



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

“Mejoramiento de las Características Tecnológicas de arcillas de la Formación Tosagua y Grupo Ancón mediante procesos de intercambio catiónico”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO DE MINAS

Presentada por:

Ronald Stanley Guerra González

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2006

AGRADECIMIENTO

A los profesores de la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra de la ESPOL por los conocimientos adquiridos durante todo el curso de la carrera.

Al equipo del Componente 6 de Programa VLIR-ESPOL y en especial a la Dra. Cecilia Paredes por todo el apoyo y colaboración en el trabajo de campo en Ecuador.

A la Msc. Ana Morales, por su amistad, orientación, sinceridad, apoyo, durante mi estadía en Brasil. Su ayuda incondicional me incentivó a quedarme por el tiempo que estuve en la pasantía.

Al Dr. Paúl Carrión M. por el apoyo para el trabajo de campo. Su orientación, su amistad moldearon un pensamiento de superación personal.

Al equipo técnico de los laboratorios de Difracción de Rayos-X, Geoquímica, Análisis Térmicos, Metalurgia de la Universidad Federal de Ouro Preto, Brasil.

Al personal de la Fundación Gorceix por el tiempo de la pasantía, por el apoyo en todo lo que estuvo a su alcance.

Al Prof. Marcos Andrade Gonçalves por sus ideas, criterios y correcciones que fueron de gran ayuda para el desarrollo de esta tesis.

Un reconocimiento especial a la Dra. Angélica Fortes Drummond Chicarino Varajão por la ayuda en la concesión de la beca y principalmente por el aporte científico en la realización de la investigación en arcillas de la Península de Santa Elena

A Alberto Recalde, Juan Carlos Guerrero, Javier Montalbán, Ing. Mauricio Cornejo, Ing. Miguel González, por su valiosa ayuda.

A la familia que a la distancia me apoyo, incentivándome para lograr mis objetivos. A mi madre, Blanca González, por sus rezos, consejos, amor. A mi padre, Wilder Guerra, por su enseñanza, consejos. A mis hermanos, Wilder y Dayana por su gran amistad y compañía. A mi tía Carmen considerada como mi segunda madre, por todo el amor brindado.

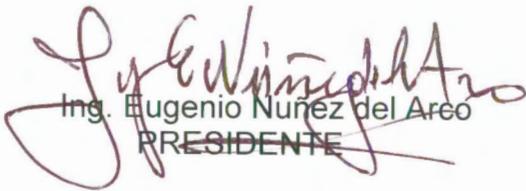
DEDICATORIA

MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MIS TÍOS Y TÍAS

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Ing. Eugenio Nuñez del Arco
PRESIDENTE



Dra. Cecilia Paredes V.
DIRECTORA DE TESIS



Dra. Elizabeth Peña
VOCAL



Dr. Fernando Morante
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponden exclusivamente, y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

RESUMEN

Estudios basados principalmente en la caracterización mineralógica de las arcillas de la Península de Santa Elena a nivel de Ingeniería es necesaria en vista a la creciente demanda de materias primas de alta calidad. Esta tesis con base a lo anteriormente expuesto, estudia dos muestras tomadas en formaciones diferentes en una campaña de muestreo.

Durante el trabajo de campo se recolectaron muestras, obteniéndose posteriormente el porcentaje de humedad y el análisis granulométrico. Se identificó el grupo, subgrupo y especie mineral predominante a través de Difracción de Rayos X en la fracción total y fracción arcilla, con soluciones de KCl, $MgCl_2$ y LiCl. Técnicas instrumentales posteriores tales como capacidad de intercambio de cationes, pérdida al fuego, superficie específica (BET), análisis de composición química (Fluorescencia de Rayos X), análisis térmicos (ATD y ATG) , espectroscopia de infrarrojo, análisis ópticos (MEV). Se objetivó una arcilla con mejores propiedades tecnológicas, utilizando tratamientos con NaCl y Na_2CO_3 .

Fué identificado como arcillo-mineral predominante la montmorillonita. No existió cambio en la estructura después del intercambio, sin embargo, hubo un incremento en la superficie específica y capacidad de intercambio para cada una de las muestras.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN.....	II
INDICE GENERAL.....	III
ABREVIATURAS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE FOTOS.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	2
1.1 Localización	2
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Metodología utilizada.....	7
1.3.1 Trabajo de Campo.....	7
1.3.2 Trabajo de laboratorio.....	8
1.3.2.1 Preparación de las muestras.....	8
1.3.2.2 Porcentaje de Humedad.....	8
1.3.2.3 Análisis Granulométrico.....	9

1.3.2.4	Difractometría de Rayos X.....	14
1.3.2.5	Análisis Químico.....	17
1.3.2.6	Análisis Térmicos.....	18
1.3.2.7	Densidad.....	18
1.3.2.8	Superficie específica externa.....	19
1.3.2.9	Superficie Específica Total y Capacidad de Intercambio Catiónico.....	19
1.3.2.10	Espectroscopia de infrarrojo.....	20
1.3.2.11	Microscopia Electrónica de Barrido.....	21



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**

CAPÍTULO 2

2.	ESTUDIO DEL ARTE DE LAS ARCILLAS.....	22
2.1	Bentonita, definición, tipos y aplicaciones.....	40
2.2	Intercambiabilidad de cationes: características generales e importancia.....	43

CAPÍTULO 3

3.	REVISIÓN GEOLÓGICA.....	58
3.1	Geología de la Península de Santa Elena.....	58
3.2	Geología local.....	67
3.2.1	Grupo Ancón.....	67
3.2.2	Formación Tosagua.....	73

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y TECNOLÓGICA.....	77
4.1 Porcentaje de humedad.....	79
4.2 Análisis Granulométrica.....	80
4.3 Difracción de Rayos X.....	81
4.3.1 Difracción de Rayos X en la Fracción total.....	81
4.3.2 Difracción de Rayos X en la Fracción Arcilla.....	85
4.3.2.1 Saturación con glicerol.....	86
4.3.2.2 Saturación con soluciones $MgCl_2$ y KCl	91
4.3.2.3 Saturación con solución de $LiCl$	98
4.3.2.4 Intercambio catiónico de la arcilla de la arcilla con soluciones de $NaCl$ y Na_2CO_3	102
4.4 Análisis Químico.....	107
4.4.1 Pérdida al Fuego.....	107
4.4.2 Análisis Químico.....	108
4.5 Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico.....	113
4.6 Densidad.....	120
4.7 Superficie Específica Externa.....	122
4.8 Capacidad de Intercambio Catiónico y Superficie Específica Total.....	124
4.9 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo.....	127

4.10 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido.....	134
---	-----

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	138
--	-----

ANEXOS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREVIATURAS

Km	kilómetro
mm	milímetro
cm	centímetro
μm	micrómetro
nm	nanómetro
cm^{-1}	inverso-Centímetro
Kg	kilogramo
mmHg	milímetro de Mercurio
ml	mililitro
min	minuto
rpm	revoluciones por minuto
gr	gramo
μS	micro siemens
kV	kilovoltio
Kcal	kilocaloría
HE	energía de hidratación
Å	amstrong
M	molaridad
N	normalidad
PH	potencial de Hidrogeno
$^{\circ}\text{C}$	grados Centígrados
$^{\circ}\text{K}$	grados Kelvin
meq	mili equivalentes
I	intensidad
K^{+}	ión Potasio
Na^{+}	ión Sodio
Li^{+}	ión Litio
Rb^{+}	ión Rubidio
NH_4^{+}	ión Amonio
Ca^{+2}	ión Calcio

Mg ⁺²	ión Magnesio
Ba ⁺²	ión Bario
Fe ⁺²⁻³	ión Hierro
Sr ⁺²	ión Estroncio
Al ⁺³	ión Aluminio
Ni ⁺³	ión Níquel
Si ⁺⁴	ión Sílice
(OH) ⁻	ión Oxidrila
O ⁻²	molécula de Oxígeno
SiO ₂	molécula de Silicato
FeO	molécula de Oxido de Hierro II
Fe ₂ O ₃	molécula de Oxido de Hierro III
Al ₂ O ₃	molécula de Oxido de Aluminio
H ₂ O	molécula de Agua
HCl	ácido clorhídrico
Na ₂ CO ₃	carbonato de sodio
NaCl	cloruro de sodio
Sm	esmectita
Mont	montmorillonita
Mc	mica
Ka	caolinita
Q	cuarzo
Fp	feldespato
Ca	calcita

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Localización de los lugares de muestreo en la Península de Santa Elena, Provincia del Guayas, Ecuador.....	6
Figura 2.1	Diagrama esquemático de (a) la unidad estructural tetraédrica y (b) arreglo de las unidades tetraédricas (Grim, 1953).....	24
Figura 2.2	Diagrama esquemático de (a) la unidad estructural octaédrica y (b) arreglo de las unidades octaédricas (Grim, 1953).....	25
Figura 2.3	Representación de la estructura cristalina de la caolinita (Grim, 1953).....	28
Figura 2.4	Disposición de dos capas del arcillo-mineral caolinita (Mc Bride, 1994).....	30
Figura 2.5	Representación de la estructura cristalina de la illita (Grim, 1953).....	31
Figura 2.6	Disposición de dos capas del arcillo-mineral illita (McBride, 1994).....	32
Figura 2.7	Representación de la estructura cristalina de la esmectita (Grim, 1953).....	33
Figura 2.8	Disposición de dos capas del arcillo-mineral esmectita (Mc Bride, 1994).....	34
Figura 2.9	Doble capa iónica Weiser, H.B. (1939).....	46
Figura 2.10	Carga estructural originada en la hoja octaédrica visualizando el efecto en el comportamiento del catión. (McBride, 1994).....	51
Figura 2.11	Carga estructural originada en la hoja tetraédrica visualizando el efecto en el comportamiento del catión. (McBride, 1994).....	51
Figura 2.12	Diagrama esquemático de iones monovalentes y divalentes retenidos en una esmectita con carga generada en la hoja	

	octaédrica. (a) Superficie externa (b) Región intercapa. (McBride, 1994).....	55
Figura 3.1	Rasgos estructurales del sur-oeste del Ecuador (Del Arco <i>et al.</i> , 1983).....	60
Figura 3.2	Columna estratigráfica correspondiente a las formaciones visitadas en la Península de Santa Elena (Del Arco, 1983).....	69
Figura 4.3.1	Difractograma representativo de la fracción total de la muestra FT-01 (Sm:Esmectita, Gp:Yeso, Ka:Caolinita, Q:Cuarzo, Fp:Feldespato, Ca:Calcita, Do:Dolomita).....	82
Figura 4.3.2	Difractograma representativo de la fracción total de la muestra GA-01.....	83
Figura 4.3.3	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01 en sus estados: Seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada a 550°C.....	87
Figura 4.3.4	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01 en sus estados: Seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada a 550°C.....	88
Figura 4.3.5	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01 saturada con MgCl ₂ , en sus tres estados: Seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada a 300°C.....	93
Figura 4.3.6	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01 saturada con MgCl ₂ , en sus tres estados: Seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada a 300 °C.....	94
Figura 4.3.7	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01 saturada con KCl, en sus cuatro estados: Seca al ambiente, saturada con glicerol, calentada a 350 y 550°C.....	96

Figura 4.3.8	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01 saturada con KCl, en sus estados: Seca al ambiente, saturada con glicerol, calentada a 350°C (Mont : Montmorillonita).....	97
Figura 4.3.9	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01 saturada con LiCl en sus dos estados: Seca al ambiente y saturada con glicerol después de calentada....	100
Figura 4.3.10	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01 saturada con LiCl en sus dos estados: Seca al ambiente y saturada con glicerol después de calentada....	101
Figura 4.3.11	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01 secada al ambiente: a) Antes del intercambio b) Saturada con Na ₂ CO ₃ c) Saturada con NaCl.....	104
Figura 4.3.12	Difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01 secada al ambiente: a) Antes del intercambio b) Saturada con Na ₂ CO ₃ c) Saturada con NaCl.....	105
Figura 4.5.1	Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico de la fracción arcilla en la muestra FT-01 antes del tratamiento químico.....	113
Figura 4.5.2	Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico de la fracción arcilla en la muestra GA-01 antes del tratamiento químico.....	114
Figura 4.5.3	Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico de la fracción arcilla en la muestra FT-01, saturada con a) Na ₂ CO ₃ y b) NaCl.....	117
Figura 4.5.4	Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico de la fracción arcilla en la muestra GA-01, saturada con a) Na ₂ CO ₃ y b) NaCl.....	118
Figura 4.9.1	Espectros de infrarrojo por reflexión representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01.....	127

Figura 4.9.2	Espectros de infrarrojo por reflexión representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01.....	128
Figura 4.9.3	Espectros de infrarrojo por refracción representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01.....	129
Figura 4.9.4	Espectros de infrarrojo por refracción representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01.....	130
Figura 4.10.1	Micrografía de la fracción arcilla en la muestra FT-01.....	134
Figura 4.10.2	Micrografía representando la aglomeración y morfología de la fracción arcilla en la muestra GA-01.....	135
Figura 4.10.3	Micrografía de la fracción arcilla en la muestra FT- 01: a) con Na_2CO_3 b) con NaCl	136
Figura 4.10.4	Micrografía de la fracción arcilla en la muestra GA-01: a) con Na_2CO_3 b) con NaCl	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Parámetros técnicos para la separación granulométrica (UFOP, 2002).....	10
Tabla 1.2	Tiempo de sedimentación de la fracción arcilla para una profundidad de 5 cm a diversas temperaturas (EMBRAPA, 1997).....	12
Tabla 2.1	Clasificación de los filosilicatos relacionado con los arcillo-minerales, (Brindley & Brown, 1980).....	26
Tabla 2.2	Capacidad de intercambio y superficie específica determinada por diferentes autores.....	39
Tabla 2.3	Capacidad de intercambio expresado en meq /100 gr. de arcilla tomados a PH = 7 (Grim, 1962).....	48
Tabla 2.4	Relación entre la energía de hidratación de los cationes monovalentes con su radio iónico (Gast, 1969).....	50
Tabla 4.1	Porcentajes de humedad de las muestras FT-01 y GA-01.....	79
Tabla 4.2	Análisis granulométrico de las muestras FT-01 y GA-01.....	80
Tabla 4.3.1	Resumen de valores obtenidos en los difractogramas representativos de la fracción total.....	84
Tabla 4.3.2	Resumen de valores obtenidos en los difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra FT-01, en sus estados: seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada.....	86
Tabla 4.3.3	Resumen de valores obtenidos en los difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestra GA-01, en	

	sus estados: seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada.....	89
Tabla 4.3.4	Resumen de valores obtenidos en los difractogramas representativos de la fracción arcilla de las muestras FT-01 y GA-01, saturada con $MgCl_2$: seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada.....	92
Tabla 4.3.5	Resumen de valores obtenidos en los difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestras FT-01 y GA-01, saturada con KCl en sus cuatro estados.....	95
Tabla 4.3.6	Resumen de valores obtenidos en los difractogramas representativos de la fracción arcilla de la muestras FT-01 y GA-01, saturada con LiCl en sus dos estados.....	102
Tabla 4.3.7	Composición mineralógica de las muestras FT-01 y GA-01 saturadas con Na_2CO_3 y NaCl.....	103
Tabla 4.4.1	Porcentaje de pérdida de la fracción arcilla calcinada a $1050^\circ C$	107
Tabla 4.4.2	Cuadro comparativo de las composiciones químicas de la muestra FT-01 en la fracción arcilla antes y después de las saturaciones con NaCl y Na_2CO_3	108
Tabla 4.4.3	Cuadro comparativo de las composiciones químicas de la muestra FT-01 en la fracción arcilla antes y después de las saturaciones con NaCl y Na_2CO_3	108
Tabla 4.4.4	Cuadro comparativo de las composiciones químicas de las muestras FT-01, GA-01 sujetas a las saturaciones con NaCl y Na_2CO_3 y las bentonitas de Wyoming (EUA) y Cheto (EUA).....	111
Tabla 4.4.5	Costo de cada químico referido a la marca Scharlaut.....	112
Tabla 4.6.1.	Densidad de las muestras natural y después tratamiento químico con las soluciones de Na_2CO_3 y de NaCl.....	120
Tabla 4.7.1	Parámetros calculados por el método B.E.T.....	122

Tabla 4.8.1	Capacidad de intercambio catiónico antes y después tratamiento químico.....	123
Tabla 4.8.2	Superficie específica total antes y después tratamiento químico.....	124
Tabla 4.8.3	Superficie específica interna, externa y total para las muestras FT-01 y GA-01 antes de las saturaciones.....	126
Tabla 4.9.1	Valores de las bandas de los espectros de infrarrojo por transmisión y reflexión difusa para la muestra FT-01 y su identificación mineralógica.....	131
Tabla 4.9.2	Valores de las bandas de los espectros de infrarrojo por transmisión y reflexión difusa para la muestra FT-01 y su identificación mineralógica.....	132

ÍNDICE DE FOTOS

Foto 1.1	Entrada al depósito de arcilla del Grupo Ancón donde fue recogida la muestra GA-01,.....	4
Foto 1.2	Vista panorámica de la entrada principal al depósito de arcilla de la Formación Tosagua donde fue recogida la muestra FT-01 (Comuna Buenos Aires)	5
Foto 3.1	Muestra GA-01 recolectada en área próxima a la carretera asfaltada Ancón - Anconcito.....	70
Foto 3.2	El área de muestreo pertenece al campo petrolífero Ancón. En esta foto se observa una unidad de bombeo de petróleo ya abandonada.....	71
Foto 3.3	Detalle de la arcilla recolectada en forma de agregados terrosos de color café claro con material calcáreo y materia orgánica. ...	72
Foto 3.4	Cauce de río donde fue tomada la muestra FT-01.....	74
Foto 3.5	Pozo de prospección de agua que muestra la litología a nivel raso del sitio de muestreo.	75
Foto 3.6	Bloque de arenisca incrustado en una matriz arcillosa.....	76

INTRODUCCIÓN

La Península de Santa Elena, localizada al Suroeste del Ecuador, es ahora un foco de interés investigativo, debido a la potencial existencia de materias primas para la industria de la construcción, tal como la arcilla. La Msc. Ana Morales Carrera (2003) fué una de las pioneras en realizar estudios sobre caracterización de arcillas del Grupo Ancón en un área donde se encuentra ejerciendo sus labores la empresa HOLCIM.

En base a la gran demanda en el mercado ecuatoriano por esta materia prima, cuyo abastecimiento se debe a importaciones realizadas a países vecinos, el presente trabajo se enfocó en identificar el tipo de arcillas de muestras pertenecientes a las Formaciones Tosagua y Grupo Ancón, utilizando técnicas de caracterización que permitieron conocer sus características mineralógicas, físicas y químicas; para posteriormente transformarla a una arcilla sódica con la finalidad de ampliar su utilización en diferentes industrias.

CAPÍTULO 1

1. CONSIDERACIONES GENERALES



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

1.1 Localización

La Península de Santa Elena (PSE), que es el área de estudio para este trabajo, esta localizada al suroeste del Ecuador, formando parte de la Provincia del Guayas (Figura 1.1) donde ocupa un área de aproximadamente 12.000 km². Desde Quito, capital del Ecuador, hasta la península son aproximadamente 560 km de carretera asfaltada, pasando por Santo Domingo de Los Colorados y Guayaquil. Además, Guayaquil se encuentra a aproximadamente a 170 km de Salinas, la carretera asfaltada Guayaquil - Salinas es la principal vía de acceso. Cabe recalcar que carreteras secundarias no asfaltadas permiten el acceso a los depósitos donde fueron recolectadas las muestras.

Las dos muestras seleccionadas GA-01 y FT-01 son parte de las unidades litológicas denominadas Grupo Ancón y Formación Tosagua, respectivamente. Para la muestra GA-01, el acceso al depósito es a través de la carretera Ancón-Anconcito, tomando el tercer desvío (Foto 1.2) desde una gasolinera REPSOL ubicada a la salida de Ancón. Para la muestra FT-01, el acceso al depósito fue por medio de un desvío en el kilómetro 110, de la carretera principal de la vía Guayaquil-Salinas, entrando por la comuna Buenos Aires (Foto 1.1). A aproximadamente 3 Km en la carretera secundaria Buenos Aires – Sacachún, se encuentra un cauce de río. A 2 Km a lo largo de este cauce, fue recogida la muestra en uno de los dos pozos existentes previamente al trabajo de investigación.

1.2 Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo principal:

1.- Identificar a que tipo de arcillas pertenecen dos muestras tomadas en la Península de Santa Elena, utilizando técnicas de caracterización y conocer sus características mineralógicas, físicas y químicas.

2.- Mejorar las características tecnológicas tal como capacidad de intercambio catiónico y superficie específica mediante la saturación con dos diferentes reactivos químicos.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL



FOTO 1.1 ENTRADA AL DEPÓSITO DONDE FUE RECOGIDA LA MUESTRA GA-01.



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**



FOTO 1.2 VISTA PANORÁMICA DE LA ENTRADA PRINCIPAL AL DEPÓSITO DE ARCILLA DE LA FORMACIÓN TOSAGUA DONDE FUE RECOGIDA LA MUESTRA FT-01 (COMUNA BUENOS AIRES).



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

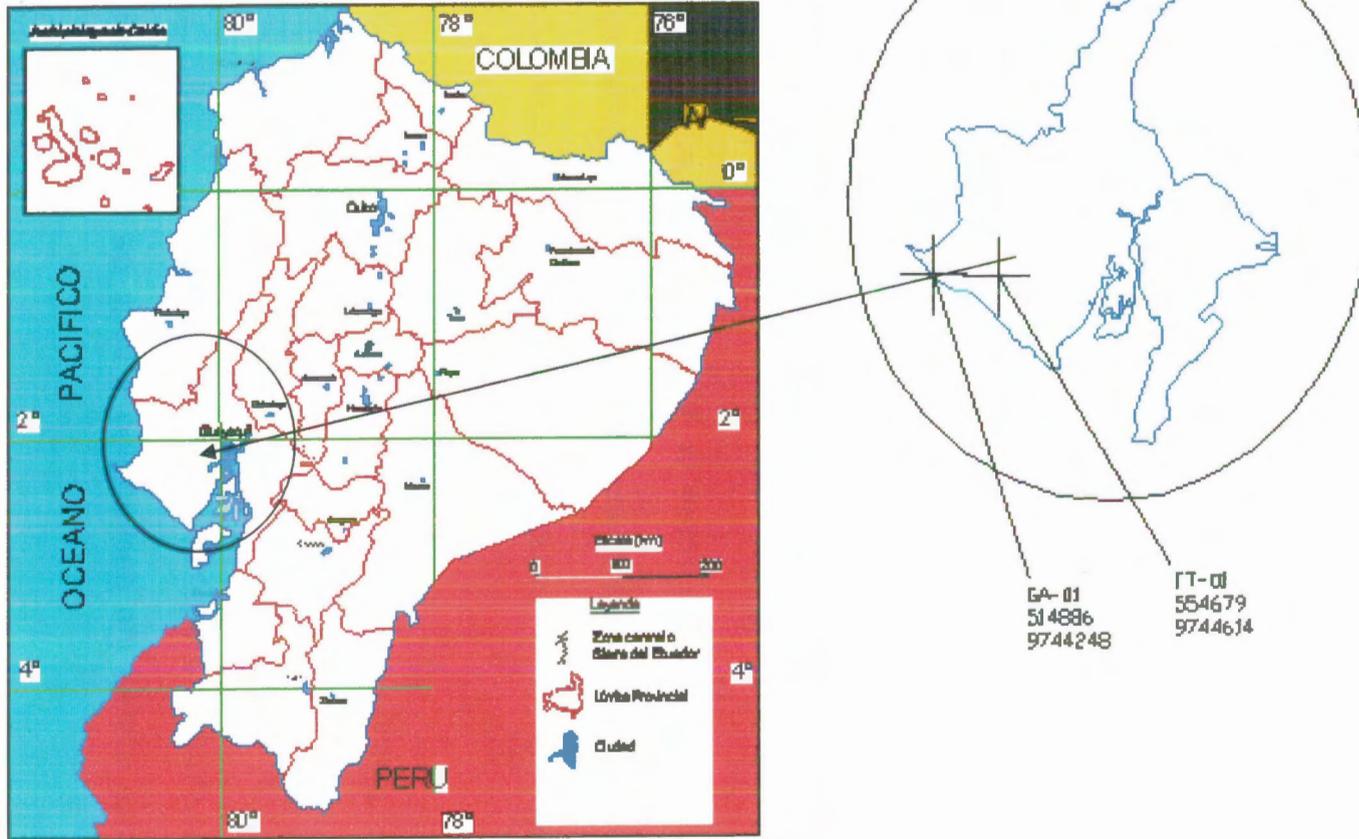


FIGURA 1.1 LOCALIZACIÓN DE LAS LUGARES DE MUESTREO EN LA PENÍNSULA DE SANTA ELENA. PROVINCIA DEL GUAYAS. ECUADOR.

