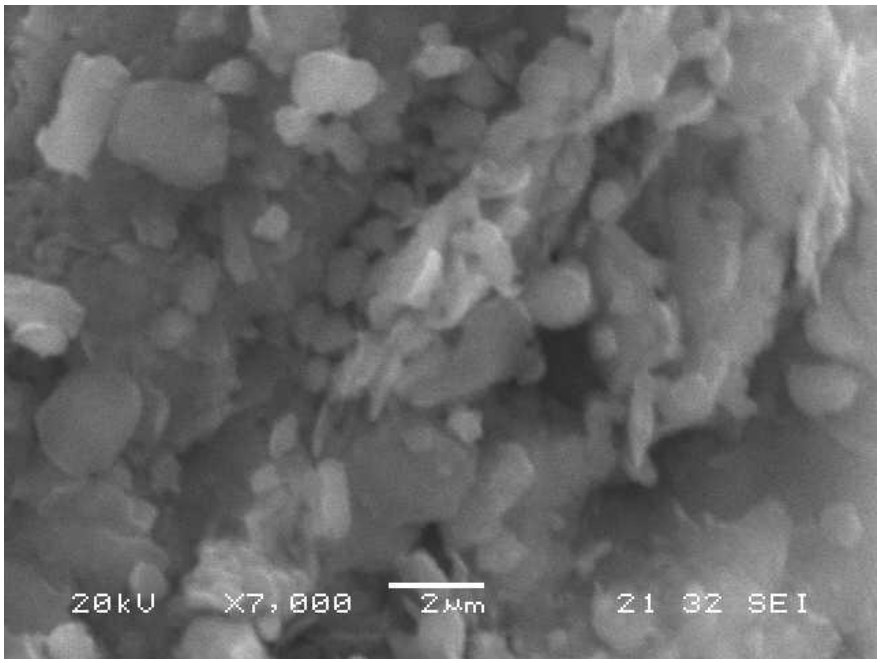


**FIGURA 4.11 MICROGRAFIA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA.**

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite la observación de las partículas a nivel nanométrico, pudiendo determinar la morfología, tamaño de partículas y presencia de minerales amorfos.

De la figura 4.11 se puede observar la estructura laminar característica de la montmorillonita, parecida a una hojuela de maíz (corn flakes).