1.3 Metodología utilizada

El presente trabajo fue desarrollado a partir de dos fases principales: trabajo de campo y trabajo de laboratorio.

1.3.1 Trabajo de Campo

Previamente a las salidas de campo, se realizó una recopilación bibliográfica, utilizando mapas geológicos y topográficos, además de la literatura existente sobre la geología de la Península de Santa Elena, permitió identificar las áreas a ser visitadas. Estas áreas incluyen materiales arcillosos de las unidades litológicas: Grupo Ancón y Formación Tosagua.

El trabajo de campo, se realizó durante los meses de diciembre del año 2004 y enero del año 2005, durante este tiempo, fueron recolectadas informaciones geológicas y muestras con peso aproximado de 5 kg cada una, distribuidas aleatoriamente en las unidades litológicas mencionadas.

Gracias a la colaboración y financiamiento de la Componente 6 del Programa VLIR-ESPOL y del Centro de Investigación Científica y

Tecnológica (CYCIT) de la ESPOL, se realizó la primera fase del trabajo.

1.3.2 Trabajo de Laboratorio

Esta segunda fase se inicia en el Laboratorio de Mineralurgia de la Facultad de Ciencias de la Tierra de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (FICT/ESPOL). Posteriormente, todos los análisis fueron realizados en los laboratorios de la Universidad Federal de Ouro Preto (UFOP), en Ouro Preto - Brasil.



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**

1.3.2.1 Preparación de muestras

Los 5 kg. de cada una de las 21 muestras recolectadas fueron homogenizadas, secadas y embaladas en el Laboratorio de Mineralurgia (FICT/ESPOL). Las muestras embaladas fueron enviadas a la UFOP para su caracterización.

1.3.2.2 Porcentaje de Humedad

El porcentaje de humedad fué calculado utilizando una estufa artesanal y una balanza SARTOURUS modelo 1602 MP8-1, en el

laboratorio de Mineralurgia de la ESPOL. Las muestras homogenizadas y cuarteadas fueron colocadas en la estufa durante 24 horas a una temperatura de 45°C (Carver, 1973).

1.3.2.3 Análisis granulométrico

Las fracciones granulométricas encontradas en las muestras son: arena ($>0,053$ mm), limo (entre 0,053 y 0,002 mm) y arcilla (<2 μm), las mismas que se cuantificaron en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X del Departamento de Geología (DEGEO) de la Escuela de Minas (EM) de la UFOP, utilizando materiales tales como: vasos de precipitación de 100, 200, 500 y 1.000 ml, agitador magnético y agitador manual, probetas de 1.000 ml, tamiz de malla 270 (0,053 mm), pipetas de 10 y 50 ml, bastones de teflón, además de vasos de plástico.

Las fracciones granulométricas, luego de recuperadas, fueron secadas en el Laboratorio de Sedimentología del DEGEO utilizando una estufa artesanal. El peso de cada fracción granulométrica se cuantificó en una balanza analítica BEL ENGINEERING, marca UMARK 210A en el Laboratorio de Geoquímica del DEGEO.

La recuperación de la fracción arcilla fue realizada a través de dos métodos: el método por centrifugación y el método de pipeta. El método de centrifugación fué adoptado para preservar las propiedades intrínsecas de las arcillas, sin contaminarlas con reactivos para su análisis químico. Para esto se utilizó una centrifugadora FANEM modelo Centrifuga 215 y un dispersador ultrasónico SONOMAX 450. Primeramente se procedió a dispersar las partículas a través del dispersador ultrasónico por aproximadamente tres minutos. A continuación se prepararon varias alícuotas de 45 ml, colocándolas en la centrifuga por 8 minutos a una velocidad de 750 rpm. La separación de fracciones granulométricas dependiendo del tiempo y velocidad de rotación, parametrizadas para la centrifugadora, están en la Tabla 1.1.

Fracción (μ)	Tiempo (min)		
	750 rpm	2500 rpm	5000 rpm
> 2,0	07 - 08	-----	-----
> 1,0	18	-----	-----
> 0,5	66	07	03
> 0,4	103	11	04
>0,3	181	18	06
>0,2	403	38	11
>0,1	1618	147	38



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 1.1 PARÁMETROS TÉCNICOS PARA LA SEPARACIÓN GRANULOMÉTRICA (UFOP, 2002)

El método de pipeta se realizó a través de normas propuestas por la EMBRAPA (1997). Consiste en el principio de velocidad de caída de las partículas componentes del suelo, en este caso, de la arcilla analizada. La velocidad de caída es dependiente del peso, tamaño de las partículas, temperatura de la mezcla. En la Tabla 1.2 se muestra una relación entre la temperatura de la mezcla arcilla-agua destilada y tiempo de sedimentación. Antes de proceder, se utilizan reactivos para la eliminación de elementos que afectan la dispersión del sistema agua-arcilla. La presencia de materia orgánica y calcáreo son las sustancias perjudiciales para esta dispersión y para la separación granulométrica (Gomes, 1986).

Para eliminar la materia orgánica presente, se adicionaron 50 ml de agua destilada a 50 gr de arcilla y cantidades sucesivas de 5 ml de agua oxigenada (H_2O_2) hasta que pare la reacción efervescente de la mezcla arcilla-agua oxigenada. Luego de dejar en reposo durante una noche, esta mezcla fue colocada en un horno a temperatura entre 50 y 60°C con una última dosis de agua oxigenada. Sin observar más la reacción efervescente, la muestra fue lavada con cantidades adicionales de agua destilada y luego secada en estufa a una temperatura máxima de 60°C (EMBRAPA, 1997).

Temperatura °C	Tiempo	Temperatura °C	Tempo
10	5h 11'	23	3h 43'
11	5h 03'	24	3h 38'
12	4h 55'	25	3h 33'
13	4h 47'	26	3h 28'
14	4h 39'	27	3h 24'
15	4h 33'	28	3h 19'
16	4h 26'	29	3h 15'
17	4h 20'	30	3h 10'
18	4h 12'	31	3h 07'
19	4h 06'	32	3h 03'
20	4h 00'	33	2h 58'
21	3h 54'	34	2h 55'
22	3h 48'	35	2h 52'



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 1.2 TIEMPO DE SEDIMENTACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLA PARA UNA PROFUNDIDAD DE 5 CM A DIVERSAS TEMPERATURAS (EMBRAPA, 1997)

Para la eliminación de material calcáreo se utilizó ácido clorhídrico en una concentración de 10% (Carver, 1973; in EMBRAPA, 1997). La adición de ácido clorhídrico fue en cantidades sucesivas de 5ml, hasta que la mezcla arcilla-ácido no produzca más efervescencia.

Después de cada proceso se procede a un lavado. El lavado de la mezcla consiste en eliminar la concentración de sales, agitando la mezcla, eliminando el líquido sobrenadante después de la

decantación de la muestra. Este procedimiento es repetido hasta que la mezcla no decante.

Después de este tratamiento, aproximadamente 10 gr de muestra se mezclaron con 100 ml de agua destilada y se agregaron 10 ml de hidróxido de sodio 1M, reactivo que actúa como dispersante. Esta mezcla permaneció en reposo durante una noche, luego de lo que se colocó la mezcla en un agitador mecánico por 30 minutos. A continuación, la mezcla fue tamizada en malla 270, siendo el retenido la fracción arena, por lo tanto, el pasante las fracciones limo y arcilla. El pasante fue colocado en una probeta de 1.000 ml, completando el volumen con agua destilada y agitando con un agitador metálico manual.

Dependiendo de la temperatura de la mezcla, fue calculado el tiempo de sedimentación para una profundidad de 5 cm. en la Tabla 1.2 presentada anteriormente.

Luego de este tiempo, con una pipeta de 50 ml fue recuperada una fracción de arcilla, tomándose un volumen correspondiente al 5% del total contenido en la probeta. La fracción limo será la diferencia entre el peso original de 10 gr menos arena y menos arcilla.

1.3.2.4 Difractometría de Rayos X

Estos análisis fueron realizados, utilizando un difractómetro de marca RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAX con goniómetro horizontal, radiación $K\alpha\text{Cu}$. La velocidad de lectura fue de $1,2^\circ$ por segundo con barrido de 2 a 70° para la fracción total, que corresponde a la muestra recolectada en el campo y molida. La velocidad lectura de $0,6^\circ$ por segundo con barrido de 2 a 35° fue para la fracción arcilla, que es la fracción menor a $2\ \mu\text{m}$.

La metodología de saturación con MgCl_2 fue realizada mezclando 1 gr de arcilla con 10 ml de solución de MgCl_2 con concentración de $0,5$ M. Esta mezcla fue centrifugada en un centrifugador FANN, a 2000 rpm por 15 minutos, para luego descartar el sobrenadante. La saturación, centrifugación y el descarte fue repetido por dos veces más. Luego, la muestra saturada fue lavada dos veces con etanol en concentraciones de 50% y 95% alternadamente. Con esta muestra saturada se preparó la lámina orientada que fue analizada en tres estados: seca al ambiente, saturada con glicerol y calentada a 550°C durante 5 horas (Walter, 1958; Gomes, 1986).

La saturación con KCl fue realizada mezclando 1 gr de arcilla con 10 ml de una solución de KCl con concentración de 1,0 M. El procedimiento a seguir fue el mismo del proceso con $MgCl_2$ ya mencionado. Con esta muestra saturada se preparó la lámina orientada que fue analizada en cuatro estados: seca al ambiente, saturada con glicerol, calentada a 350 °C durante 5 horas y calentada a 550°C durante 5 horas (Walter, 1958; Gomes, 1986).

La saturación con LiCl fue realizada mezclando 1 gr de arcilla con 10 ml de una solución de LiCl con concentración de 1,0 M. La lámina orientada que se preparó con esta arcilla saturada fue analizada en dos estados: seca al ambiente y saturada con glicerol después de calentada a 300°C durante 12 horas (Green-Kelly, 1953).

Las láminas orientadas fueron preparadas formando una película fina de arcilla en una placa de vidrio. Para esto se necesita desagregar la muestra hasta un tamaño menor a 2 μm . La desagregación puede ser realizada mecánicamente en un pequeño molino de bolas o manualmente utilizando un pistilo y un mortero durante aproximadamente 1 a 5 minutos (Wilson, 1994).

El calentamiento de todas las muestras fue realizado en un horno eléctrico FANEM modelo 413.

Análisis por difracción de rayos-X fueron también realizados con las dos muestras sometidas a los ensayos de intercambio iónico con NaCl y Na₂CO₃. Los análisis fueron realizados con la muestra secada al aire, saturados con glicerol y calentados a 550 °C durante 5 horas.

Ensayo de intercambio iónico de las dos muestras de bentonita cálcica en bentonita sódica

Para este ensayo fueron utilizados dos procedimientos, con dos reactivos diferentes: NaCl y Na₂CO₃

El procedimiento con NaCl utilizado fue sugerido por Duran *et. al.* (2000), donde la fracción arcilla es mezclada con una solución de NaCl 1 M durante 1 hora, en una proporción 1:5. La fase arcilla fue separada de la mezcla arcilla-solución por centrifugación, desalojando el sobrenadante. Este procedimiento fue repetido por 5 veces más y luego la mezcla fue lavada y centrifugada con agua desionizada hasta que la conductividad del sobrenadante llegó a 10 µS/cm. Finalmente la mezcla fue secada y sometida a los diferentes análisis de caracterización.

En base al método propuesto por Zandonandi (1970), la fracción arcilla es mezclada con solución saturada de Na_2CO_3 2M en una proporción de 1:2. Luego, la mezcla permaneció en reposo por 3 horas (Santos, 1989). La fase arcilla fue separada por centrifugación, el sobrenadante fue desalojado. Este proceso se repitió por 3 veces más y finalmente la mezcla se lavó 3 veces.

1.3.2.5 Análisis Químicas



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

Los análisis químicos fueron realizados en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos-X del DEGEO a través de un equipamiento Magi X Spectrometer Ray – X, operado con un voltaje máximo de 60 Kv, cuyos datos fueron analizados por el software SuperQ Versión 3.

La muestra preparada por el método de recuperación de la fracción a través de la centrifugación, fue sometida al análisis químico. Se utilizó 0,5 gr de cada muestra.

La cuantificación del porcentaje perdido en la quema de la muestra fue realizada en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del DEGEO, utilizando una mufla QUIMIS modelo Q-318 M24. En el procedimiento utilizado para este análisis inicialmente se pesó el

porta-muestras de porcelana seco, en el cual se colocaron 0,5 gr de arcilla. El porta-muestras con la arcilla permaneció en la mufla durante 12 horas a una temperatura de 1050 °C. Se dejó la muestra en un desecador hasta su enfriamiento. Luego de este tiempo se pesó la muestra calcinada en el porta-muestras. Finalmente se obtuvo el porcentaje de pérdida al fuego a través de una diferencia de pesos.

1.3.2.6 Análisis Térmicos

Fueron realizados en el Laboratorio de Análisis Térmicos del Departamento de Química del Departamento de Química (DEQUI) de la UFOP. Se utilizó un equipamiento modelo 2960 STD V2.2B de la TA Instrument con un porta muestra de alúmina, como el padrón, con un incremento de calor 20 °C, por minuto hasta llegar a 1100 °C. El gas utilizado fue nitrógeno.

1.3.2.7 Densidad

Estos análisis fueron ejecutados en el Laboratorio de Metalurgia del Departamento de Metalurgia (DEMET) de la UFOP utilizando un Multi-picnómetro QUANTACHROME, siendo Helio el gas utilizado.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

1.3.2.8 Superficie Específica externa

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Metalurgia del DEMET, en un Equipo Quantachrome High Speed Gas Sorption modelo Nova 1000, utilizando el método conocido como BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938). Este método se basa en la adsorción isotérmica de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de 0,05 mmHg con una posterior des-gasificación. Los datos fueron analizados en el programa Nova for Windows Versión 1.11.

Las muestras analizadas fueron: 2 en la fracción arcilla natural y 4 en la fracción arcilla, las cuales fueron sometidas a los ensayos de intercambio catiónico. En cada análisis se determinaron también algunas características de los poros como: volumen total, tamaño máximo, diámetro medio, área y volumen de los microporos.

1.3.2.9 Superficie Específica Total y Capacidad de Intercambio de Cationes

Estos análisis fueron determinados a través del método azul de metileno utilizado ampliamente como método medidor de las partes

activas de las arcillas (Thomas, 2001), visualizando la formación de un halo verdoso en un papel filtro Whatman 50. Se utilizó una bureta, vasos de precipitación, agitador magnético, medidor de PH, papel filtro marca Whatman 50 y soluciones de: ácido clorhídrico 1N, 2% de pirofosfato de sodio y azul de metileno 0,01 M.

En total fueron 6 muestras pesándose aproximadamente 0,5 gr de cada una, vertiendo 50 ml de la solución de pirofosfato de sodio en cada una. Se agitó las muestras por 5 minutos, utilizando un stirrer, y se controló el PH hasta que este llegue a 3.5 utilizándose una solución ácida de ácido clorhídrico. Se tituló la muestra con el azul de metileno, utilizándose un volumen adecuado hasta la formación de un halo medido en un papel filtro N 50.

1.3.2.10 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo fue realizada en el Laboratorio Environnement et Mineralogie (LEM) de la Escuela Nacional de Geología de Nancy de Francia, utilizando un espectrómetro con transformada de Fourier IFS88 (Bruker). Los análisis fueron realizados por transmisión y por reflexión difusa, siendo los espectros registrados entre 400 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4

cm^{-1} . Los detectores para las análisis, ambos resfriados a 77 °K, en transmisión fueron de tipo MCT (Mercurio – Telurio – Cadmio) y en reflexión del tipo InSb (Indio – Antimonio).

1.3.2.11 Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizó en el Laboratorio de Microscopia Electrónica y Microanálisis del DEGEO. Se utilizó un microscopio de marca JEOL JSM-5510, de 0,5 a 30 KV, con resolución de 3,5 a 4,8 nm, con metalización de grafito.

CAPÍTULO 2



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

2. ESTUDIO DEL ARTE DE LAS ARCILLAS

Grim (1953) y otros investigadores han aportado diferentes definiciones de arcilla, más ninguno de ellos considerando su origen geológico. La consideración de su composición, mineralogía, características físico-químicas es una base importante para definirla.

Arcilla es un material natural, terroso, de granulometría fina menor a $2 \mu\text{m}$ compuesto principalmente por arcillo-minerales y no arcillo-minerales como materia orgánica, yeso, calcita, cuarzo, alumina e impurezas. Los arcillo-minerales le proporcionan a la arcilla una capacidad de intercambio de cationes que varía de 3 a 150 meq/100 g, en conjunto con propiedades como plasticidad, cohesión, dureza después del humedecimiento, secado a temperatura ambiente (Santos, 1989).

Sengik (2005) afirma que las arcillas silicatadas se forman de ciertos minerales como feldespatos, micas, anfibolios y piroxenios, los cuales fueron afectados por procesos de transformación.

Según Grim (1953) los arcillo-minerales son partículas cristalinas extremadamente pequeñas, constituidos por aluminosilicatos hidratados conteniendo minerales alcalinos, alcalinos térreos, aluminio, hierro, y otros.

La composición mineralógica, la distribución granulométrica de las partículas arcillo-minerales y no arcillo-minerales, porcentaje de cationes intercambiables, características texturales de las arcillas, son los factores que controlan el empleo de las arcillas (Grim 1953). Petrucci (1973) propuso varias clasificaciones de la arcilla basándose en su empleo, composición, plasticidad, del lugar de deposición, estructura, consistencia.

El Comité Internacional pour l'Etude des Argiles (CIPEA) recomienda la siguiente subdivisión para los arcillo-minerales cristalinos, las de silicatos cristalinos con estructura en capas y las de estructura fibrosa. Paligorsquita y sepiolita son los arcillo-minerales con estructura fibrosa. Los de estructura laminar están divididos en arcillo-minerales con capas 1:1 o di-fórmicos y aquellos con capas 2:1 o tri-fórmicos.

Las capas 1:1 y 2:1 se refieren a la distribución de las hojas tetraédricas y octaédricas respectivamente. La distancia intercapa basal en minerales con estructura 1:1 (número de hojas tetraédricas: número de hojas octaédricas) es de 7 Å, de 10 Å en los arcillo-minerales con estructura 2:1 en la forma anhidra y de 14 Å en los arcillo-minerales en la forma hidratada.

La unidad tetraédrica está constituida por tetraedros de sílice, donde en cada tetraedro, posee un átomo de Si^{+4} central equidistante a cuatro átomos de O^{-2} o OH^- . Su arreglo forma una cadena hexagonal repetida indefinidamente y constituyendo una hoja de composición $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ (Grim, 1962).

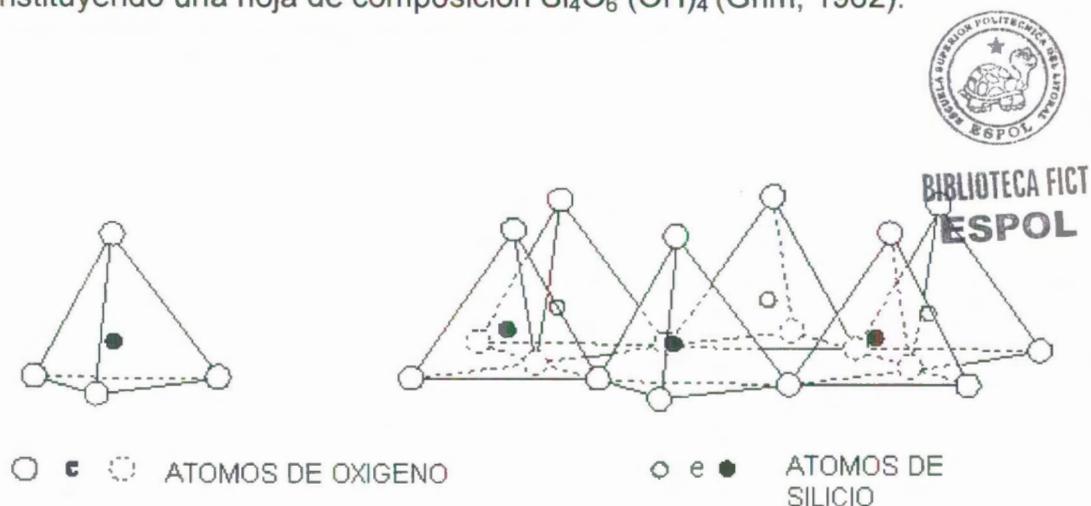


FIGURA 2.1. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE (A) LA UNIDAD ESTRUCTURAL TETRAÉDRICA Y (B) ARREGLO DE LAS UNIDADES TETRAÉDRICAS (GRIM, 1953).

La unidad octaédrica está constituida por una estructura cristalina de seis átomos de oxígeno o de grupo oxidrilo, equidistantes y en coordinación octaédrica con átomos de Al^{+3} , Mg^{+2} o Fe^{+2} . Cuando el aluminio llena dos tercios de las posiciones octaédricas se denomina di-octaédrico, como la estructura del yeso $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ y cuando el magnesio ocupa todas las posibles posiciones octaédricas se denomina tri-octaédrico, como por ejemplo la brucita $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ (Grim, 1962).



FIGURA 2.2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE (A) LA UNIDAD ESTRUCTURAL OCTAÉDRICA Y (B) ARREGLO DE LAS UNIDADES OCTAÉDRICAS (GRIM, 1953).

Eberl (1978) adicionó una unidad estructural más a la estructura de los silicatos constituido por una película de cationes hidratados y no hidratados.

La clasificación en grupos, subgrupos y especies minerales dependerán de criterios como el grado de sustitución en la hoja octaédrica; de la posibilidad

de expansión a través de la adsorción de moléculas polares y otros iones, tipo de arreglo y composición química (Santos, 1989).



La familia, subgrupo, especies principales y fórmulas químicas son mostrados en la Tabla 2.1.

Familia	Grupo	Subgrupo	Especie	Formula Quimica
1 : 1	Caolinita--Serpentina	Caulinita	Nacrita, Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Dickita, Halloisita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Serpentina	Antigorita, Crisotila	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
			Amesita	$(Mg_2Al)(SiAl)O_5(OH)_4$
2 : 1	Pirofilita--Talco	Pirofilita	Pirofilita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talco	Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Esmectita	Montmorillonita	Montmorillonita	$(Mg_{0,33}Al_{1,67})Si_4O_{10}(OH)_2 X^{+}_{0,33}$
			Beidelita	$Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2 X^{+}_{0,33}$
			Nontronita	$Fe_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2 X^{+}_{0,33}$
		Saponita	Saponita	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2 X^{+}_{0,33}$
			Hectorita	$(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2 X^{+}_{0,33}$
			Sauconita	$(Mg_2,Zn)O_{10}(OH)_2 X^{+}_{0,33}$
	Vermiculita	Diocetaedrica		$(AlFe^{+2})_2(Si_{3,2}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2Mg_{0,4}$
		Triocetaedrica		$Mg_3(Si_{3,2}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2Mg_{0,4}$
	Micas	Diocetaedrica	Muscovita , Ilita	$Al_2(Si_{3,2}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2K_{0,8}$
		Triocetaedrica	Biotita, Lepidolita	$Mg^3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2K$
	Cloritas	Di, Tri	Varios nombres	$(Mg_{6-x-y}Fe_xAl_y)(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH)_6$
		Mixtas	Propostos	
Paligorskita -- Sepiolita	Diocetaedrica	Paligorskita	$Mg_3Al_2Si_8O_{20}(OH)_3(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$	
	Triocetaedrica	Sepiolita	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_6(OH_2)_4 \cdot 6H_2O$	

TABLA 2.1 – CLASIFICACIÓN DE LOS FILOSILICATOS RELACIONADO CON LOS ARCILLO-MINERALES (BRINDLEY & BROWN, 1980).

Existe presencia de diferentes arcillo-minerales en la arcilla aparentemente homogénea (Beavers & Larsen, 1953). En la naturaleza todos los arcillo-minerales con estructura de capas pueden aparecer estratificados en

tamaños variables con una disposición uniforme, al azar o regularmente alternadas (Santos, 1989). Generalmente se encuentran estratificados minerales tipo 2:1, básicamente siendo diferenciados por su carga, fórmula unitaria y tipo de catión intercapas (Eslinger & Pevear, 1988).

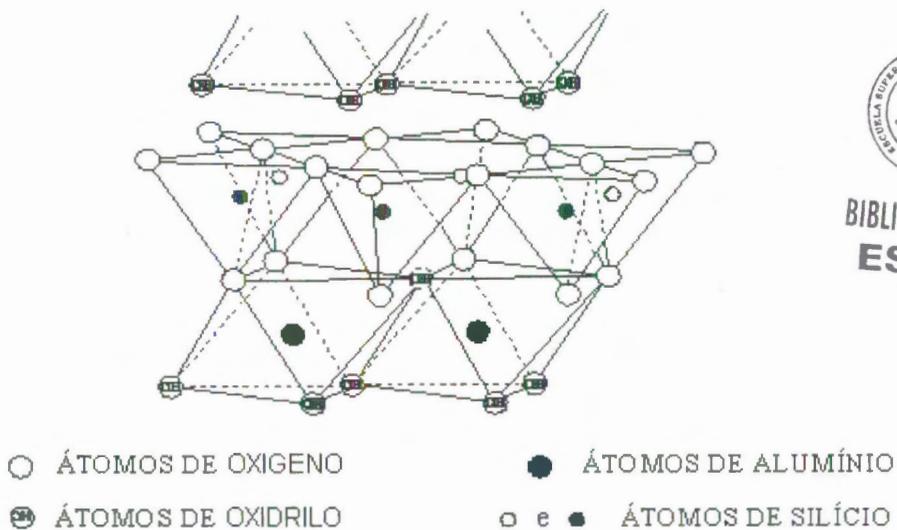
En base al orden presentado, la arcilla puede tener una serie illita-montmorillonita indicando la predominancia del primero en relación al segundo. Esta nomenclatura regida por la abundancia de los arcillo-minerales se aplican a estructuras con estratificación al azar y regularmente alternadas. Cuando la muestra posee arcillo-minerales que siguen un orden de estratificación secuencial, poseen nombre definido como por ejemplo la rectorita, formada por la mica di-octaédrica e esmectita. (Brindley & Brown, 1980; Eberl, 1978).

Las muestras de estudio poseen predominancia de esmectita, con porcentajes menores de micas y de caolinita. Poseen también cationes intercapas, los cuales repercuten en las propiedades físicas, químicas y tecnológicas. A continuación se describirá algunas características de la caolinita, mica y esmectita.

Caolinita se forma en un intemperismo moderado a ácido, a partir de soluciones que contienen aluminio y silicio solubles provenientes de la desagregación química de los minerales primarios, donde ocurren también la

remoción de muchos iones solubles como el Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} y otros. Se presenta predominantemente en sedimentos continentales, donde la acción del intemperismo tiene como fase intermedia al grupo de los arcillo-minerales de las micas. (Sengik, 2005).

Este grupo tiene como principal arcillo-mineral a la caolinita el cual es un mineral con estructura 1:1 (una hoja tetraédrica y una hoja octaédrica aluminica), estructura que esta ínter-ligada por átomos de O^- . (Bear, 1965). El tamaño de la partícula varía de 0,10 a 5 μm . (Sengik, 2005).



BIBLIOTECA FICT
 ESPOL

FIGURA 2.3 REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA CAOLINITA (GRIM, 1953)

Los cationes y las moléculas de agua no penetran entre las capas estructurales de la caolinita, por lo tanto no hincha, o sea, no ocurre

expansión debido a que su espacio intercapa está colapsado indicando baja plasticidad, cohesión, contracción, dilatación (Sengik, 2005), pero a pesar de este impedimento en la penetración de iones a su estructura existe la posibilidad de realizar intercambio catiónico en el caolín (Tone et. al., 1998).

La figura 2.4 muestra la disposición de las capas del arcillo-mineral caolinita, donde se observa la pequeña distancia intercapa de aproximadamente 7 Å, característicos de este grupo.

Los arcillo-minerales del grupo de las micas pueden ser encontrados en ambientes ígneos, metamórficos sedimentares e supergénicos. En los dos primeros ocurren micas bien cristalizadas como la moscovita, la biotita y la flogopita; mientras, en los últimos, se tienen más comúnmente la illita y los arcillo-minerales de capas inter-estratificadas, donde la illita es uno de los principales constituyentes (Santos, 1989).

La illita es formada a partir de: micas (moscovita) primarias sin modificaciones en la estructura cristalográfica, sedimentos ricos en K^+ ; mediante la recristalización de feldespatos potásicos en un ambiente potásico, y a partir de una esmectita en un ambiente potásico. (Sengik, 2005)

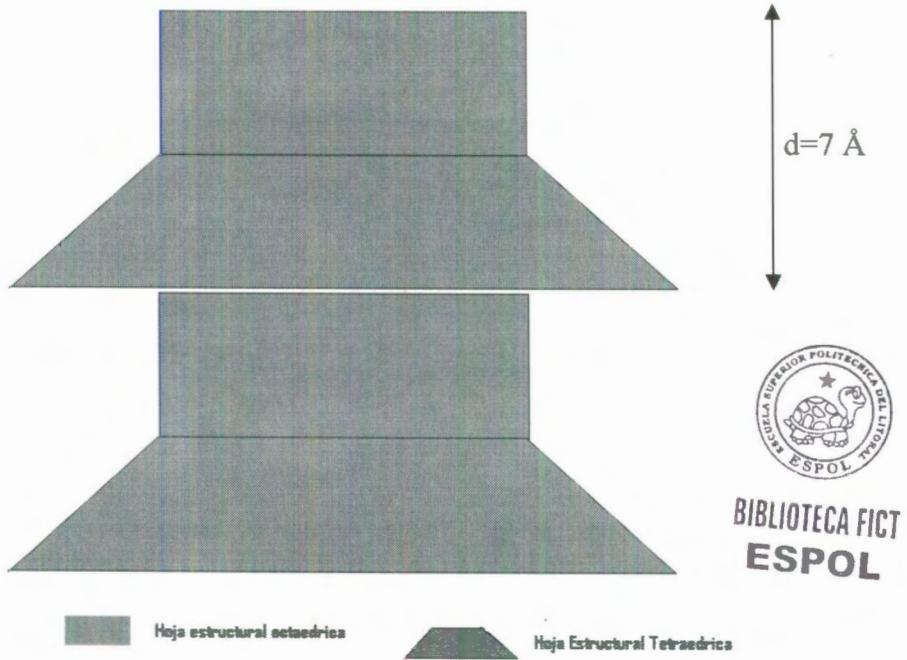


FIGURA 2.4 DISPOSICIÓN DE DOS CAPAS DE ARCILLO-MINERAL CAOLINITA (MCBRIDE, 1994)

Las micas di-octaédricas conocidas son moscovita, illita, glaucomita. Las micas tri-octaédricas son la biotita, flogopita, lepidolita. Las capas estructurales de las micas están rígidamente ligadas impidiendo que expandan, siendo la distancia intercapa basal fija y de aproximadamente 10Å. Esa distancia intercapa no muda ni cuando saturada o calcinada hasta 350 °C (Eslinger & Pelear, 1988).

aluminio es el catión dominante pero puede haber otros elementos como el Fe^{+2} y el Mg^{+2} .

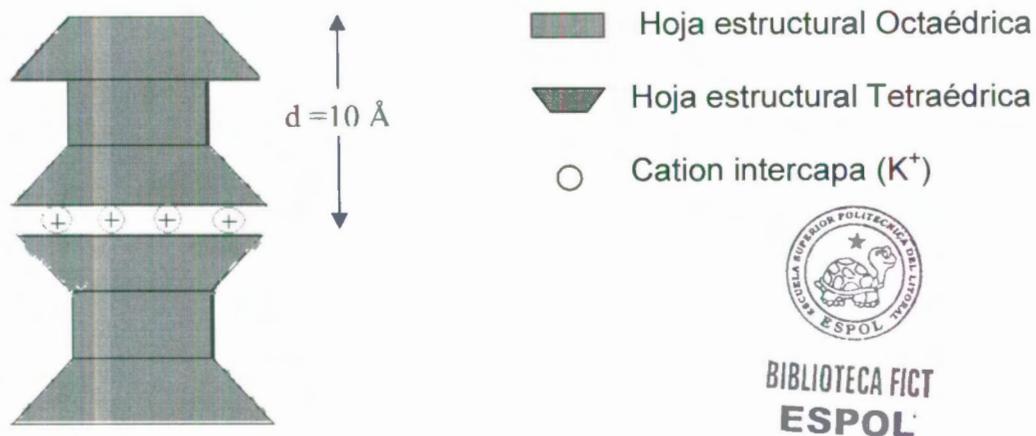


FIGURA 2.6 DISPOSICIÓN DE DOS CAPAS DE ARCILLO-MINERAL ILLITA (MC BRIDE, 1994)

Los arcillo-minerales del grupo de las esmectitas están constituidos por dos hojas tetraédricas de silicio intercaladas con una hoja central octaédrica de Al^{+3} , Fe o Mg^{+2} , ligadas entre si por átomos de O^{-2} . Su disposición espacial se basa en la intercalación de capas en relación a su eje (001), (Grim, 1962). Las capas están débilmente retenidas entre si, por ligaciones de oxígeno a oxígeno y de oxígeno a catión. (Sengik, 2005).

Los minerales de este grupo difieren de los otros, debido a las sustituciones isomórficas que acontecen en las hojas tetraédricas y octaédricas (Grim, 1962)

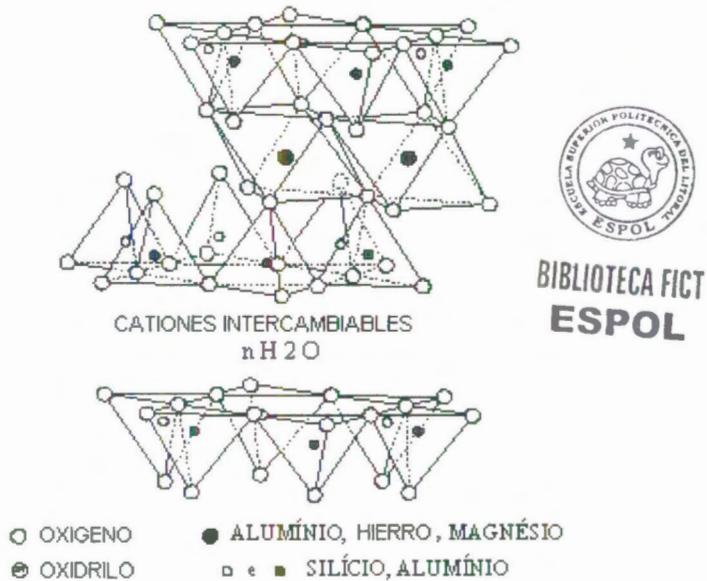


FIGURA 2.7 REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ESMECTITA (GRIM, 1953)

En las posiciones tetraédricas puede haber sustituciones isomórficas de aluminio por silicio y en las octaédricas de Mg^{+2} , Fe^{+2-3} , Li^+ , Ni^{+3} y otros cationes por aluminio, produciendo cargas negativas que son balanceadas por cationes, como los alcalinos, alcalinos térreos, aluminio y otros, posicionados en el espacio intercapa, envueltos por varias capas de agua, dependiendo de su energía de hidratación (Grim, 1953; Brindley & Brown, 1980). La carga y tipo de ión, afecta las propiedades físicas de las arcillas (Grim, 1953)

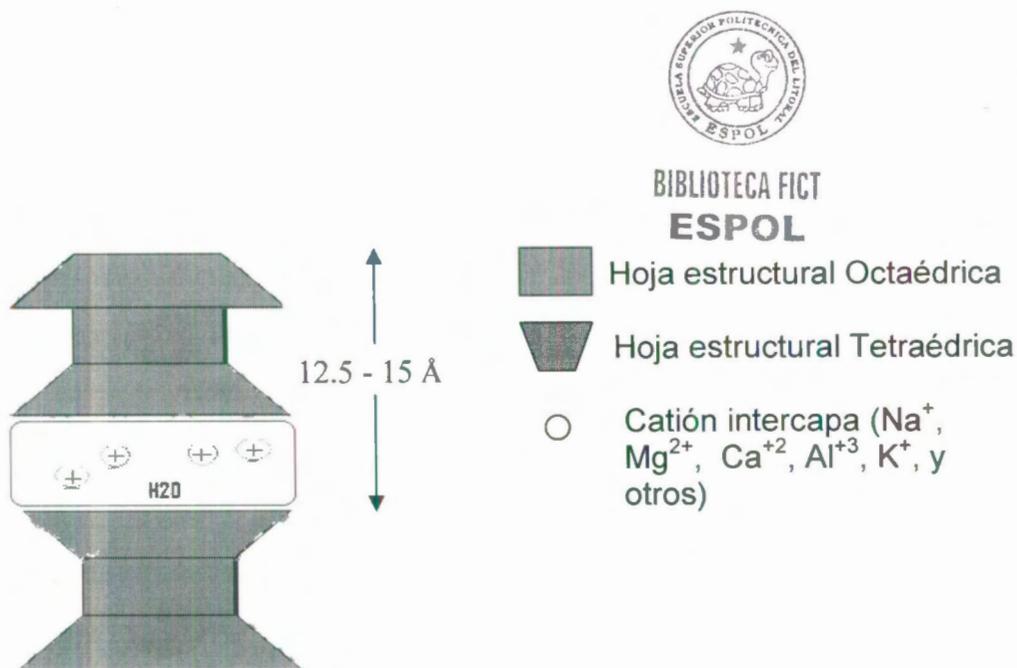


FIGURA 2.8. DISPOSICIÓN DE DOS CAPAS DE ARCILLO-MINERAL ESMECTITA (MC BRIDE, 1994)

Williams *et. al.* (1953, in MacAtee, 1958) afirmó que la humedad es una base para distinguir los tipos de cationes presentes en las intercapas. A 50% de humedad ambiental, la montmorillonita sódica posee una capa de agua, siendo el valor de $d=12,4\text{Å}$, y bajo las mismas condiciones una montmorillonita cálcica o magnesiana posee doble capa de moléculas de agua y presenta un valor de d próximo a 15Å .

En la práctica la distinción de los diferentes tipos de arcillo-minerales es usado la difracción de rayos X, de donde se obtienen las difracciones basales hkl . (Grim, 1953).

La identificación del grupo de la esmectita es basada en las reflexiones basales, en las características intrínsecas de los iones intercapas y en la absorción de cationes orgánicos. Los líquidos orgánicos utilizados son etileno glicol cuya saturación en la arcilla muestra valores de 17 Å (Bradley, 1945; *in* Brindley & Brown, 1980) y glicerol donde se presentan valores d próximos a 17,7 Å (McEwan, 1944; *in* Brindley & Brown, 1980).

Para distinguir arcillo-minerales del grupo de la Vermiculita de los del grupo Esmectítico, se satura con iones K^+ e Mg^{+2} , seguido de una saturación con glicerol. Después de saturar con iones de Mg^{+2} y glicerol, en las esmectitas se forma un complejo de dos capas, en consecuencia, d da valores próximos a 17,8Å; mientras en las vermiculitas se forma un complejo de una capa dando valores d próximos a 14,5Å. En la saturación con iones K^+ , las esmectitas forman un complejo de una capa después de saturadas con glicerol, y en la vermiculita no se produce complejo. La esmectita- K^+ calentada a 50-100 °C durante 12 horas no sufre deshidratación irreversible, en cambio la vermiculita si sufre esta modificación debido a que su distancia intercapa(001) baja a 10 Å. (Walter, 1958; *in* Brown, 1961; Gomes, 1986).

Las formas tri-octaédricas están representadas por la saponita, sauconita y hectorita. La forma di-octaédrica, consta de montmorillonita, beidelita y nontronita. (Grim 1962).



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

La distinción entre esmectitas di- y tri-octahédricas es a través de la posición de las reflexiones hk (Mc Ewan, 1949). La Saponita deriva su carga del reemplazamiento de Si^{+4} por Al^{+3} en la hoja tetraédrica, generando un desbalance de carga el cual es ajustado por iones Mg^{+2} y Fe^{+2-3} . Según Caillère & Hénin (1951), los especímenes de saponita normalmente contienen cerca de 20% Mg^{+2} , 8.5 % Fe_2O_3 y 3.83% FeO .

La montmorillonita como subgrupo posee una estructura cristalina 2:1, con la distancia intercapa d variando de 10 Å a 15 Å según el tipo de catión existente. La especie montmorillonita, presenta substituciones isomórficas de Mg^{+2} por Al^{+3} en la hoja octaédrica, de la cual deriva su carga (Brindley & Brown 1980), poseyendo una composición química media de 66,7% de SiO_2 ; 26,3% de Al_2O_3 e 5,0% de H_2O (Grim 1962), con una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando entre 2 e 9 (Gomes, 1986).

La sustitución en la estructura cristalina (tetraédrica u octaédrica), constituye la carga permanente La carga disociable aporta un 20% de la carga total, y se origina a partir de enlaces quebrados en las aristas de las partículas,

siendo influenciada por el PH de soluciones o reactivos utilizados para generar un medio acuoso. (Grim, 1953; Duc et al 2005).

Grim (1953) esquematizó la distribución de la carga teórica sin considerar sustituciones dentro de la estructura como sigue:

Estructura	Carga
6 O ⁻	12 -
4 Si ⁴⁺	16 +
4 O ⁻² (OH) ⁻	10-
4 Al ³⁺	12 +
4 O ⁻² (OH) ⁻	10 -
4 Si ⁴⁺	16 +
6 O ⁻	12 -



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

Para diferenciar las especies Montmorillonita y Beidelita se utiliza a metodología propuesta por Green-Kelly (1953) que considera que la especie montmorillonita es el miembro tetrasilícico cuya carga es debida a la sustitución en la hoja octaédrica y la especie beidelita es el miembro trisilícico cuya carga es debida a la sustitución en la hoja tetraédrica (Eberl, 1978; Brindley & Brown, 1980), en base a esto, las muestras son saturadas con iones de Li⁺ y posteriormente calentadas a temperatura de 300 °C y saturada posteriormente con glicerol. La medición de la distancia intercapas

va a depender de los cationes existentes dando valores de 12Å (Na⁺ y K⁺) o 15Å (Ca²⁺ e Mg²⁺) para la montmorillonita y beidelita inicialmente. Después del calentamiento, la distancia intercapa de la montmorillonita cae irreversiblemente para aproximadamente 9Å, no siendo afectada esta distancia después de la saturación con glicerol. Esto se debe a que los iones Li⁺ se difunden en la hoja octaédrica compensando las cargas negativas. En el caso de la beidelita, las hojas tetraédricas permanecen con su carga debido a la no difusión del Li⁺ dentro de ella proporcionando valores, después de la saturación con glicerol, cercanos a 17,7 Å.

Análisis Térmicos Diferenciales (ATD) y Análisis Térmicos Gravimétricos (ATG) identifican los arcillo-minerales en base a su comportamiento térmico. Brown (1961) demostró que a temperatura de 100 y 200 °C ocurre un pico endotérmico, donde el agua ubicada en las intercapas es eliminada. El segundo y tercer pico endotérmico ocurre a 500-700 °C y 800 °C respectivamente, donde es eliminada los grupos oxidrilos de la estructura del arcillo-mineral. El pico exotérmico ocurre a los 900 °C.

Este tercer pico es asociado con el cambio de una montmorillonita anhidra a un material amorfo con nuevas fases cristalinas. (Grim & Bradley, 1940,1951; Early, Milne & Mc Vega, 1953).

Según Green-Kelly (1952-1953) la montmorillonita es el único mineral en mostrar marcada irreversibilidad de deshidratación después de cada tratamiento térmico.

La Capacidad de Intercambio de Cationes (CTC) y Superficie Específica (SE) presentan un rango de valores para los distintos tipos de arcillo-minerales. La Tabla 2.2 a continuación muestra valores de CTC y SE propuestos por diferentes autores:

	Superficie específica (m ² /gr)		Capacidad de Intercambio Catiónico (meq/100gr de arcilla)		
	Van Olphen	Baver	Grim	Baver	Santos
Caolinita	15	05 – 20	03 – 15	01 -- 15	03 – 15
Illita	30	80 – 150	10 – 40	10 -- 40	10 – 40
Vermiculita	750	300 – 500	100 – 150	100 -- 150	100 -- 150
Esmectita	800	700 – 800	80 – 150	70 -- 120	80 – 150

TABLA 2.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO Y SUPERFICIE ESPECÍFICA DETERMINADA POR DIFERENTES AUTORES



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

3.1 Bentonita, definición, tipos y aplicaciones

La bentonita es definida diferentemente por mineros, comerciantes, y consumidores de la arcilla, generando confusión. Este nombre se aplicó por primera vez en 1898, a una arcilla que presentaba altas propiedades

plásticas en conjunto con una gran inchabilidad después de ser humedecida con agua (Spence, 1924), encontrada en los estados de Wyoming y adyacentes, al oeste de los Estados Unidos. La bentonita de Wyoming presenta predominantemente el ión Sodio en sus intercapas. Esta arcilla natural contiene 85% de montmorillonita y 15% de minerales no arcillosos.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

Saunders (1965) encontró una bentonita cálcica al sudeste de los Estados Unidos en US Gulf Coast Status, caracterizada por una baja capacidad de inchamiento, donde el ión Ca^{+2} es el catión predominante.

La bentonita es definida como una arcilla montmorillonítica que tiene como arcillo-mineral predominante la montmorillonita propiamente dicha u otro arcillo-mineral montmorillonítico, conteniendo iones intercambiables como el Ca^{+2} , Na^{+} , Li^{+} , formado naturalmente por la desvitrificación y subsiguiente alteración química de un material vítreo, de origen ígnea, usualmente un tufo o cinza volcánica, ácida de preferencia (50% de SiO_2) y obtenida también por procesos químicos con propiedades físico-químicas y tecnológicas próximas a la formada naturalmente. (Santos, 1989; Ross & Shannon, 1926)

Existen dos tipos de bentonitas las que hinchan y las que no. Las bentonitas que hinchan son constituidas por el arcillo-mineral montmorillonítico o por la serie montmorillonita-beidelita cuyo catión trocable es el Sodio o Litio (Santos, 1989). La capacidad de inchamiento se debe a la gran capacidad del catión a poder adsorber moléculas de agua.

Roth (1951) mostró que idealmente a una temperatura normal y 50% de humedad relativa, una montmorillonita sódica tiene una capa de agua simple dando un espaciamiento basal 001 de 15,4 Å.

Las bentonitas que no hinchan son constituidas por el arcillo-mineral montmorillonítico o por algún subgrupo esmectítico cuyo catión intercambiable es el Ca^{+2} , pudiendo estar aislado o conjuntamente con otros cationes como Mg^{+2} , H_3O^+ , K^+ , Fe^{+2-3} y Al^{+3} (Santos, 1989). Su capacidad de no hinchar se debe al comportamiento limitante del carácter adsortivo del catión Ca^{+2} .

Grim (1962) en conjunto con otros autores e investigadores contemporáneos han investigado el uso de las bentonitas en el campo industrial. Este tipo de arcillas puede ser usado en las siguientes áreas:

- Industria del Petróleo: Agente tixotrópico de fluidos para perforación rotativa de pozos;
- Industria Metalúrgica: Agente aglomerante de arenas para la fundición;
- Ingeniería civil: aditivo para cementos, concretos y argamasas; agente compactante para cascajos y suelos; impermeabilizante para canales; en emulsiones asfálticas; como agente adsorbente de iones radiactivos para el control de contaminación;
- Industria cerámica y esmaltes: como agente plastificante;
- Industria química: agente catalítico de craqueamiento; como materia prima para la síntesis de bentonita organofílica usadas en la preparación de lacas termo-resistentes, en el espesamiento de tintas, en el espesamiento de diluentes y solventes de tintas, en pesticidas como vehículo y diluyente; clarificación del agua, vino, cerveza, vinagre, licores, miel; como elemento redentor de humedad en extintores de incendio de florestas; absorbentes de excremento de mascota;
- Industria alimenticia: agente descorante de aceites vegetales, animales y minerales; como aglomerante de varias especies de alimentos para la alimentación de animales;
- Industria Minera: pelletización de minerales;
- Industria Papelera: preventor de aglomeración de pulpa, de ceras y resinas; preventor del endurecimiento de tejidos e hilos; como agente de retención y homogenizaciones en la distribución de pigmentos;

- Industria Farmacéutica: Espesador y aglomerante de remedios; como agente ligante y gelificante de jabones, detergentes; como aglomerante en ungüentos, lociones y productos dermatológicos; en la fabricación de píldoras para la evacuación intestinales;
- Industrias de aislantes: Ligante;
- Agricultura: como agente estabilizador y suspensor de fertilizantes; como cobertor de semillas para su protección;

3.2 Intercambiabilidad de cationes: características generales e importancia.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

Thompson (1845) considerado como el primer hombre en estudiar el intercambio de cationes, descubrió que los sólidos tenían la capacidad de intercambiar iones con soluciones conteniendo cationes diferentes. Una de las grandes invenciones fue el conocimiento que líquidos se tornaban decolorizados y deodorizados cuando eran filtrados a través de sólidos.

Forschamer (1850) mostró que los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} eran despojados de los sólidos por lavado con agua de mar.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) es definido como la cantidad de cationes reversiblemente adsorbidas (expresadas en moles de carga positiva) por unidad de peso del mineral. Las unidades

convencionales para CEC son centimoles por Kilogramo, aunque milimoles por Kilogramo son más aceptadas de acuerdo al sistema internacional de unidades (Mc Bride, 1994)

La capacidad de intercambio del suelo se debe a las fases activas constituidas por la materia orgánica y minerales arcillosos. En los minerales arcillosos aquella propiedad se genera debido a la carga producida por la sustitución isomórfica en la estructura del arcillo-mineral, a la carga presente en las aristas y al reemplazamiento de las OH^- por H^+ expuestas en la superficie de la partícula (Grim, 1953).

Enlaces quebrados alrededor de las aristas de las unidades aluminosilicatos aportan como mínimo el 20% de la capacidad total de intercambio de cationes dependiendo del arcillo-mineral. El tamaño de la partícula a este tipo de carga afecta a este tipo de carga, variando en proporción indirecta con la capacidad de intercambio, aunque se aporte es bajo comparado con la carga estructural (Grim, 1953).

El grado de cristalinidad es otro factor que afecta al número de enlaces quebrados pudiendo aumentar la capacidad de intercambio con una disminución en el grado de cristalinidad. Las caolinitas y haloisitas deben su capacidad de intercambio enteramente a los enlaces quebrados. En

minerales illíticos y cloríticos, estos enlaces constituyen gran parte de su capacidad de intercambio, y, en las montmorillonitas y vermiculitas son responsables por el 20% de la capacidad total de intercambio. (Grim, 1953).

Existe una doble capa iónica, producto de la absorción de un electrolito a la superficie de la partícula y de la formación de una capa difusa en el solvente (Weiser, 1939; Sennet & Oliver, 1965) (Figura 2.9). Los iones positivos son atraídos a la superficie externa del arcillo-mineral.

Esta superficie externa es menor a la superficie interna entre las estructuras, por lo tanto aporta muy poco a la capacidad de intercambio catiónico.

En la Figura 2.9 se observa la acumulación de iones positivos en la superficie, formándose un denso campo de iones negativos en las partes alejadas, lo que constituye la doble capa iónica propuesta por Weiser (1939) para explicar la cinética de adsorción.

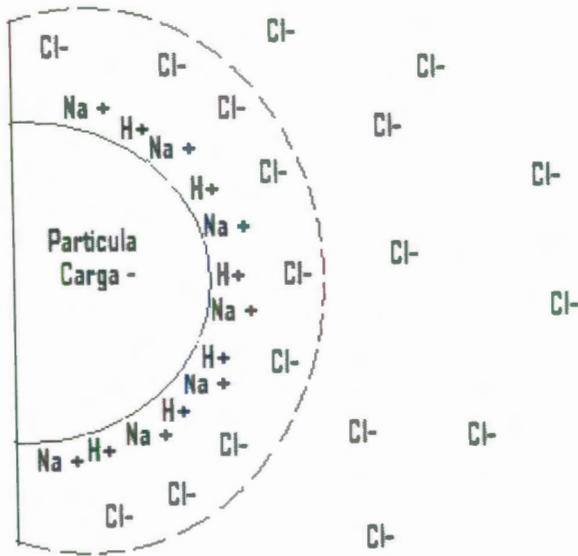


FIGURA 2.9 DOBLE CAPA IÓNICA WEISER, H.B. (1939)

Sustituciones de Al^{+3} por Si^{+4} en la hoja tetraédrica y de iones de menor valencia particularmente Mg^{+2} por iones Al^{+3} en la hoja octaédrica, resultan en cargas no balanceadas en la unidad estructural. Cuando las sustituciones ocurren en la hoja tetraédrica los cationes son mantenidos por una fuerte ligación tornándose no intercambiables, por ejemplo el potasio en las micas; por otro lado, reemplazamientos en la hoja octaédrica son los responsables de la gran capacidad de intercambio catiónico. En las montmorillonitas y vermiculitas estas sustituciones son responsables por el 80 % de la capacidad total de intercambio de cationes. (Grim, 1953).

El hidrogeno de los grupos OH^- expuestas pueden ser remplazados por un catión. Algunos grupos OH^- serian expuestas alrededor de las aristas de todos los minerales de arcilla, y la capacidad de intercambio debido a estos enlaces sería en parte por el reemplazamiento de los hidrógenos de las grupos oxidrilos expuestos. Esto es característico de la caolinita (Grim, 1953)

Los valores de la capacidad de intercambio catiónico varían dependiendo del arcillo-mineral (Tabla 2.3).

Otra propiedad importante en el arcillo-mineral es la superficie específica. La superficie específica, definida como área por unidad de peso de la arcilla, tiende a incrementar en proporción a la carga estructural o al CEC. Es importante indicar que la carga estructural y el CEC no son iguales. En las micas, la carga estructural, cantidad total de iones en posiciones intercapas, es mas alta que el CEC. Esto se debe a la presencia de iones K^+ fijados en los sitios de intercambios (spots), lo que impide el proceso de adsorción (Mc Bride, 1994).

La superficie específica total resulta de la suma entre la superficie externa y la interna.

Arcillo-Mineral	CTC (meq/100gr de arcilla)
Caolinita	3 – 15
Haloisita	5 – 50
Illita	10 – 40
Clorita	10 – 40
Sepiolita	20 – 30
Vermiculita	100 – 150
Montmorilonita	80 – 150

TABLA 2.3 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EXPRESADO EN MEQ /100 GR. DE ARCILLA TOMADOS A PH = 7 (GRIM, 1962)

En la mecánica del proceso de intercambio, existen dos tipos de comportamiento, los cuales son basados en la idealidad del proceso: ideales y no ideales.

Un proceso ideal se produce mediante la interacción de iones del mismo tamaño y carga, presentándose enlaces débiles en el espacio intercapas entre cation-superficie arcillo-mineral.

Aquel estado de idealidad al 100 % es imposible, simplemente no existen dos iones con el mismo tamaño, llegando solo hasta un cierto grado de similaridad. Esta no idealidad se debe también al estado no mono-cationico de la especie mineral, es decir, todo arcillo-mineral esta

conformada por diferentes iones, estado conocido como policationidad. Además muchos de estos cationes se ajustan confortablemente en sitios intercambiables (spot), dificultando su intercambio, tal como K^+ , Cs^+ , NH_4^+ (Green Kelly, 1953).

El tamaño del potasio de 2,66 Å se ajusta bien al arreglo hexagonal de los átomos de oxígeno de 2,80 Å por lo tanto después de un secado estos quedan fuertemente presos (Dyal & Hendricks, 1952; Weaver, 1958).

La inhabilidad de los iones A y los iones B de completamente sustituir al otro en el sólido sugiere una selectividad, característico para cada elemento químico. Esta selectividad depende del grado de hidratación del catión. (Mc Bride, 1994).

La Tabla 2.4 muestra la energía de hidratación de los cationes monovalentes. La energía de hidratación varía indirectamente con el radio iónico. Mientras un catión sea más grande su energía de hidratación disminuye, formando un enlace fuerte entre la superficie del arcillo-mineral y el catión, aumentando la selectividad por aquel ión.

Ión Reemplazante (M ⁺)	Radio Iónico (Å)	Energía de Hidratación (Kcal./mol)
Li	0,60	124
Na	0,98	97
K	1,33	77
Rb	1,48	72
Cs	1,69	66



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 2.4 RELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA DE HIDRATACIÓN DE LOS CATIONES MONOVALENTES CON SU RADIO IÓNICO (GAST, 1969)

La fórmula a continuación permite calcular el diferencial de energía de hidratación como indicador del grado de selectividad de un determinado catión:

$$HE \text{ (Kcal/mol)} = HE \text{ catión inicial (Kcal/mol)} - HE \text{ catión final (Kcal/mol)}$$

Esa diferencia cuando es mayor o igual a 20 Kcal/mol significa una preferencia fuerte del ión final a cambiar el ión inicial en la arcilla. Es decir, la preferencia del ión K⁺ en lugar del sodio es notoria, si restamos la energía de hidratación del ión Na⁺ con la del ión K⁺, tendremos un valor de 20 Kcal / mol que indica mayor selectividad a favor del ión mas grande. La fórmula solo es válida para reemplazamientos en cationes de igual carga.

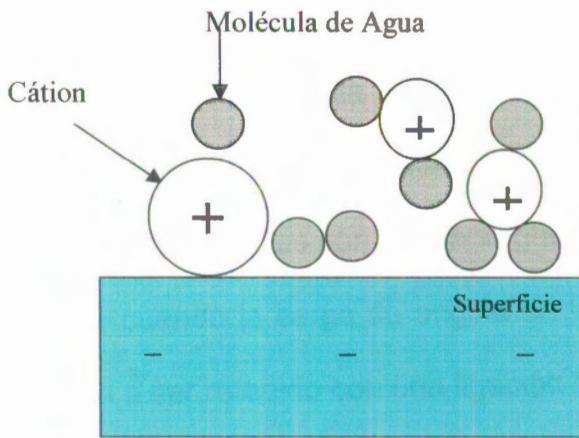


FIGURA 2.10 CARGA ESTRUCTURAL ORIGINADA EN LA HOJA OCTAÉDRICA VISUALIZANDO EL EFECTO EN EL COMPORTAMIENTO DEL CATIÓN (McBride, 1994)

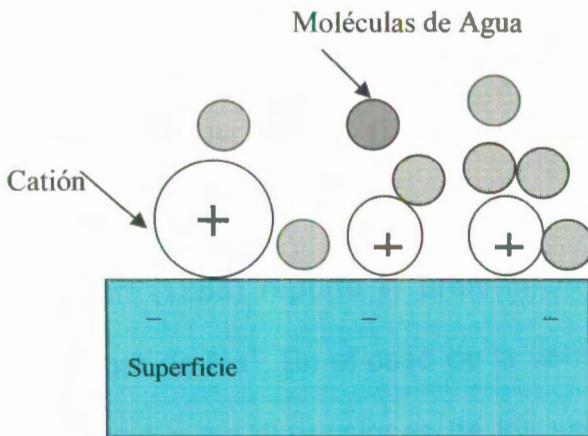


FIGURA 2.11 CARGA ESTRUCTURAL ORIGINADA EN LA HOJA TETRAÉDRICA VISUALIZANDO EL EFECTO EN EL COMPORTAMIENTO DEL CATIÓN (McBride, 1994)

La energía de hidratación del catión y el origen de la carga determinan la fuerza del enlace. Cuando la carga negativa se origina en la hoja octaédrica, característico de las esmectitas, se produce una adsorción fuerte por los iones grandes con baja energía de hidratación (Figura 2.10). Por otro lado, cuando la carga se origina en la hoja tetraédrica, sea cual fuere el ión va a ser retenido con una ligación fuerte (Figura 2.11).

De acuerdo a Wiegner (1935) para iones de igual valencia, aquellos que poseen baja energía de hidratación tienen mayores energías de reemplazamientos, es decir son dificultosos de reemplazar.

Santos (1989; Gast, 1969, 1972) propuso un orden de reemplazamiento conteniendo a casi todos los elementos alcalinos y alcalinos térreos: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{H}_3\text{O}^+$.

Bruggenwert (1983) reportó la preferencia de las esmectitas por Mg^{+2} , Ca^{+2} en lugar de Na^+ . En el caso de la vermiculita la gran adherencia del Mg^{+2} se debe a las dimensiones de los sitios de intercambio, los cuales casi son semejantes al tamaño del ión Mg^{+2} , generándose alta selectividad por este ión. (Grim, 1953).

La capacidad de adsorción para cada catión tiene una lógica dada:



La preferencia por el intercambio es un proceso endotérmico. Al reemplazar iones monovalentes por iones divalentes, los iones de menor carga se acumulan en sitios cercanos a la superficie del arcillo-mineral produciéndose un aumento de la entropía debido a la cantidad despojada de iones monovalentes por ejemplo Na^{+} .

En conjunto con la liberación de los iones monovalentes, el espacio intercapas disminuye, dificultando entrada posterior del mismo ión monovalente, originándose una concentración de iones multivalentes en las capas. (Mc Bride, 1994)

La dificultad de sustituir iones Ca^{+2} o Mg^{+2} por iones Na^{+} , depende también de la concentración de los primeros en el espacio intercapa de los arcillo-minerales. A bajas concentraciones de iones Ca^{+2} o Mg^{+2} , el ión Na^{+} encontrará una dificultad adicional, la cual sumada a su no selectividad produce un efecto pacificador en el proceso de intercambio. (Grim, 1953).

La Figura 2.12 muestra la relación entre la carga y la estabilidad en el proceso de intercambio, basándose en la presencia de una o dos capas.

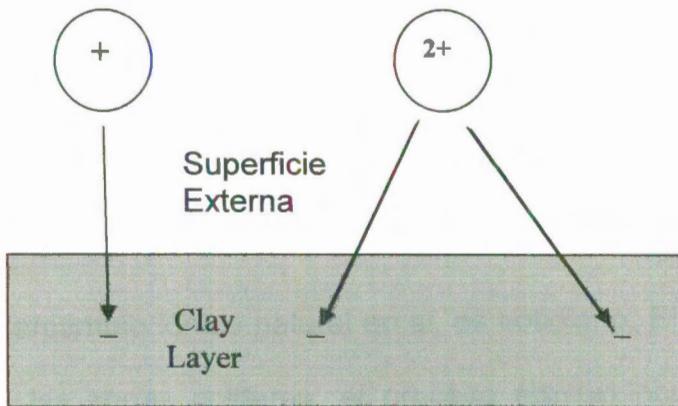
En la Figura 2.12 A la presencia de una capa simple provoca diferentes comportamientos en iones de diferentes cargas. El ión monovalente adquiere una alta estabilidad contrariamente a lo que ocurre con el ión divalente, el cual se presenta totalmente inestable, hecho que ocurre por la imposibilidad del de este para acomodarse dentro de la estructura.

En la Figura 2.12B el ión divalente ocupa las regiones intercapas con más estabilidad segregando al ión monovalente a la superficie externa. El segundo caso es lo que ocurre en todo arcillo-mineral.

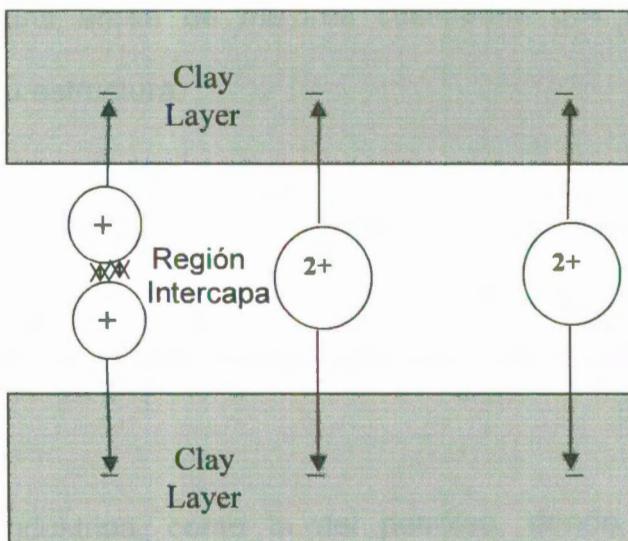
Dentro de las causas que afectan a la capacidad de intercambio de cationes además de los tipos de carga iónica y carga estructural; el PH, la temperatura, tiempo de reacción, concentración del electrolito, composición química de la partícula son factores esenciales de estudio para el desarrollo de un proceso eficiente.

En esta tesis se consideró procesos de intercambio realizados por Duran *et. al.* (2000) y Zandonandi (1970). Estos procesos fueron adaptados a las arcillas ecuatorianas visando obtener resultados óptimos que se puedan comparar químicamente con la bentonita estadounidense de Wyoming.

A



B



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

FIGURA 2.12 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE IONES MONOVALENTES Y DIVALENTES RETENIDOS EN UNA ESMECTITA CON CARGA GENERADA EN LA HOJA OCTAÉDRICA. (A) SUPERFICIE EXTERNA (B) REGIÓN INTERCAPA. (McBride, 1994)

Importancia del proceso de intercambio

El ceramista puede cambiar las características plásticas de muestras arcillosas para adaptarlas a sus necesidades. En la industria de los ladrillos se usa soda ash, para mejorar propiedades de la arcilla plástica (Grim, 1953).

El proceso de intercambio iónico natural en si, es cotidiano. El vaivén de las olas del mar en las zonas costeras, el proceso erosivo ocurrente en las rocas, son varios de los ejemplos que se puede destacar. En el campo de los arcillo-minerales es de gran importancia la utilización de esta propiedad para sintetizar una arcilla de mejores cualidades que la original sin la destrucción de su estructura.

Existen industrias, como la agricultura, donde la utilización de arcillas cálcicas permite el desarrollo normal de una actividad donde se necesita una arcilla que no adsorba grandes cantidades de agua.

Existen otras industrias, como la del petróleo, donde es utilizada una bentonita sódica, para lodos de perforación, que cumpla ciertas condiciones tixotrópicas. La recuperación de lodos contaminados por iones floclulantes han motivado a mayores esfuerzos en la investigación de procesos más eficientes con el fin de obtener un grado de economicidad (Thomas 2001).

En base a todo lo anteriormente expuesto, obtener una arcilla que se ajuste a las necesidades de la industria es posible solo a partir de procesos químicos (Santos 1989). Para el desarrollo de un proceso es de vital importancia el conocimiento del tipo de arcilla existente, y del catión presente en sus intercapas.

CAPÍTULO 3

3. REVISIÓN GEOLÓGICA



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

3.1 Geología de la Península de Santa Elena

La Costa Ecuatoriana, ubicada en la parte occidental del Ecuador esta localizada en una zona de subducción activa de la placa oceánica de Nazca bajo la litosfera continental. (Lonsdale, 1978; Dorfman, 1976). Tiene una edad que data desde el Cretáceo y esta formada principalmente por areniscas, arcillas, limos, material calcáreo y de rocas volcánicas, con material arenoso y conglomerado del Cuaternario. (Baldock, 1982).

Entre los eventos tectónicos más relevantes que ocurrieron durante la evolución geológica de la Costa, consta una fase de compresión y un mecanismo de acreción de corteza oceánica sobre las Paleoestructuras de los Andes. (Del Arco & Dugas, 1985).

La fase de compresión fue originada en el Cretácico Medio y a partir del Huroniano Superior, en las partes deprimidas de la dorsal y lejanas a las zonas continentales, donde se acumularon sedimentos pelágicos de consistencia silícica y de carácter turbidítico profundo los cuales constituyeron los Miembros Cayo y Guayaquil de edad Senoniano y Maestrichtiano respectivamente. (Del Arco & Dugas, 1985).

El mecanismo de acreción de la corteza oceánica que ocurrió al final del Cretáceo se originó en las paleo-estructuras de los Andes, formándose una fosa al sur de la Cordillera de Chongón-Colonche. En el Paleoceno se depositó un flysch turbídico conocido como la Formación Estancia que consiste en la parte basal del Grupo Azúcar. (Del Arco & Dugas, 1985).

En el Eoceno Inferior se depositaron capas de areniscas y conglomerados correspondientes a la Formación Chanduy que se encuentra en la parte superior del Grupo Azúcar. (Del Arco & Dugas, 1985).

Durante el Eoceno Medio un flysch turbidítico calcáreo proveniente de la Cordillera Occidental de los Andes se depositó en los bordes de la Cordillera Chongón-Colonche y del Horst Azúcar-Playas, constituyendo la Formación San Eduardo. (Del Arco, 1983).



BIBLIOTECA FICT

ESPOL

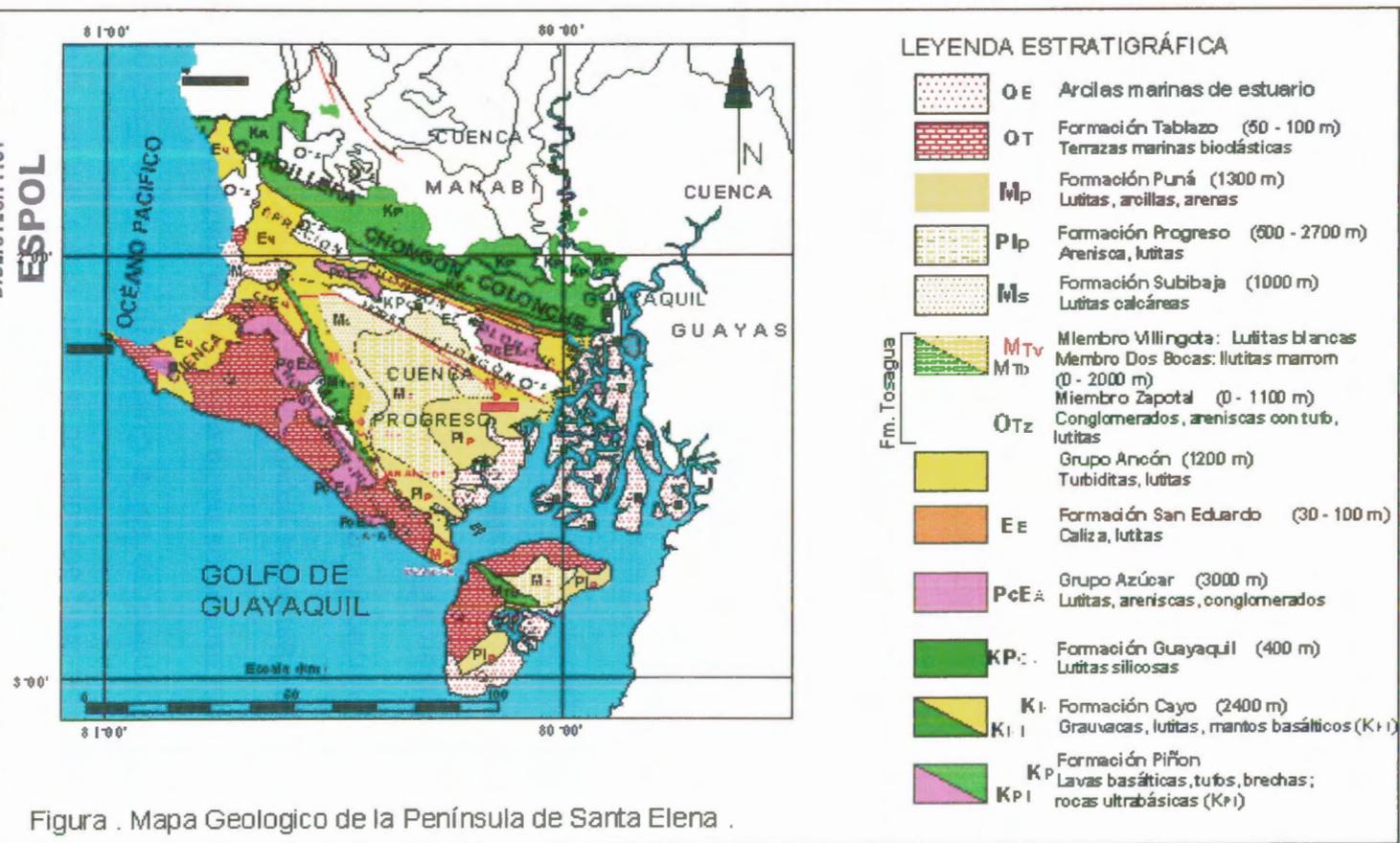


FIGURA 3.1 RASGOS ESTRUCTURALES DEL SUR-OESTE DEL ECUADOR (DEL ARCO ET. AL., 1983)

Al final del Eoceno Medio, un evento tectónico levantó la pendiente que se mantenía en sentido SE-NW, basculando el talud hasta adquirir una inclinación hacia el SW formándose así la Cuenca Ancón. En el Eoceno Superior se originaron deslizamientos hacia esta cuenca, tanto del Grupo Azúcar como también deslizamientos provenientes de formaciones como Piñón y del Miembro Guayaquil-Chert, dando origen a la Formación Socorro denominada también Wild Flysch por la existencia de grandes bloques de diferentes tamaños y diferente mineralogía en una matriz flysch silícica. Después, capas masivas de grauvacas y mantos delgados de areniscas y lutitas, se acumularon encima de la Formación Socorro, constituyendo la Formación Seca que es la parte superior del Grupo Ancón. (Del Arco & Dugas, 1985).

Durante el Oligoceno se intensificó el levantamiento de la Cordillera Chongón-Colonche. Al final del Oligoceno Superior y durante el Mioceno Inferior se produjo una transgresión marina originando una acumulación de relleno de tipo molásico de más de 5.000 m de espesor constituyendo así las Formaciones Tosagua, Subibaja y Progreso en la Cuenca Progreso. El levantamiento definitivo de la Cordillera Chongón-Colonche se produjo al final del Mioceno Superior e inicios del Plioceno, ver Figura 3.1. (Del Arco & Dugas, 1985).

Durante el Cuaternario se produjo la depositación de la Formación Tablazo en el Litoral y de la Formación Pichilingue en la cuenca alta del Guayas. Después de ese evento aconteció un levantamiento de la Península de Santa Elena (Del Arco & Dugas, 1985).

La provincia del Guayas está ubicada en la parte Sur-Central de la costa Ecuatoriana entre los $79^{\circ}7,09'$ y $81^{\circ}00'$ de Longitud Occidental y entre los $0^{\circ}54,54'$ y $3^{\circ}1,16'$ de Latitud Sur (Fiallos & Flores, 1997), está atravesada por la Cordillera de Chongón Colonche, de rumbo E-W, que va desde el borde del Río Guayas en dirección al Océano Pacífico, donde gira y sigue el rumbo de la línea costera, originando en conjunto con los Horst de Chongón y Horst Azúcar-Playas una serie de cuencas: Progreso, Ancón, Manabí y Guayas (Del Arco & Dugas, 1985).

La Cuenca Ancón, es una antigua depresión que bordea el flanco sur y oeste de la Cordillera de Chongón-Colonche hasta el Graben Litoral de Puerto López al norte, abarca también la región oeste y suroeste del Bloque Azúcar-Playas, constituyendo la Península de Santa Elena (Del Arco & Dugas 1985).

Estratigráficamente, la Península de Santa Elena tiene como embasamiento el Complejo Ígneo de la Formación Piñón, formada en el

Jurásico-Cretáceo, seguida de una sedimentación marina en el Cretácico Superior que constituye la actual Formación Cayo (Fiallos & Flores, 1997).

La Formación Piñón debido al volcanismo andesítico-dacítico-basáltico, está constituida por diabasas y basaltos toleíticos de color verdoso de grano grueso y con vacuolas rellenas de arcilla y calcita. Esta formación aflora al Oeste, en la zona de Pascuales donde se presentan acumulados olivínicos (Del Arco *et.al.*, 1983).

En la Formación Cayo, que es de tipo flysch, se identifican tres miembros: Calentura, Cayo Sensu Stricto y Guayaquil. El Miembro Calentura perteneciente al huroniano superior tiene un espesor aproximado de 100 m y está constituido de areniscas, lutitas calcáreas y tobas blancas en la parte baja y en el tope, por grauvacas blancas. El Miembro Cayo Sensu Stricto perteneciente al Senoniano, tiene un espesor aproximado de 1.400 m y esta constituido por capas alternadas de brechas sedimentarias con fragmentos de andesita en la base, areniscas gruesas y finas de color verdoso con lutitas en la sección intermedia y hacia el tope por grauvacas que alternan con lutitas finas con un nivel de silicificación menor. El Miembro Guayaquil de edad del Maestrichtiano-Daniano, tiene un espesor aproximado de 400 m. y está caracterizado por lutitas silicificadas con

cherts en capas delgadas, con intercalaciones de capas de areniscas de grano fino, lutitas tobáceas y tobas de color gris oscuro con vetas de sílice, calcedonia y cuarzo (Del Arco *et.al.*, 1983; CLIRSEN, 1998).

Después de una serie de eventos tectónicos de gravedad, en el medio deposicional se produjeron sedimentaciones continuas de formaciones del Grupo Azúcar en la cuenca Ancón, constituido esta principalmente por el Grupo Ancón, Formaciones Tosagua, Progreso, y Tablazo en conjunto con depósitos coluviales y aluviales de formación cuaternaria.

El Grupo Azúcar que data del Paleoceno tiene una espesura aproximada de 2.500 m, aflora en los Horsts Azúcar-Playas y Chongón (Bristow & Feininger, 1977). Esta compuesta por las Formaciones Engabao, Chanduy y Estancia. La Formación Engabao está constituida por areniscas, lutitas y arcillas; la Formación Chanduy por areniscas moderadamente consolidadas y conglomerados cuarzítico en su base, y la Formación Estancia por alternancia de areniscas finas y lutitas silicificadas. (Del Arco *et.al.*, 1983; CLIRSEN, 1998).

El Grupo Ancón datado del Eoceno Medio e Superior, aflora junto al flanco sur de la Cordillera de Chongón-Colonche en la Cuenca Ancón y en el oeste de la Península de Santa Elena. (Del Arco *et.al.*, 1983). Este

grupo esta constituida por las Formaciones Socorro y Seca. La Formación Socorro esta formada por los Miembros Clay Pebble Bed y Socorro, mientras que la Formación Seca por los Miembros Lutita Seca y Arenisca Punta Ancón. En la parte sur de la Cordillera Chongón-Colonche solo puede verse el miembro Socorro perteneciente a la Formación Socorro (Del Arco & Dugas, 1985). Litológicamente esta caracterizado por intercalación de arcillas de color verde afectadas por espejos de fricción con areniscas y conglomerado en su base, y en su tope por un nivel de aproximadamente 100 m de intercalaciones de arenisca, conglomerado y lutita (Del Arco & Dugas, 1985). Dentro de la campaña de muestreo, la muestra GA-01 perteneciente a este Grupo, fue recolectada en un sector cercano a los Acantilados de Ancón.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

La Formación Tosagua de edad del Oligoceno Superior a Mioceno Medio, tiene un espesor aproximado de 2.700 a 3.600 m. Aflora en la Cuenca Progreso y en la depresión Chongón-Colonche. Esta constituida por los Miembros Zapotal y Dos Bocas. El Miembro Zapotal constituye la parte basal, tiene un espesor aproximado de 1.200 m, contiene capas de conglomerados, areniscas y lutitas. El Miembro Dos Bocas tiene un espesor máximo de 2.400 m y esta constituido principalmente por lutitas color chocolate laminadas con concreciones calcáreas, capas de areniscas con unas pequeñas vetillas de yeso (Del Arco *et.al.*, 1983). La

muestra FT-01 pertenece al Miembro Dos Bocas constituyente de la Formación Tosagua.

La Formación Progreso esta constituida por los Miembros Progreso y Bellavista. El Miembro Progreso datado del Mioceno Medio, posee un espesor aproximado de 1.800 m y contiene material arenoso y capas finas de material calcáreo con restos de moluscos. El Miembro Bellavista que data del Mioceno Superior con un espesor máximo de 100 m esta constituido por areniscas, lutitas y pequeñas capas de material calcáreo. El miembro Bellavista y el miembro Progreso son morfológicamente de la misma edad, debiendo su superposición a deslizamientos producidos a causa del levantamiento del flanco sur de la Cordillera de Chongón Colonche. (Bristol & Feininger 1977; Del Arco *et. al.*, 1983).

La Formación Tablazo data de la edad del Plioceno y Holoceno y aflora en las áreas litorales. Tiene un espesor aproximado de 40 m, pero puede alcanzar hasta 80 m. Litológicamente esta constituido por intercalación de arenas conglomeraticas arcillosas con conchas y arena fina, lentes de lumaquelas (Del Arco *et.al.*, 1983).

Los depósitos coluviales y aluviales de formación cuaternaria están constituidos de sedimentos no consolidados de gravas, arena, limo y arcilla.

3.2 Geología Local

Las muestras seleccionadas son FT-01 que pertenece a la Formación Tosagua y GA-01, al Grupo Ancón. A continuación se muestran más detalles geológicos de estas dos unidades litológicas.

La Figura 3.2 muestra una columna estratigráfica solamente de formaciones encontradas durante el muestreo realizado, donde incluyen primordialmente aquellas donde se tomaron las muestras

3.2.1 Grupo Ancón

La muestra GA-01 como ya fue mencionado en la Geología Regional pertenece al Grupo Ancón (Eoceno Medio al Superior), constituido principalmente por las Formaciones Socorro y Seca, y que esta caracterizado regionalmente por intercalación de arcillas de color verde afectadas por espejos de fricción con areniscas y conglomerado en su base los cuales son observados claramente en los acantilados de



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**

Ancón, próximos al Océano Pacífico, y en su parte superior por un nivel de aproximadamente 100 m de intercalaciones de arenisca, conglomerado y lutita correspondiente al Miembro Arenisca Punta Ancón. (Del Arco *et. al.*, 1983). Williams, (1947) y los geólogos de la International Ecuadorian Petroleum Company denominan a todo la formación dentro del distrito petrolero de Ancón como Grupo Ancón, simplificando todo el proceso de denominación geo-estratigráfica formación dentro del distrito petrolero de Ancón como Grupo, simplificando el proceso de denominación geo-estratigráfica.



Geográficamente, la muestra GA-01 esta ubicada en las coordenadas 514886 E, 9744248 N.

BIBLIOTECA FICT
ESPOL

La muestra GA-01 fue recolectada en una pequeña quebrada, próximo a la carretera Ancón-Anconcito tal como se observa en la Foto 3.1. El depósito de arcilla es homogéneo y contiene en su mayor parte minerales arcillosos que fueron identificados porque la muestra era muy plástica al mezclarla con una pequeña cantidad de agua. También se pudieron identificar menores cantidades de material calcáreo que mostró efervescencia al contacto con HCl y poco material arenoso óxidos de hierro y materia orgánica también fueron identificados, pero en proporciones bajas, cuya disposición hace imposible mostrar en la

Foto 3.3 donde es mostrada la litología superficial gracias a una pequeña quebrada cercana a la carretera

Periodo	Epoca-Edad	Formacion	Miembro	Litologia
Cuaternario	Holoceno	Deposito Aluvial		Limos, arenas y arcillas
		Deposito Coluvial		Arena, arcilla y gujarros
	Pleistoceno	Tablazo		Areniscas calcareas, lu maquelas y arenas arci- llosas
Terciario	Mioceno S.		Progreso	Arenisca calcarea, arci- llas, lutitas, tobas
		Progreso	(1800 m)	
	Mioceno Medio		Dos Bocas	Lutitas chocolate laminada, - con concreciones calcareas, vetas de yeso, limolitas.
			(1500 m)	
	Mioceno Infeior		Zapotal	Conglomerado basal, arenis- cas y lutitas
	Oligoceno S.		(1200 m)	
		Seca	Punta Ancon	Arenisca
			(100 m)	
	Eoceno Superior	(300 m)	Lutita Seca	Capas de grauvaca, mantos delgados de lutita y arenisca
			(200 m)	
			Socorro	Areniscas, Lutitas y Arcillas presencia de vetillas de yeso
		Socorro	(200 m)	
	(700 m)			
Eoceno Medio		Clay Pebble Bed	Areniscas, Lutitas, arcillas	
		(500 ml)		



BIBLIOTECA F
ESPO

FIGURA 3.2 COLUMNA ESTRATIGRÁFICA CORRESPONDIENTE A LAS FORMACIONES VISITADAS EN LA PENÍNSULA DE SANTA ELENA (Del Arco, 1983)

El área de muestreo forma parte del Campo Petrolífero Ancón, por lo que se encuentran varias unidades de bombeo próximas. En la foto 3.2 se observa una unidad de bombeo de petróleo ya abandonada.



FOTO 3.1 MUESTRA GA-01 RECOLECTADA EN ÁREA PRÓXIMA A LA CARRETERA ASFALTADA ANCÓN-ANCONCITO



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**



FOTO 3.2. EL ÁREA DE MUESTREO PERTENECE AL CAMPO PETROLÍFERO ANCÓN. EN ESTA FOTO SE OBSERVA UNA UNIDAD DE BOMBEO DE PETRÓLEO YA ABANDONADA.

Materia Orgánica

Material Calcáreo



FOTO 3.3 DETALLE DE LA ARCILLA RECOLECTADA EN FORMA DE AGREGADOS TERROSOS DE COLOR CAFÉ CLARO CON MATERIAL CALCÁREO Y MATERIA ORGÁNICA.

3.2.2 Formación Tosagua

La muestra FT-01 recolectada en la Formación Tosagua esta ubicada geográficamente en las coordenadas: 554679 E, 9744614 N y referenciada en la Hoja Geológica No 5, Santa Elena. La zona de muestreo esta localizada, en el primer cauce de río (Foto 3.4) que intersecta al camino no asfaltado Buenos Aires – Sacachún.

La Formación Tosagua data del Oligoceno Superior hasta el Mioceno Inferior. Litológicamente esta formación consiste de arcillas café-chocolate en bancos centimétricos a decimétricos, con estratos lenticulares de areniscas brechoidal e intercalaciones de vetillas de yeso. Es característica en esta formación la presencia de lentes dolomíticos. El contacto con la formación Zapotal es gradual. La potencia de la formación se estima en 200 m (Del Arco & Dugas, 1985).

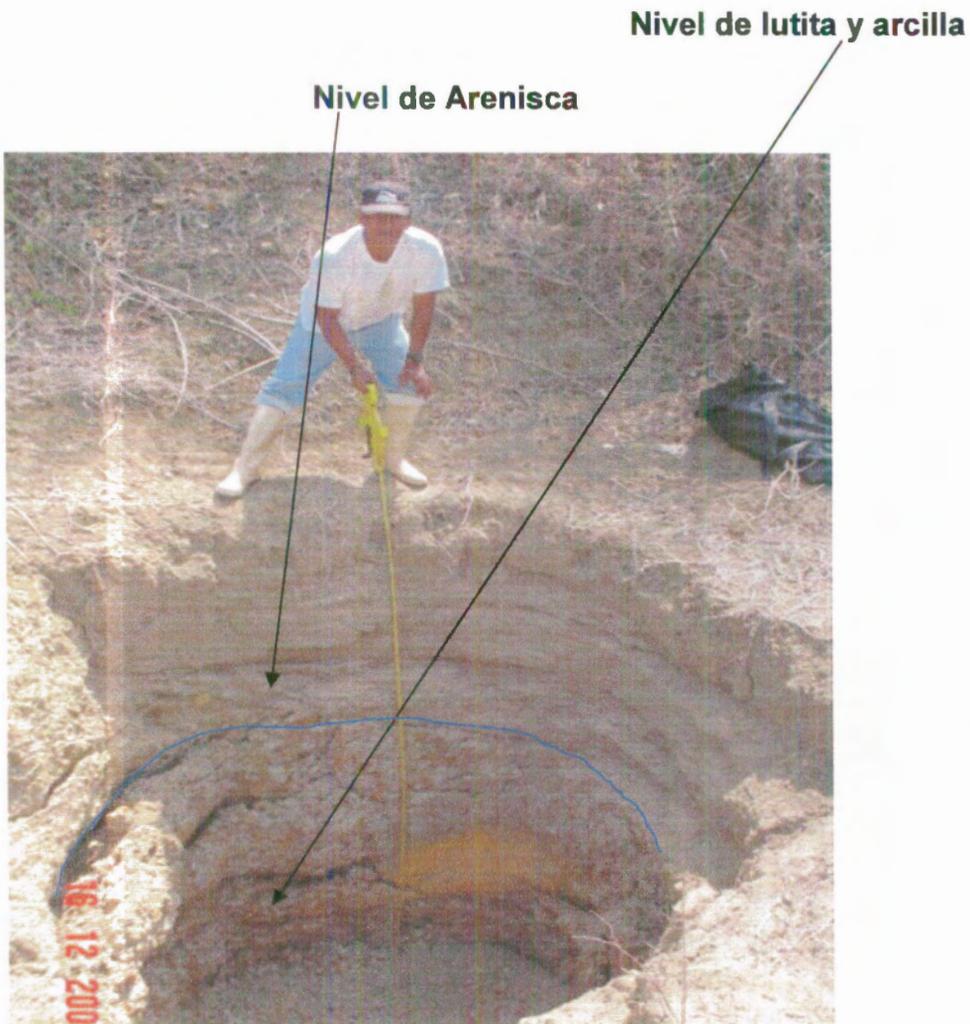
En este cauce de río se encontraron dos pozos de prospección de aproximadamente 3 m de profundidad y 1,10 m de diámetro. Probablemente fueron abiertos por nativos de poblaciones cercanas en busca de agua dulce. Estos pozos ayudaron en el conocimiento de la uniformidad de la litología, correspondiente a una zona arcillosa bajo una capa arenosa de 0,30 a 0,80 m.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL



**FOTO 3.4 CAUCE DE RIO DONDE FUE RECOLECTADA LA MUESTRA
FT-01**

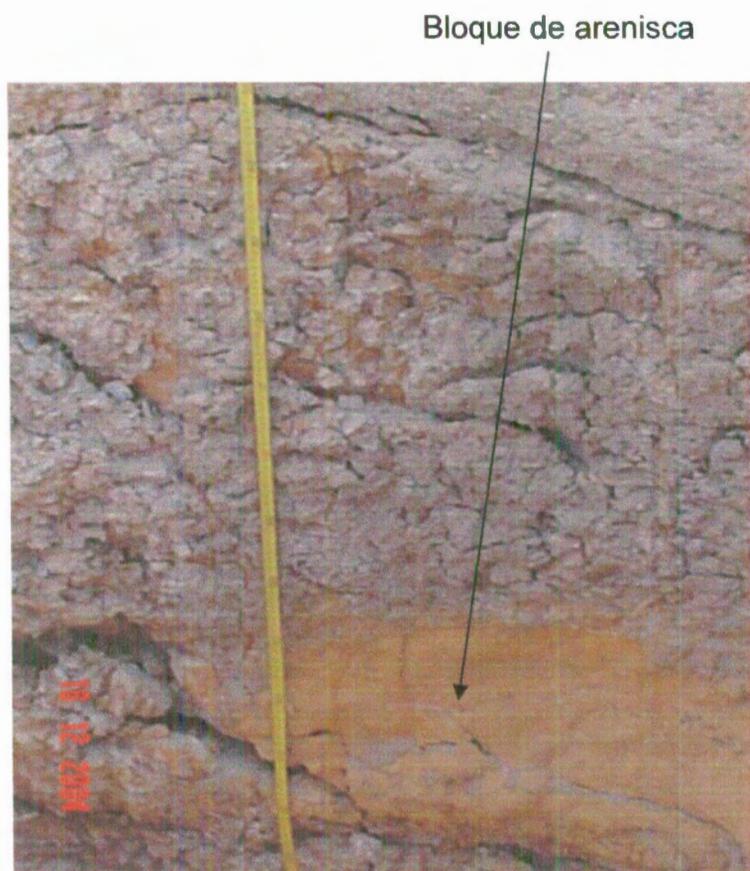


BIBLIOTECA FIC
ESPOL

FOTO 3.5 POZO DE PROSPECCIÓN DE AGUA QUE MUESTRA LA LITOLOGÍA A NIVEL RASO DEL SITIO DE MUESTREO

La muestra FT-01 fue recolectada en el pozo que denominamos 1 (Foto 3.5). En la parte superior de este pozo se identificó una fina capa de material arenoso 0,80 m, posiblemente depositados a partir de erosiones secundarias en un ambiente acuoso. Se observaron también bloques

extraños de aproximadamente 0,10 cm de arenisca de coloración café (Foto 3.6), que bien pudieron haber sido transportados.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

FOTO 3.6 BLOQUE DE ARENISCA INCRUSTADO EN UNA MATRIZ ARCILLOSA

La muestra recolectada presentó material arcilloso de color café, con óxidos de hierro, materia orgánica, menores cantidades de cuarzo y de un material blanco posiblemente carbonatos, pues reaccionó al contacto con HCl.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y TECNOLÓGICA.

El conocimiento del tipo de arcillo-mineral y de sus características, es de vital importancia para su aplicación. Sin embargo, estudios posteriores para viabilizar el uso de las arcillas, en su estado natural y posterior a un tratamiento químico, en industrias de consumo de esta materia prima quedan por ser realizados.

Las dos muestras tomadas en el trabajo de campo pertenecen a una campaña de exploración llevada en conjunto con la Msc. Ana Mercedes Morales Carrera, actualmente estudiante de Doctorado en la Universidad Federal de Ouro Preto, Brasil. La implicación del trabajo para su doctorado me impide la presentación de datos que podrían perjudicar a su

investigación. Dado un estudio de selección, se caracterizó las muestras FT-01 y GA-01.

Primeramente se determinó el porcentaje de humedad, análisis granulométrico, y la determinación del grupo, subgrupo y especie arcillo-mineral predominante a través de la difracción de Rayos X de la fracción total y de la fracción arcilla.

Para el conocimiento de las características propias del arcillo-mineral se utilizaron técnicas para la medición de la superficie específica, densidad, capacidad de intercambio catiónico, análisis térmicos, análisis químico, espectroscopia de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido. Para mejorar la calidad de la arcilla se mezcló aquella con carbonato de sodio y cloruro de sodio para la obtención de una arcilla sódica, siguiendo procesos descritos por Zandonandi (1970) y Duran (2000), comparándose los resultados con bentonitas naturales padrones desde el punto de vista químico. Los resultados de todos estos análisis son presentados en secuencia a su realización.

4.1 Porcentaje de humedad

En la Tabla 4.1 a continuación son presentados los porcentajes de humedad para cada una de las muestras.

Muestra	Peso Inicial (gr)	Peso Final (gr)	% Humedad
FT-01	194,7	184,9	5,1
GA-01	358,8	338,4	5,7

TABLA 4.1 PORCENTAJES DE HUMEDAD DE LAS MUESTRAS FT-01 Y GA-01

Las dos muestras fueron recogidas en los meses de Diciembre y Enero, correspondientes a la estación lluviosa, pero las jornadas de muestreo se realizaron en ambiente relativamente seco, facilitando la recolección de las mismas.

El porcentaje de humedad para las muestras FT-01 y GA-01 fué de 5.1% y 5.7%, respectivamente, existiendo una diferencia entre estos dos niveles de humedad de aproximadamente 10 %. Esa diferencia se debe a las características del entorno. La muestra GA-01 fue tomada cercana a la costa litoral, la cual es influenciada por el Océano Pacífico. La muestra FT-01 esta

ubicada en el trayecto Buenos Aires – Dos Bocas, en un caudal de río completamente seco. En el aquel gran cauce se encontraron dos pozos de exploración cavados y posteriormente abandonados por nativos de la zona, en una campaña posiblemente para búsqueda de agua subterránea.

4.2 Análisis Granulométrico

El análisis granulométrico de cada muestra permite determinar y separar las fases granulométricas de arena, limo, y arcilla.

Muestra	>Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
FT-01	9,47	47,36	51,11
GA-01	9,12	63,92	26,96



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 4.2 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LAS MUESTRAS FT-01 Y GA-01

Los porcentajes de material arcilloso en las dos muestras, de acuerdo a la Tabla 4.2, se presentan en porcentajes de 51,11% y 26,96% para FT-01 y GA-01 respectivamente.

Sin embargo, los porcentajes de las fases granulométricas mayores e iguales a la fracción arena son de 9,12% para la muestra GA-01 y 9,47% para FT-01.

Los porcentajes de limo son relativamente altos comparadas a las demás fracciones, presentándose 47,36% y 63,92% para las muestras FT-01 y GA-01 respectivamente. Este alto porcentaje se debe a la aglomeración de partículas finas, hecho que podrá ser comprobado mediante micrografías.

4.3 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es utilizada para la identificación de los arcillo-minerales y de no arcillo-minerales cristalinos. Esta técnica no permite reconocer elementos con una estructura cristalina pobre o nula. Se analizó las dos muestras en la fracción total y en la fracción arcilla.

4.3.1 Difracción de Rayos X en la fracción total

La difracción de Rayos X en la fracción Total se determinó a un ángulo de barrido de 2 a 70°. Estos difractogramas permitieron reconocer arcillo-minerales, no arcillo-minerales y su grado de presencia en las muestras. Los figuras 4.3.1 y 4.3.2 son difractogramas representativos de las muestras FT-01 y GA-01, donde los valores d son dados en Å (Amstrong).

La Tabla 4.3.1 muestra un resumen de los minerales arcillosos y no arcillosos encontrados con su respectiva intensidad relativa de abundancia para las dos muestras.

De acuerdo a los difractogramas de la fracción total y a tabla 4.3.1, se observa la presencia de esmectita "o" de vermiculita, mica y caolinita, como los principales arcillo-minerales como el de cuarzo, feldespato, dolomita como los minerales no arcillosos.

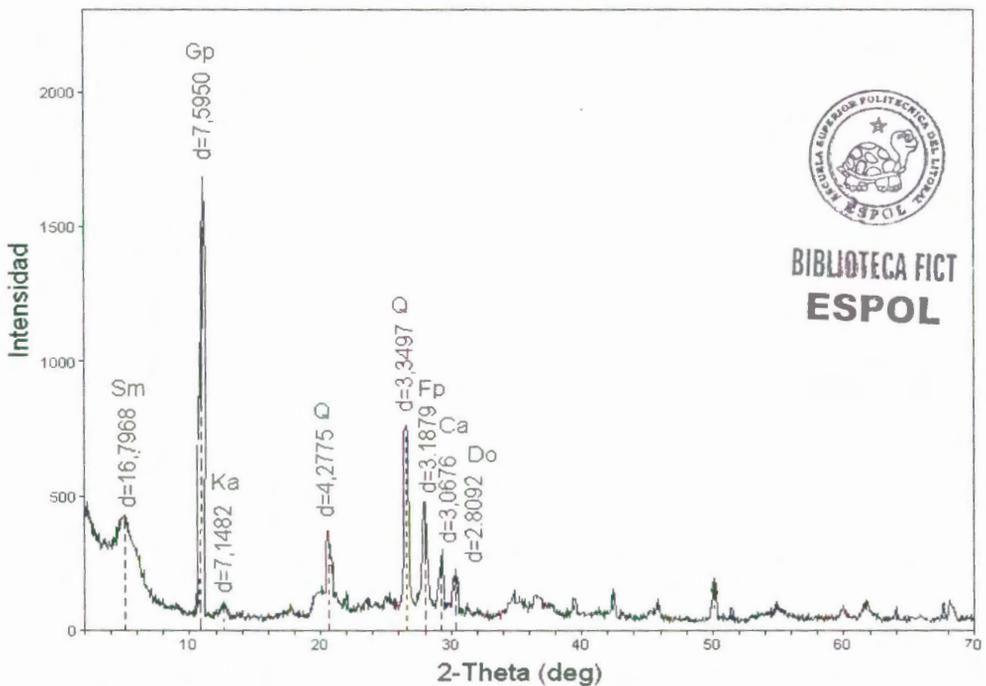
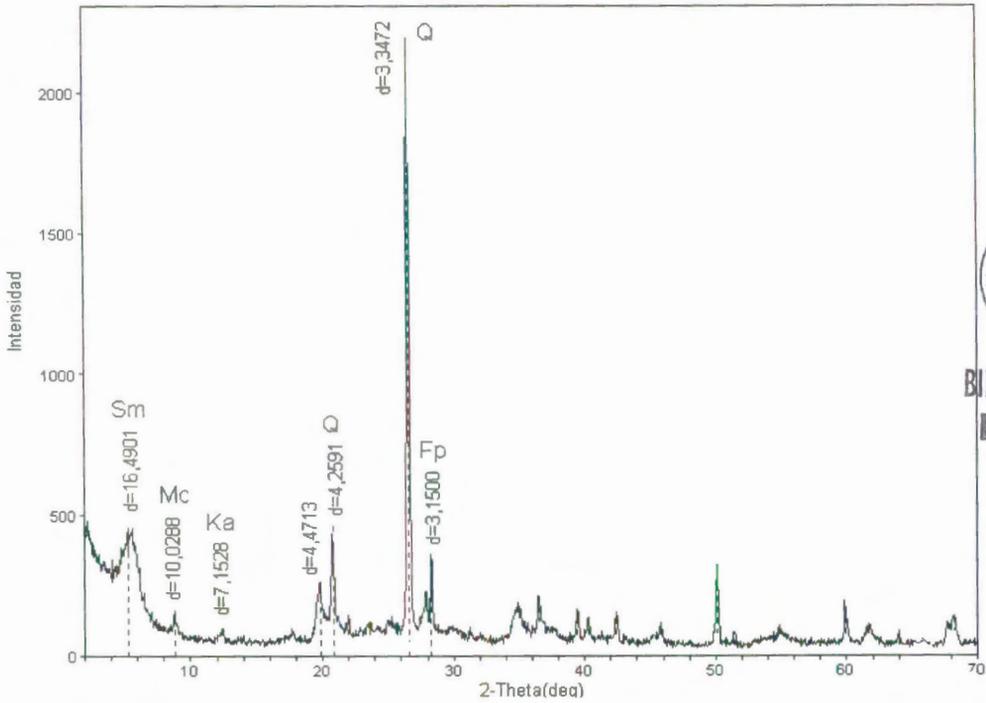


FIGURA 4.3.1 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCIÓN TOTAL DE LA MUESTRA FT-01 (Sm:Esmectita, Gp:Yeso, Ka:Caolinita, Q:Cuarzo, Fp:Feldespato, Ca:Calcita, Do:Dolomita)



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

FIGURA 4.3.2 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCIÓN TOTAL DE LA MUESTRA GA-01

El contenido de yeso mostrado a través del pico $d(020) = 7.59 \text{ \AA}$ en la muestra FT-01, puede ser debido a la molienda de aquel material en la preparación para lamina delgada.

El pico $d(104) = 3,06 \text{ \AA}$ correspondiente a la calcita solo se presenta en la muestra FT-O1. El pico de la dolomita $d(104) = 2,80-2,85 \text{ \AA}$, tiene una baja intensidad, contrariamente al del cuarzo, cuyos picos $d(101) = 3,35 \text{ \AA}$ y $d(100) = 4,26 \text{ \AA}$, muestran una gran intensidad especialmente en la muestra GA-01.

<i>Mineral</i>	FT-01		GA-01	
	<i>d(Å)</i>	<i>I</i>	<i>D(Å)</i>	<i>I</i>
<i>Esmectita</i>	16,7968	410	16,4901	498
<i>Mica</i>	--	--	10,0288	156
<i>Yeso</i>	7,5950	1768	--	--
<i>Caolinita</i>	7,1482	97	7,1528	87
<i>Cuarzo (100)</i>	4,2775	383	4,2591	455
<i>Cuarzo (101)</i>	3,3497	728	3,3472	2236
<i>Feldespató</i>	3,1879	528	3,1500	354
<i>Calcita</i>	3,0676	243	--	--
<i>Dolomita</i>	2,8092	210	--	--



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 4.3.1 RESUMO DE VALORES OBTENIDOS EN LOS DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN TOTAL

Dentro de los arcillo-minerales, son encontradas las esmectitas, o también vermiculitas, cuyos distancias se presentan en $d(001) = 16,79 \text{ \AA}$ y $d(001) = 16,49 \text{ \AA}$ para las muestras FT-01 y GA-01 respectivamente. Además se encuentran minerales del grupo de la mica $d(001) = 10 - 10,16 \text{ \AA}$ y caolinita $d(001) = 7,14 - 7,16 \text{ \AA}$.

Para la identificación entre la esmectita y vermiculita, se realizaron dos métodos. El método propuesto por Mc Ewan (1944) se basa en la utilización de glicerol. Una esmectita incrementa su distancia intercapa basal hasta $d(001) = 17,7 \text{ \AA}$ (Mc Ewan 1944, in Brindley & Brown 1980) mientras la

vermiculita queda igual, aproximadamente a $d(001) = 14.5 \text{ \AA}$ (Mc Ewan, 1944).

El segundo método propuesto por Walker (1958) se basa en la distinción entre los dos grupos mediante la saturación con soluciones de MgCl_2 y KCl . Estos análisis son realizados exclusivamente en la fracción arcilla constituidas primordialmente de partículas menores a $2 \mu\text{m}$.

4.3.2 Difracción de rayos x en la fracción arcilla

En la fracción arcilla se realizaron análisis con saturación con glicerol y con saturación de soluciones como cloruro de magnesio (MgCl_2) y cloruro de potasio (KCl) para la distinción entre la esmectita y la vermiculita.

Se realizó la saturación con Cloruro de Litio (LiCl), para la diferenciación entre las especies minerales montmorillonita y beidelita, tal como lo propuso Green-Kelly (1953).

A continuación se presentan los difractogramas con las diferentes saturaciones, todas realizadas en la fracción arcilla.

4.3.2.1 Saturación con glicerol

En los difractogramas de las fracciones arcillas para las dos muestras, secados al ambiente, se observa la presencia de los arcillo - minerales y de los no arcillo-minerales anteriormente citados.

En la tabla 4.3.2 se muestra en resumen los minerales constituyentes en la muestra FT-01, en su fracción arcilla secada al ambiente, saturada con glicerol y calentada.

Minerales	FT-01					
	Natural		Glicerol		Calentada	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
Esmectita (001)	15,7750	6000	17,8387	4500	10,2693	580
Esmectita (002)	5,1358	380	8,8858	950	-	-
Mica	-	-	-	-	-	-
Caolinita	7,2812	1150	7,1652	950	-	-
Cuarzo(001)	-	-	-	-	-	-
Cuarzo(101)	3,3558	880	3,3456	580	-	-
Feldespato	3,1674	920	-	-	-	-
Calcita	-	-	-	-	-	-



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 4.3.2 RESUMEN DE VALORES OBTENIDOS EN LOS DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-01, EN SUS ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL Y CALENTADA.

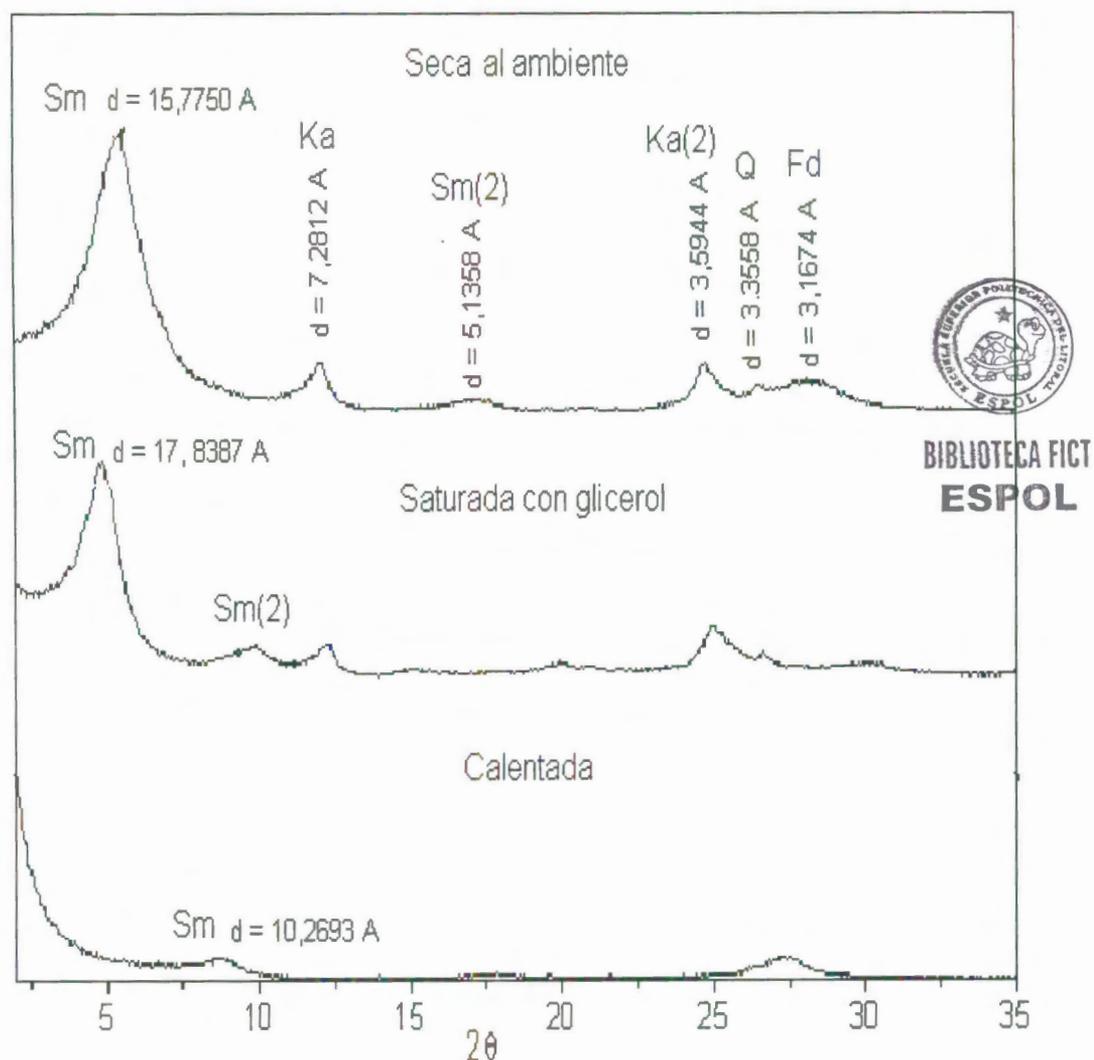


FIGURA 4.3.3 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-01 EN SUS ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL Y CALENTADA A 550°C.

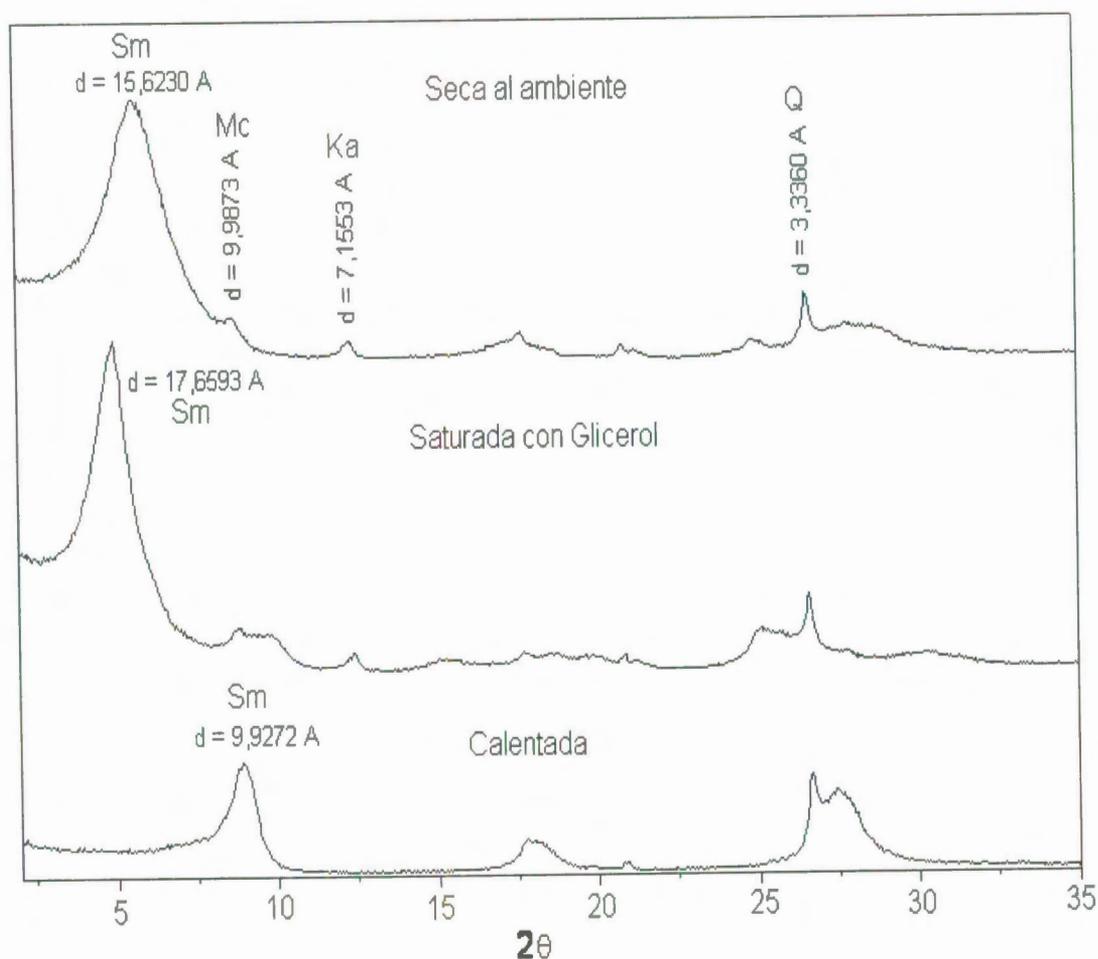


FIGURA 4.3.4 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 EN SUS ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL Y CALENTADA A 550°C.

La tabla 4.3.3, muestra en resumen los minerales constituyentes en la fracción arcilla de la muestra GA-01, en sus estados: secada al ambiente, saturada con glicerol y calentada.

Minerales	GA-01					
	Natural		Glicerol		Calentada	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
Esmectita (001)	15,6230	3710	17,6593	9400	9,9272	3340
Esmectita (002)	-	-	-	-	-	-
Mica	9,9873	890	9,9430	1220	-	-
Caolinita	7,1563	550	7,1551	830	-	-
Cuarzo(001)	4,2675	580	4,2556	680	-	-
Cuarzo(101)	3,3360	2250	3,3424	2150	-	-
Feldespato	3,1957	960	-	-	-	-
Calcita	3,0966	920	-	-	-	-



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 4.3.3 RESUMEN DE VALORES OBTENIDOS EN LOS DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01, EN SUS ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL Y CALENTADA.

La intensidad del pico $d(001) = 15,62 - 15,77 \text{ \AA}$ correspondiente a los grupos de las esmectitas o vermiculitas, esta en el rango de 3710 – 6000. Esto demuestra la predominancia de este grupo. La caolinita y los minerales del grupo de la mica en las dos muestras, se presentan en menores proporciones comparadas al porcentaje de esmectita encontrada. Se demuestra la homogeneidad y el buen pre-tratamiento antes de su análisis en una lamina orientada, debido a que los minerales

encontrados en la fracción total se mantienen después de la recuperación de la fracción arcilla.

Los difractogramas con saturación de glicerol muestran un incremento $d(001)$ hasta aproximadamente $17,7 \text{ \AA}$, certificando la presencia de arcillo-minerales del grupo esmectítico. Después del calentamiento a 550°C se elimina el agua intercapas y también el glicerol con lo que el espacio intercapas disminuye hasta aproximadamente 10 \AA .

Williams *et. al.* (1953, *in* McAtee 1958) reconoció que la humedad es una base para distinguir los tipos de cationes presentes en las intercapas determinando que a 50% de humedad del ambiente, la montmorillonita sódica posee una capa de agua, siendo el valor de $d=12,4\text{\AA}$, y bajo las mismas condiciones una montmorillonita cálcica o con iones de magnesio posee doble capa de agua e presenta un valor de d próximo a 15\AA . En base a esta hipótesis, se deduce una posible existencia de una montmorillonita cálcica o con iones de magnesio, debido a las características de los picos obtenidos en la fracción arcilla secada al ambiente.

4.3.2.2 Saturación con soluciones $MgCl_2$ y KCl

Este consiste en otro método para distinguir arcillo-minerales del grupo de la Vermiculita y del grupo de la Esmectita, propuesto por Walker (1958), basándose en la saturación con iones K^+ e iones Mg^{+2} , seguido de una saturación con glicerol. Después de saturar con iones de magnesio y glicerol, en las esmectitas se forma un complejo de dos capas, en consecuencia, d da valores próximos a $17,8\text{\AA}$; mientras en las vermiculitas se forma un complejo de una capa dando valores d próximos a $14,5\text{\AA}$. Después de calentada, para ambas saturaciones, a $300\text{ }^\circ\text{C}$, los valores intercapas regresan a valores próximos a 10 \AA . (Walker 1958, *in* Brown 1961; Gómez, 1986).

A continuación se muestra una tabla resumen de los difractogramas presentados en las Figuras 4.3.5 y 4.3.6. De acuerdo a la Tabla 4.3.4, la muestra FT-01 saturada con glicerol presenta esmectita ($d = 17,673\text{ \AA}$). Como segundo arcillo-mineral se encuentra la caolinita, $d(001) = 7,02\text{ \AA}$. Para la muestra GA-01, se observa la predominancia de los arcillo-minerales del grupo de la esmectita. Existe también la presencia de arcillo-minerales del grupo de la mica ($d=9,9218\text{ \AA}$) y de la caolinita ($d=6,9949\text{ \AA}$).



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

Minerales	FT-01					
	Natural		Glicerol		Calentada	
	d (Å)	I	D (Å)	I	d (Å)	I
Esmectita	15,0925	3410	17,6593	1125	10,0569	1380
Caolinita	7,0219	692	7,1066	320	-	-

Minerales	GA-01					
	Natural		Glicerol		Calentada	
	d (Å)	I	D (Å)	I	d (Å)	I
Esmectita	15,6230	3710	17,6593	9400	10,2693	525
Mica	9,9218	670	-	-	-	-
Caolinita	6,9949	390	7,0728	400	-	-

TABLA 4.3.4 RESUMEN DE VALORES OBTENIDOS EN LOS DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRAS FT-01 y GA-01, SATURADA CON $MgCl_2$: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL Y CALENTADA.

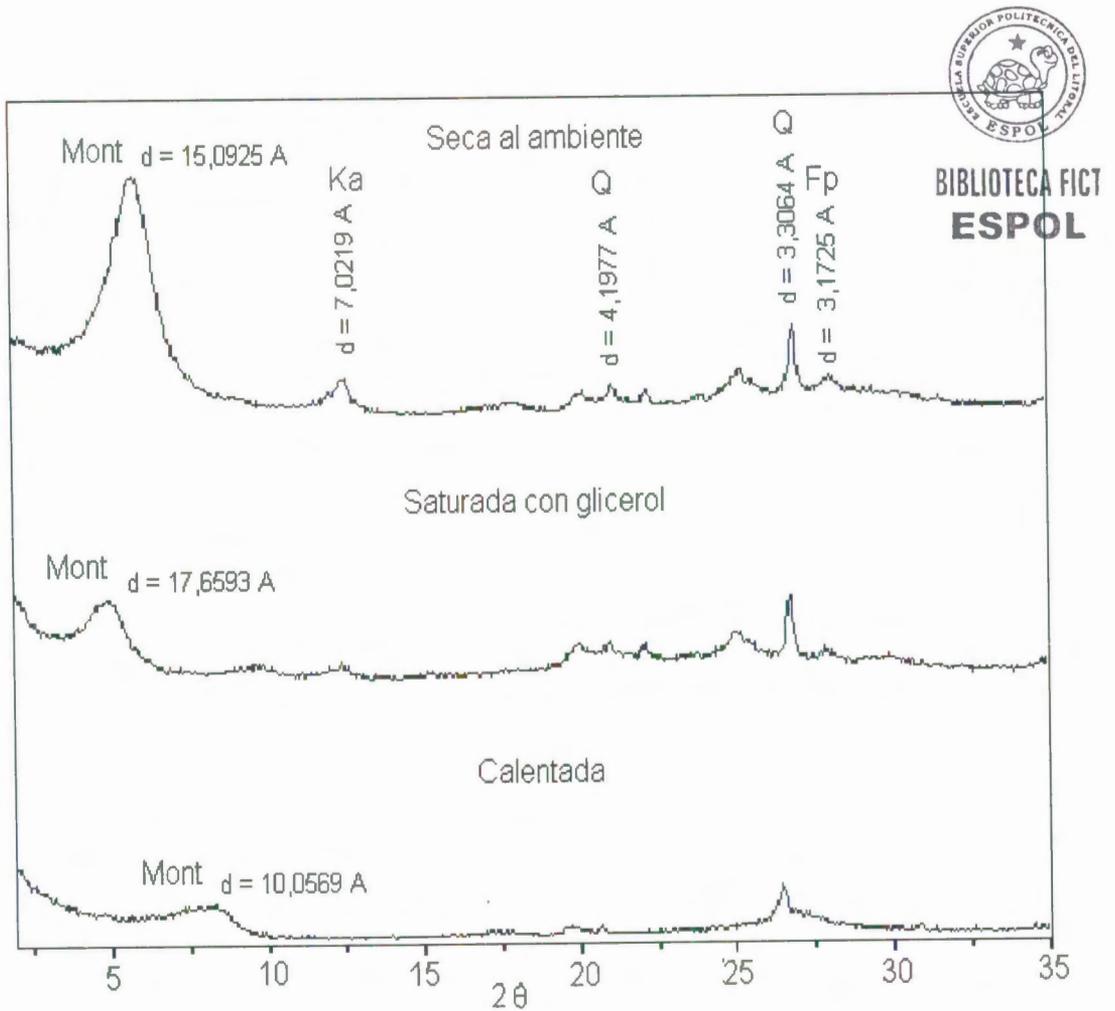


FIGURA 4.3.5 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-01 SATURADA CON MgCl_2 EN SUS TRES ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL Y CALENTADA A $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

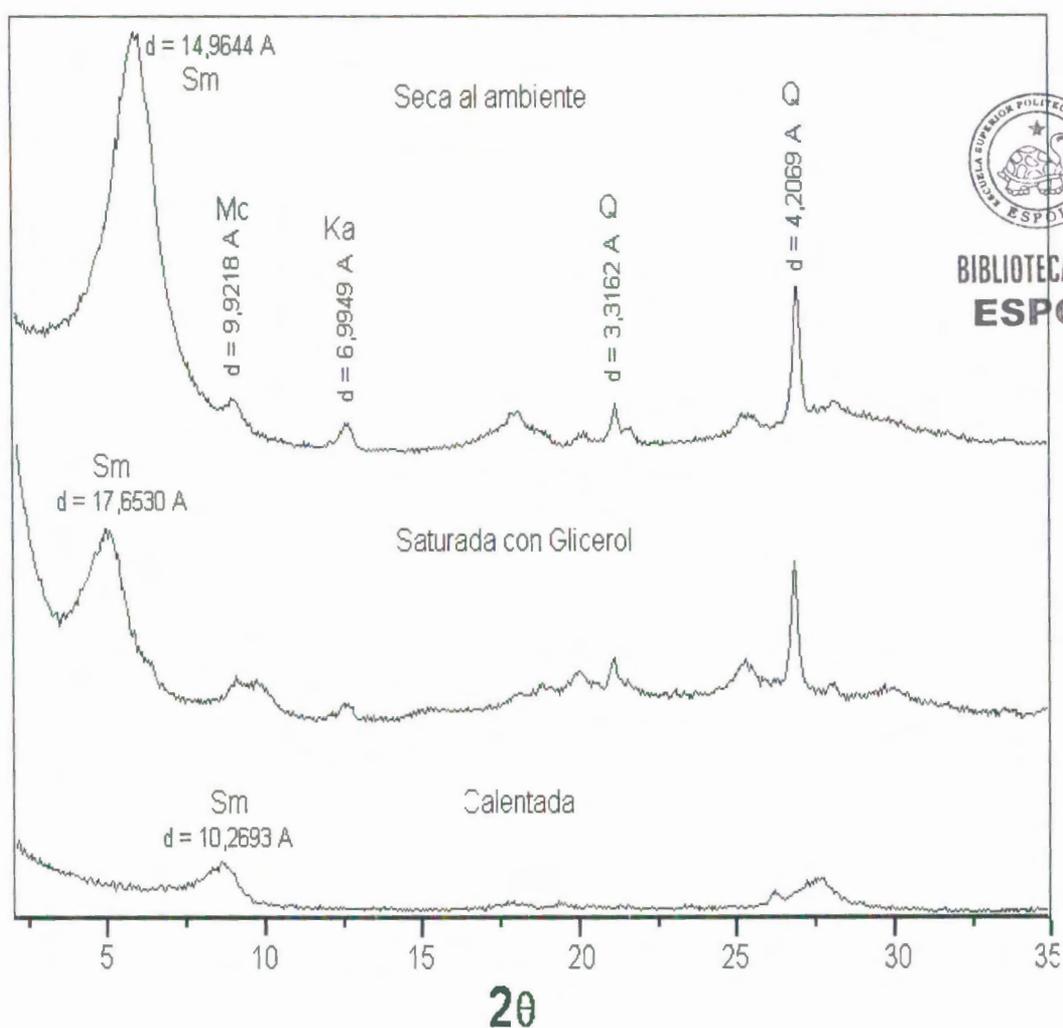


FIGURA 4.3.6 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 SATURADA CON MgCl_2 EN SUS TRES ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL Y CALENTADA A $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

La saturación con KCl, produjo los siguientes resultados, que son presentados en la tabla 4.3.7 a seguir:



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

Minerales	FT-01							
	Natural		Glicerol		Calentada 350 °C		Calentada 550 °C	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
Esmectita	12,3622	1050	14,3463	650	9,8701	1580	9,9789	1280
Caolinita	7,1874	375	7,1884	310	-	-	-	-

Minerales	GA-01							
	Natural		Glicerol		Calentada 350 °C		Calentada 550 °C	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
Esmectita	14,9562	980	17,1625	800	11,7071	630	10,2693	525
Mica	10,2521	410	10,3021	305	10,1588	535	-	-
Caolinita	7,0887	276	7,0923	228	-	-	-	-

TABLA 4.3.5 RESUMEN DE VALORES OBTENIDOS EN LOS DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRAS FT-01 y GA-01, SATURADA CON KCl EN SUS CUATRO ESTADOS.

Después de saturar con iones de potasio y glicerol, en las esmectitas se forma un complejo de una capa, en consecuencia, d da valores próximos a 14,5Å; mientras en las vermiculitas no presenta esta característica. Después de calentada, para ambas saturaciones, a 350 °C, los valores intercapas regresan a valores próximos a 10 Å. (Walker 1958, *in* Brown 1961; Gómez, 1986).

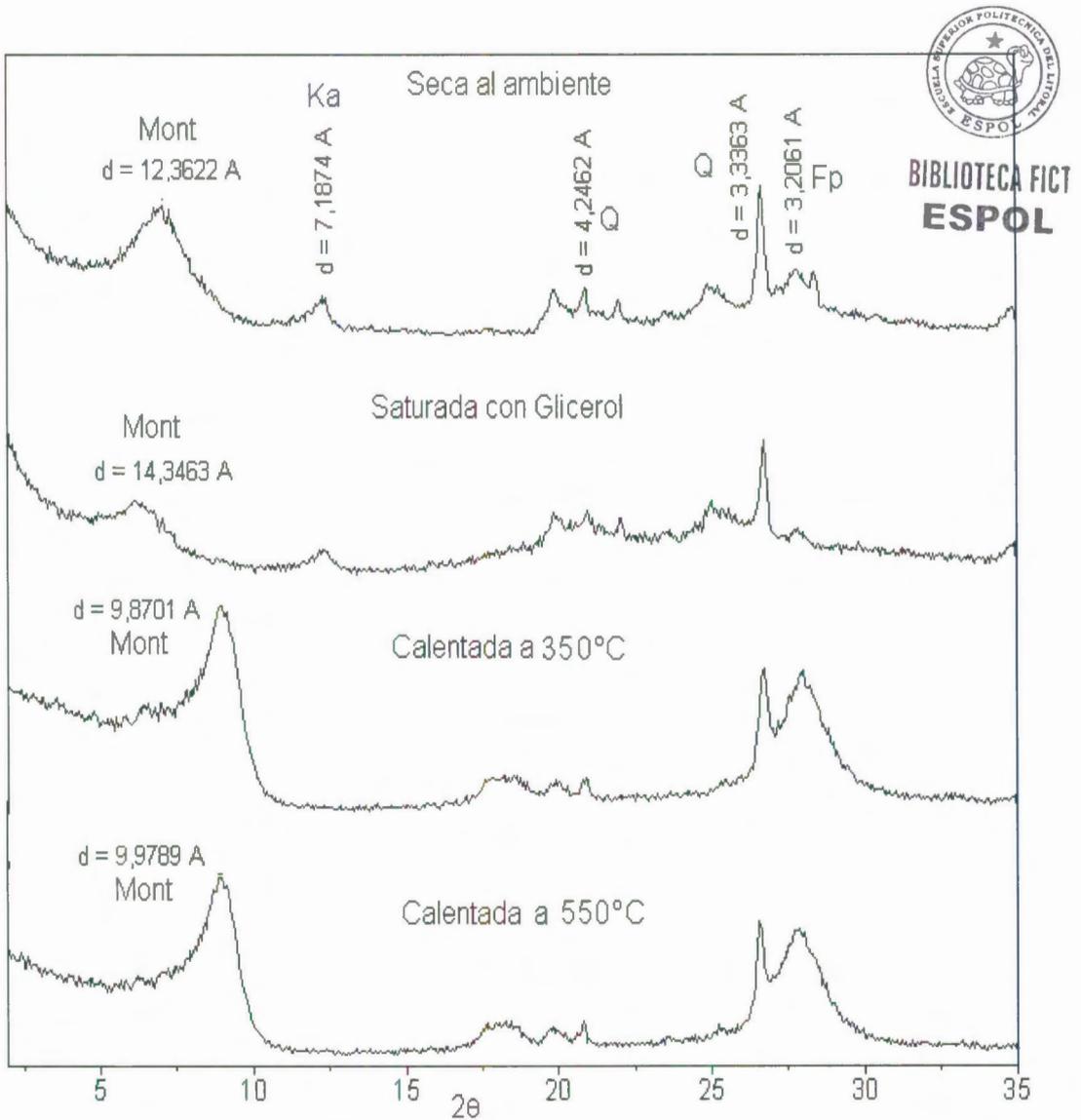


FIGURA 4.3.7 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-01 SATURADA CON KCl EN SUS CUATRO ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL, CALENTADA A 350 Y 550 °C.

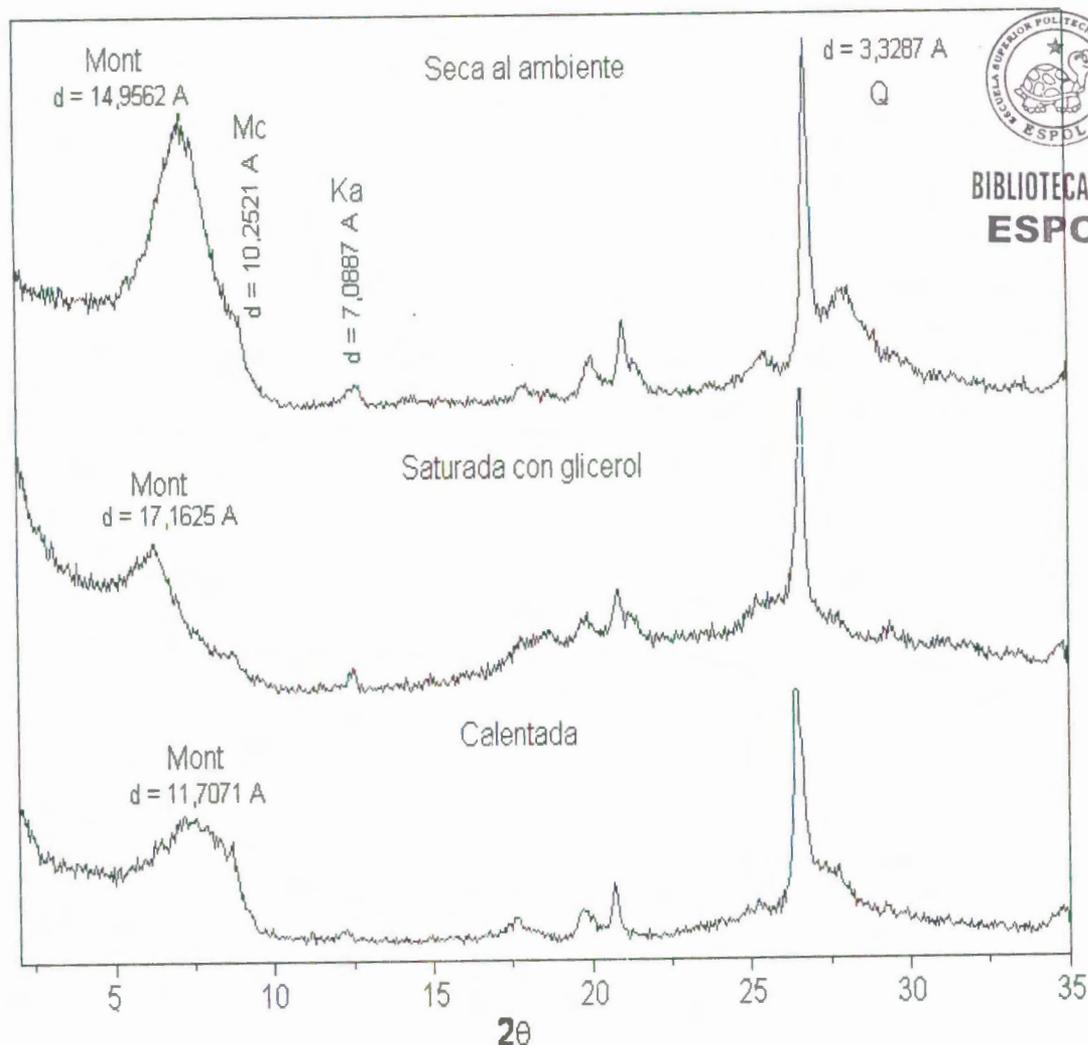


FIGURA 4.3.8 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 SATURADO CON KCl EN SUS ESTADOS: SECA AL AMBIENTE, SATURADA CON GLICEROL, CALENTADA A 350°C (MONT:MONTMORILLONITA)

En la fracción arcilla de la muestra FT-01 saturada con KCl, la esmectita en su estado natural tiene un espacio intercapa $d=12,3622 \text{ \AA}$, aumentando para $d=14,3463 \text{ \AA}$, después de la saturación con glicerol. Al calentar la muestra su distancia disminuye a $d=9,8701 \text{ \AA}$, comprobándose el método de Walker (1958), y se concluye que esta muestra posee predominantemente arcillo-minerales del grupo de la esmectita.

El mismo comportamiento tiene la muestra GA-01, donde el arcillo-minerales del grupo de la esmectita se encuentran en mayor proporción. En ambas muestras se observa la continua presencia de sílica libre, o sea cuarzo, que consiste en una parte no activa en el proceso de intercambio, además de feldespato.

4.3.2.3 Saturación con solución de LiCl

La saturación con LiCl se realizó para diferenciar la especie montmorillonita de la especie beidellita. Para esto se obtuvieron los difractogramas de la muestra saturada, seca al aire y de la saturada con glicerol después de calentada a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Green - Kelly, 1953).

La distinción se basa en la medición de su distancia intercapa debido al efecto que produce el ión Litio con el aumento de temperatura. Los iones Litio durante un calentamiento se mueven hasta la estructura del arcillo-mineral, atacando la hoja octaédrica, ocupando así los lugares de intercambio y disminuyendo la carga estructural y por lo tanto el distancia intercapa. Si se satura la muestra con glicerol después del calentamiento, la distancia intercapa de la montmorillonita será de aproximadamente 9Å, debido a la caída irreversible de la distancia d , no siendo afectada esta distancia después de la saturación con glicerol.

En el caso de la beidelita, las hojas tetraédricas permanecen con su carga debido a la no difusión del litio dentro de ella, proporcionando, después de la saturación con glicerol, valores próximos a 17 Å. A continuación se presenta la tabla 4.3.6 con los valores obtenidos en los difractogramas mostrados en las figuras 4.3.9 y 4.3.10.

Los difractogramas representativos para FT-01 y GA-01 muestran que la montmorillonita es la especie arcillo-mineral predominante. Se comprueba el método de Green-Kelly (1953), observándose distancias intercapas de 10,0562 Å y de 9,9247 Å para las muestras FT-01 y GA-01 respectivamente, después del calentamiento y saturación con glicerol.

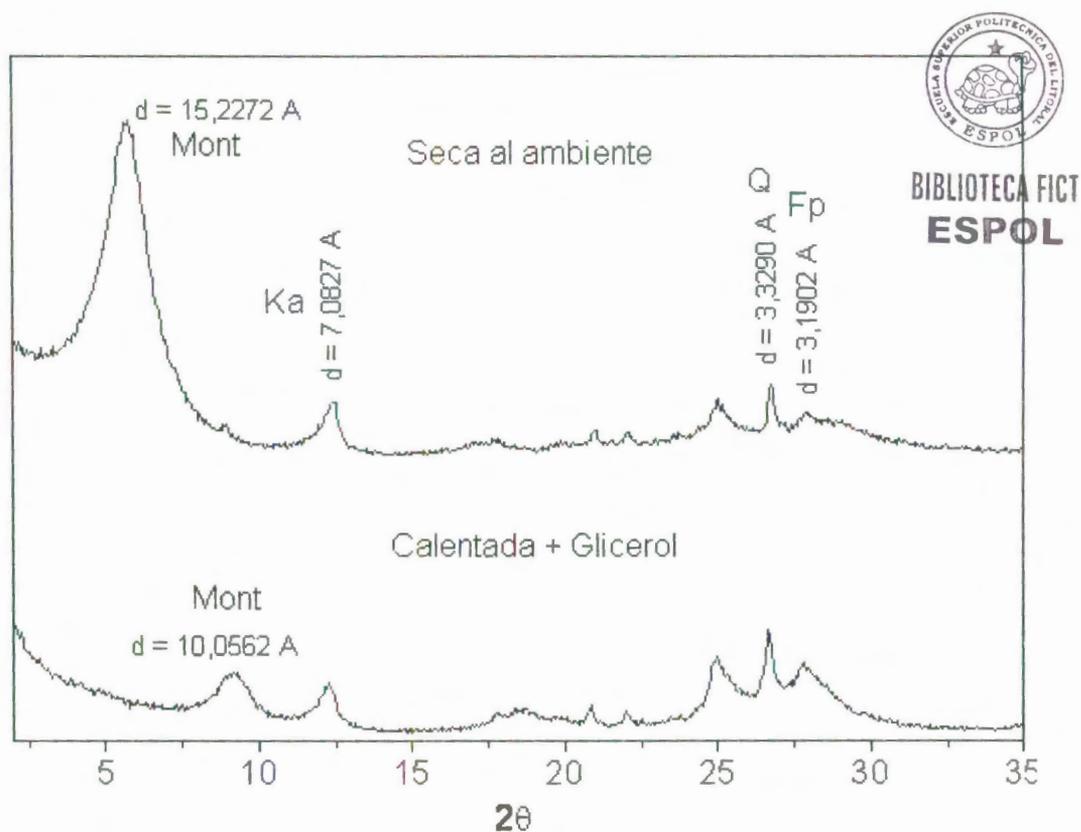


FIGURA 4.3.9 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-01 SATURADA CON LiCl EN SUS DOS ESTADOS: SECA AL AMBIENTE Y SATURADA CON GLICEROL DESPUÉS DE CALENTADA

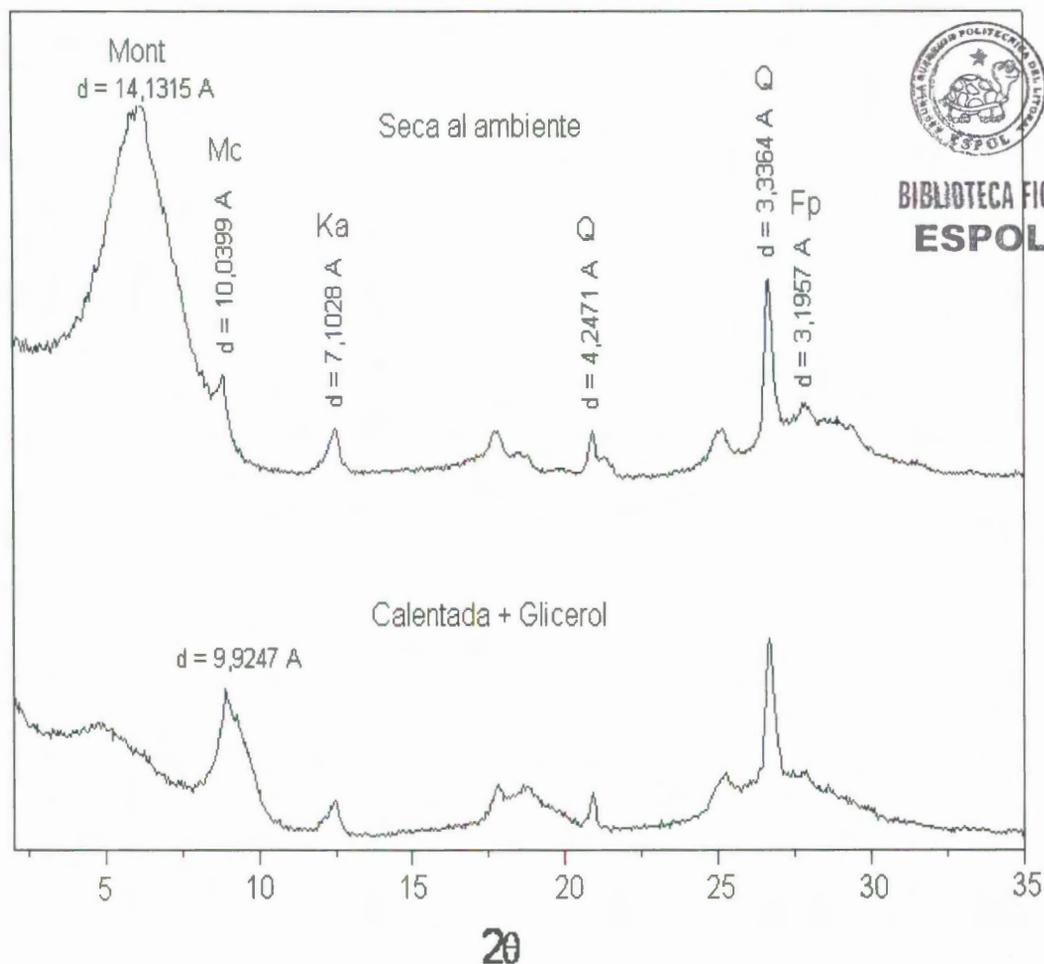


FIGURA 4.3.10 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 SATURADA CON LICl EN SUS DOS ESTADOS: SECA AL AMBIENTE Y SATURADA CON GLICEROL DESPUES DE CALENTADA.

	FT-01				GA-01			
	Natural		Glicerol		Natural		Glicerol	
Minerales	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
Esmectia	15,2272	4130	10,0562	810	14,1315	4470	9,9247	1810
Mica	-	-	-	-	10,0399	1316	-	-
Caolinita	7,0827	890	7,1652	736	7,1028	689	7,1022	591



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 4.3.6 RESUMEN DE VALORES OBTENIDOS EN LOS DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRAS FT-01 y GA-01, SATURADA CON LICL EN SUS DOS ESTADOS.

Los arcillo-minerales son los mismos presentados anteriormente. Existe una continuidad en la mineralogía a causa del buen pre-tratamiento de las muestras, al homogenizarlas, para obtener resultados confiables. En las tres saturaciones se mantuvo aquellos arcillo-minerales encontrados en la fracción total.

4.3.2.4 Intercambio Catiónico de la arcilla con soluciones de NaCl y Na_2CO_3

Las dos muestras fueron sometidas a diferentes soluciones para transformarlas a bentonitas sódicas y mejorar sus características tecnológicas. El objetivo de la difracción de Rayos X fue para determinar algún cambio en las composiciones mineralógicas de las muestras. A continuación se muestra la tabla 4.3.7 que presenta las composiciones mineralógicas de las dos muestras para cada saturación.

		Minerales					
		Esmectita	Mica	Caolinita	Cuarzo	Feldespato	Calcita
FT-01	Na_2CO_3	X		X	X	X	X
	NaCl	X		X	X	X	X
GA-01	Na_2CO_3	X	X	X	X	X	
	NaCl	X	X	X	X	X	

TABLA 4.3.7 COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS MUESTRAS FT-01 y GA-01 SATURADAS CON Na_2CO_3 y NaCl

Los difractogramas para las muestras FT-01 y GA-01 después de cada saturación con las soluciones de Na_2CO_3 y NaCl en su estado: saturado con glicerol y calentado a 550 °C, son presentados en los ANEXOS 1, 2, 3, 4.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

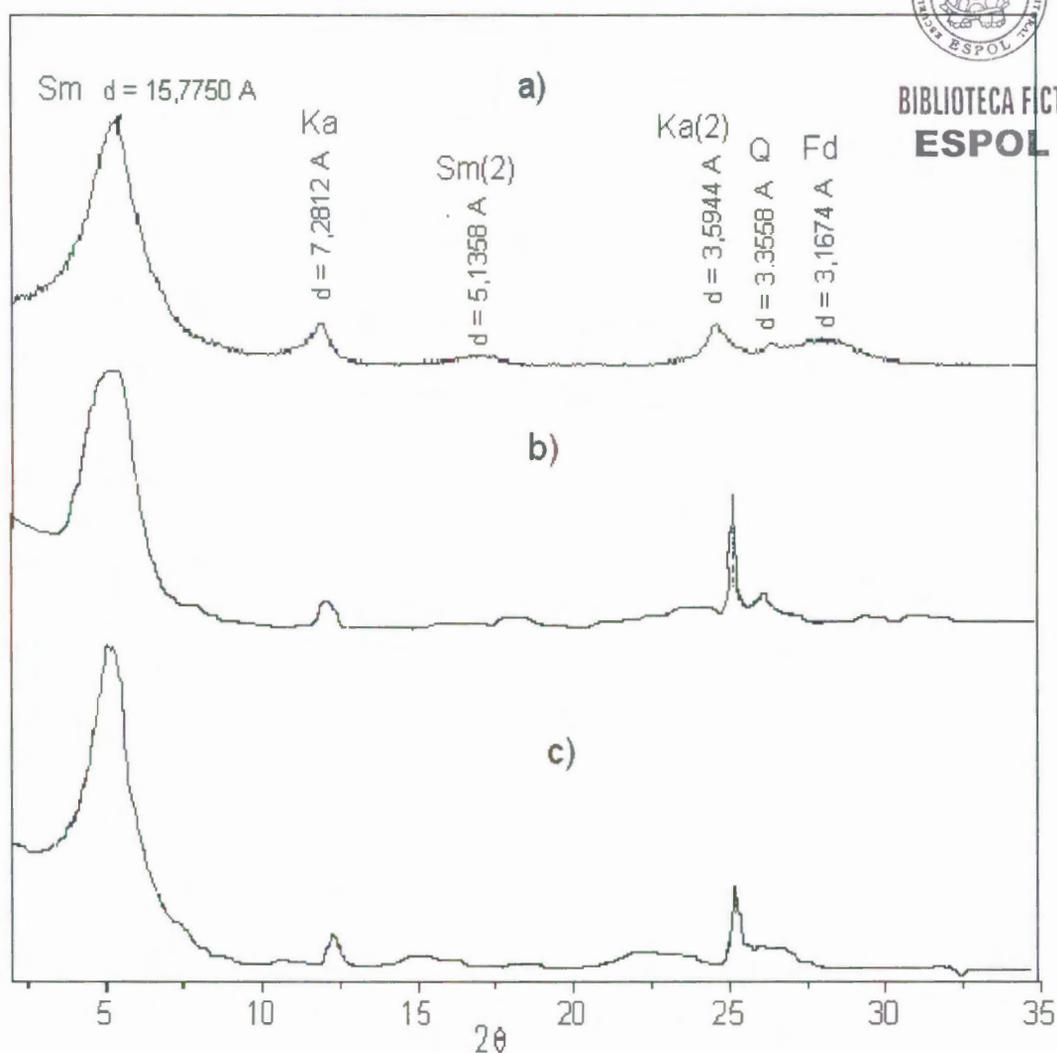


FIGURA 4.3.11 DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-01 SECADA AL AMBIENTE: A) ANTES DEL INTERCAMBIO B) SATURADA CON Na_2CO_3 C) SATURADA CON NaCl .

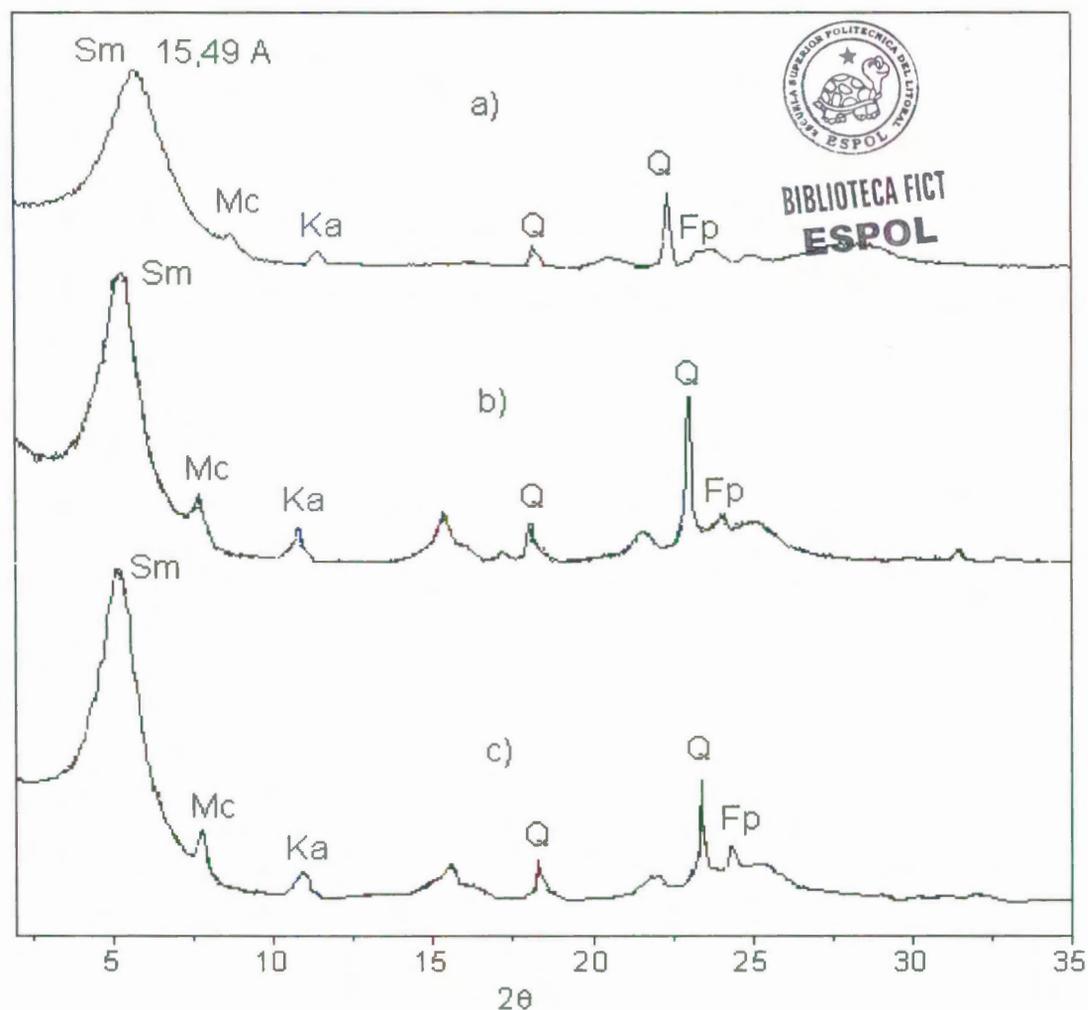


FIGURA 4.3.12 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 SECADA AL AMBIENTE: A) ANTES DEL INTERCAMBIO B) SATURADA CON Na_2CO_3 C) SATURADA CON NaCl

Los difractogramas muestran una continuidad en el posicionamiento de los principales picos. La intensidad del pico $d(001)$ de la montmorillonita, es mayor al de los demás arcillo-minerales confirmando su predominancia. Para la muestra FT-01, según la Tabla 4.3.7, se observa la presencia de cuarzo, feldespato, y calcita como minerales secundarios. Se mantiene la presencia de caolinita.

En la muestra GA-01 el arcillo-mineral predominante es la montmorillonita. La presencia de mica y caolinita se encuentran en menores proporciones. Entre los minerales secundarios constan el cuarzo y el feldespato.

El proceso de intercambio catiónico de una arcilla no produjo cambio en la estructura del arcillo-mineral, la mineralogía de la muestra arcillosa se mantuvo después de cada saturación con la respectiva solución.

4.4 Análisis Químico

4.4.1 Pérdida al Fuego

El agua contenida en la superficie externa, en las intercapas y en la estructura del arcillo-mineral puede ser determinada gravimétricamente a

través de la calcinación de la muestra. Una vez sometida a este tratamiento térmico el valor obtenido en porcentaje de pérdida de masa esta mostrada en la Tabla 4.4.1 a continuación:

Muestra	Peso Inicial (gr)	Peso después da la calcinación (gr)	Peso perdido (gr)	Porcentaje de perdida (%)
FT-01	0,5015	0,4366	0,0649	9,34
GA-01	0,5021	0,4552	0,0469	12,94



TABLA 4.4.1 PORCENTAJE DE PERDIDA DE LA FRACCIÓN ARCILLA CALCINADA A 1050 °C.

Los valores obtenidos fueron de 9,34 – 12,94 para la muestra FT-01 y GA-01, respectivamente. La muestra GA-01 posee una mayor cantidad de agua, debido intrínsecamente a la capacidad de los cationes estructurales, intercapas y superficiales de poder absorber moléculas de agua.

4.4.2 Análisis Químico

Los análisis químicos son necesarios para obtener las composiciones químicas de las muestras. Los resultados de los análisis para cada una de las muestras antes y después de cada tratamiento son mostrados en las Tablas 4.4.2 y 4.4.3. La fracción arcilla fue recuperada por centrifugación evitando así contaminación con químicos.

**BIBLIOTECA FICT;
ESPOL**

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Muestra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
FT-01	50,69	0,7	21,25	7,68	0,01	2,61	1,3	1,27	0,79	0,21
FT-01 NaCl	47,67	0,7	19,24	7,73	0,02	2,04	0,67	3,35	0,8	0,22
FT-01 Na₂CO₃	45,62	0,68	18,23	7,63	0,02	1,88	0,66	5,71	0,75	0,17

TABLA 4.4.2 CUADRO COMPARATIVO DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS DE LA MUESTRA FT-01 EN LA FRACCIÓN ARCILLA ANTES Y DESPUÉS DE LAS SATURACIONES CON NaCl Y Na₂CO₃

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Muestra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
GA-01	51,83	0,66	19,01	8,91	0,02	3,07	2,04	0,34	1,84	0,13
GA-01 NaCl	50,93	0,72	17,74	8,22	0,02	2,65	0,82	2,99	1,78	0,1
GA-01 Na₂CO₃	49,12	0,7	17,27	8,15	0,02	2,56	0,81	4,56	1,71	0,07

TABLA 4.4.3 CUADRO COMPARATIVO DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS DE LA MUESTRA FT-01 EN LA FRACCIÓN ARCILLA ANTES Y DESPUÉS DE LAS SATURACIONES CON NaCl Y Na₂CO₃

De acuerdo a los resultados presentados en las Tablas 4.4.2 y 4.4.3, las fracciones arcilla de las dos muestras en su estado natural sin tratamiento químico poseen una mayor presencia de iones calcio y magnesio en comparación al ión Sodio. El porcentaje encontrado de Magnesio puede ser causado por la substitución isomórfica en la hoja octaédrica, característico en la montmorillonita. En la muestra FT-01 el porcentaje de

Magnesio y Calcio es 2,61 y 1,3% respectivamente y para la muestra GA-01 se presentan en 3,07 y 2,04%. El porcentaje de sodio es de 0,34 a 1,27%, demostrando para ambos casos que la montmorillonita es calcio-magnesiánica.

Los análisis de las muestras después del tratamiento con soluciones de NaCl y Na₂CO₃, muestran un incremento en el porcentaje de Sodio y consecuentemente una disminución de iones Calcio y Magnesio en el arcillo-mineral. En la muestra FT-01 el aumento producido es del 1,27 al 3,35% para la saturación con cloruro de sodio y hasta de 5,71% con carbonato de sodio. La muestra GA-01 tiene un aumento de 2,99 y 4,56% correspondiente a la saturación con cloruro de sodio y carbonato de sodio respectivamente.

El porcentaje de iones potasio, permaneció prácticamente constante, razón debida a la gran selectividad de la superficie arcillo-mineral por iones con poca energía de hidratación. Esta selectividad aumenta cuando el diámetro del ión es de aparentemente igual magnitud que el espacio dejado en las intercapas.

En base a estos resultados, claramente puede ser observado una mayor eficiencia en la intercambiabilidad con carbonato de sodio, proceso

desarrollado por Zandonandi (1970), produciéndose un aumento en la presencia del ión sodio de aproximadamente 65% con relación al proceso desarrollado por Duran (2001).

Los resultados de las composiciones químicas de las muestras saturadas con carbonato de sodio comparado con las composiciones químicas de las bentonitas de Wyoming y Cheto (Van Olphen & Fripiat, 1979) ubicadas en grandes yacimientos en los Estados Unidos, son mostrados a continuación en la Tabla 4.4.4. Los resultados obtenidos muestran una gran diferencia en las composiciones de las arcillas comparadas. La bentonita de Wyoming tiene una relación $SiO_2/Al_2O_3 = 3$, mientras que para nuestra muestra esa relación esta entre 2,5 y 2,8.

Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
FT-01 Na ₂ CO ₃	45,62	0,68	18,23	7,63	0,02	1,88	0,66	5,71	0,75	0,17
GA-01 Na ₂ CO ₃	49,12	0,7	17,27	8,15	0,02	2,56	0,81	4,56	1,71	0,07
Wyoming	62,9	0,09	19,6	3,35		3,05	1,68	1,53	0,53	0,05
Cheto	60,4	0,24	17,6	1,42		6,46	2,82	0,06	0,19	0,02

TABLA 4.4.4 CUADRO COMPARATIVO DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS DE LAS MUESTRAS FT-01, GA-01 SUJETAS A LAS SATURACIONES CON NaCl Y Na₂CO₃ Y LAS BENTONITAS DE WYOMING (EUA) Y CHETO (EUA)

Existe una regularidad en los niveles de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , y MgO durante el tratamiento químico. Al no tratarse de una activación ácida, se conserva la estructura de los arcillo-minerales.

En la muestras FT-01 y GA-01 el porcentaje de SiO_2 está en el rango de 45,62 – 49,12%, el cual es menor al presente en la bentonita de Wyoming. Las arcillas FT-01 y GA-01 muestran una alta presencia de Fe_2O_3 , aproximadamente 2,5 veces mayor que los encontrados en Wyoming. Los porcentajes de sodio, 5,71 y 4,56%, para la muestras FT-01 y GA-01 respectivamente, saturada con una solución de Na_2CO_3 , son más del doble que el presente en la bentonita de Wyoming.

Por otro lado, los porcentajes de iones calcio, 0,66 y 0,81%, para la muestras FT-01 y GA-01 respectivamente, saturada con una solución de Na_2CO_3 , son dos veces menor que el presente en la bentonita de padrón.

Costos

De acuerdo a la marca Scharlaut los precios de los químicos son los siguientes:

Químicos	Costo de 1 Kg de químico (dólares)
Na ₂ CO ₃	105
NaCl	20

TABLA 4.4.5 COSTO DE CADA QUÍMICO REFERIDO A LA MARCA SCHARLAUT

Para el Cloruro de Sodio:

$$\text{Costo por gramo de NaCl} = (\$20/\text{Kg}) / 1000 \text{ gr} = \$ 0.02 / \text{gr NaCl}$$

$$\text{Relación de dosificación} = \frac{(250 \text{ ml NaCl}) * (58.35 \text{ gr NaCl})}{(1000 \text{ ml NaCl}) * (10 \text{ gr arcilla})}$$

$$= 1.45875 \text{ gr NaCl} / \text{gr arcilla}$$

$$\text{Costo por gramo de arcilla} = (\$0.02/\text{gr NaCl}) * (1.45875 \text{ gr NaCl}/\text{gr arcilla})$$

$$= \$ 0.029175 / \text{gr de arcilla}$$

Para el Carbonato de Sodio:

$$\text{Costo por gramo de Na}_2\text{CO}_3 = (\$105/\text{Kg}) / 1000 \text{ gr} = \$ 0.105/\text{gr Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{Relación de dosificación} = \frac{(60 \text{ ml}) * (211.6 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3)}{(1000 \text{ ml NaCl}) * (10 \text{ gr arcilla})}$$

$$= 1.2696 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{gr arcilla}$$

$$\text{Costo por gramo de arcilla} = (\$0.105/\text{gr Na}_2\text{CO}_3) * (1.2696 \text{ gr} / \text{gr arcilla})$$

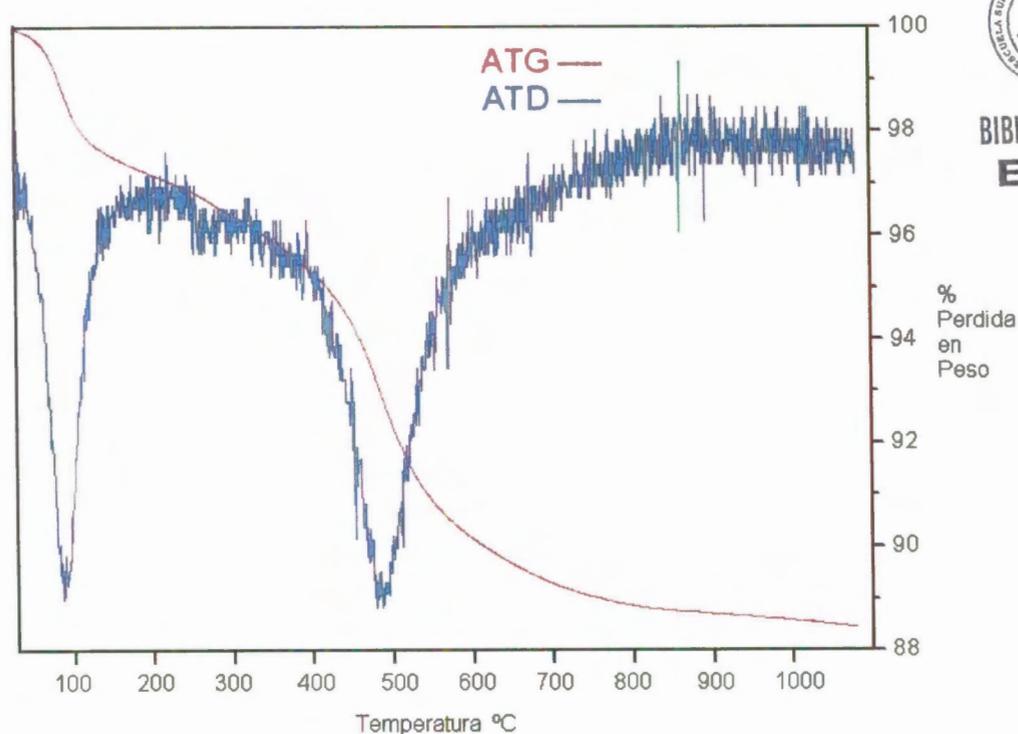
$$= \$ 0.1333 / \text{gr de arcilla}$$



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

4.5 Análisis Térmica Diferencial y Térmica Gravimétrica

Este método de análisis ha tenido larga aplicación en el estudio de las arcillas desde los trabajos de Grim & Rowland (1942). Es considerado como un método de importante necesidad para la verificación de los minerales observados en la difracción de Rayos X. En total se realizaron 6 muestras de la fracción arcilla antes y después del tratamiento con las soluciones de NaCl y Na₂CO₃.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

FIGURA 4.5.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA FT-01 ANTES DEL TRATAMIENTO QUÍMICO.

En la curva ATD de la Figura 4.5.1 y 4.5.2, se observa el primer gran pico endotérmico a los 100 °C, característico de la montmorillonita, correspondiente a la eliminación del agua de las intercapas y de la superficie externa. Este pico puede ser influenciado por el primer pico de la mica que ocurre a los 150 °C. De acuerdo a la curva ATG para la muestra FT-01 y GA-01 existe una disminución de 1% Y 3%, respectivamente, del peso inicial de la muestra.

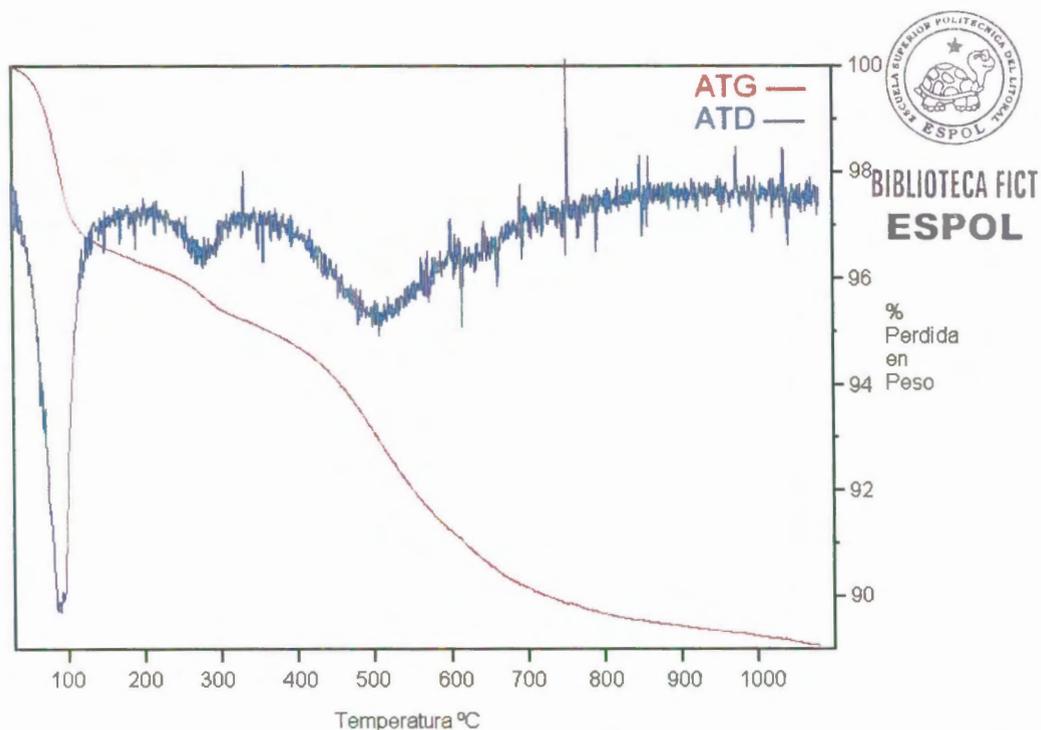


FIGURA 4.5.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA GA-01 ANTES DEL TRATAMIENTO QUÍMICO

El tamaño del pico en estas curvas diferenciales no es sensible a la constitución mineralógica de la muestra pero es marcadamente influenciada por el pre-tratamiento de la misma.

A los 260 °C, Figura 4.5.1, aparece otro pequeño pico, perteneciente al agua coordinada de los iones (Santos, 1989; Amorin, 2004). Santos (1989) demostró que el pico doble acontecido cercano a 150 y 250 °C pertenece a una esmectita cálcica. Este pico aparece también en la Figura 4.5.2 a los 275 °C.

En las dos figuras anteriores, aparece un gran pico a los 500 °C pertenecientes al segundo pico endotérmico de la montmorillonita, característico de las pérdidas de grupos oxidrilos estructurales de las bentonitas ricas en hierro (5-7% en peso) (Seidov & Alizade, 1966). Este pico está influenciado por el pico endotérmico de la caolinita (Mackenzie, 1957) y del segundo pico de la mica. De acuerdo a las dos curvas ATG existe una pérdida del 8% en el peso inicial de las muestras. A temperaturas mayores de 400 °C las esmectitas sufren un proceso de dehidroxilación y transformación de fase.

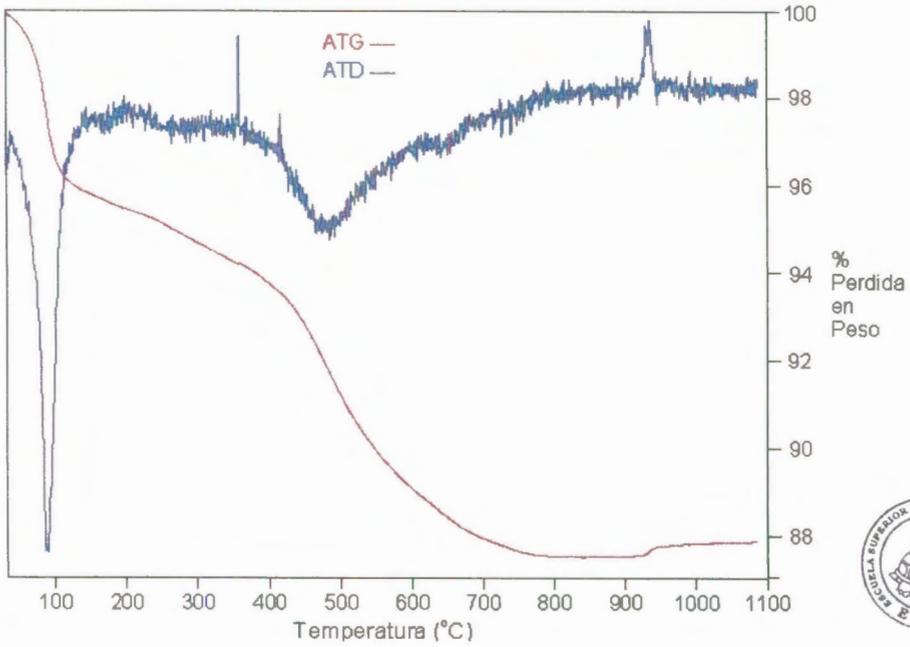
Entre los 640 - 660 °C aparece un pico pequeño, que no se aprecia por errores intrínsecos del aparato, el cual también corresponde a la pérdida de

los grupos oxidrilos estructurales de la montmorillonita. (Seidov & Alizade, 1966). El peso perdido a esta temperatura esta en el rango de 9 - 12%. Según Grim (1953) estos picos se deben a minerales interestratificados y a la irregularidad estructural.

En la Figura 4.5.2 aparece a los 750 °C un pequeño pico endotérmico pudiendo constituir la etapa inicial de transformación de la montmorillonita a otra fase mineral. Martín (1954) considera que este pico se debe a la presencia de oxalato cálcico causado por el pre-tratamiento con agua oxigenada lo que produce picos endotérmicos a los 200 °C y 770 °C y un fuerte pico exotérmico a los 470 °C. Esto fue confirmado por Mackenzie (1957), quien afirmó que la utilización de agua oxigenada en presencia de calcio produciría oxalatos cálcicos.

Entre los 820 y 850 °C , para las dos figuras, ocurre un pico endo-exotérmico posiblemente debido a la destrucción del reticulado cristalino de la montmorillonita (Early, Milne & Mc Veagh, 1953) y a la presencia de cuarzo alfa o beta de la mulita.(Pinto, 1994; Amorim, 2004). Las pérdidas de peso totales para las muestras FT-01 y GA-01 fueron de 13% y 11%, respectivamente. A más de 1000 °C, un pequeño pico exotérmico es causado por la aparición de otro mineral.

A)

BIBLIOTECA FICT
ESPOL

B)

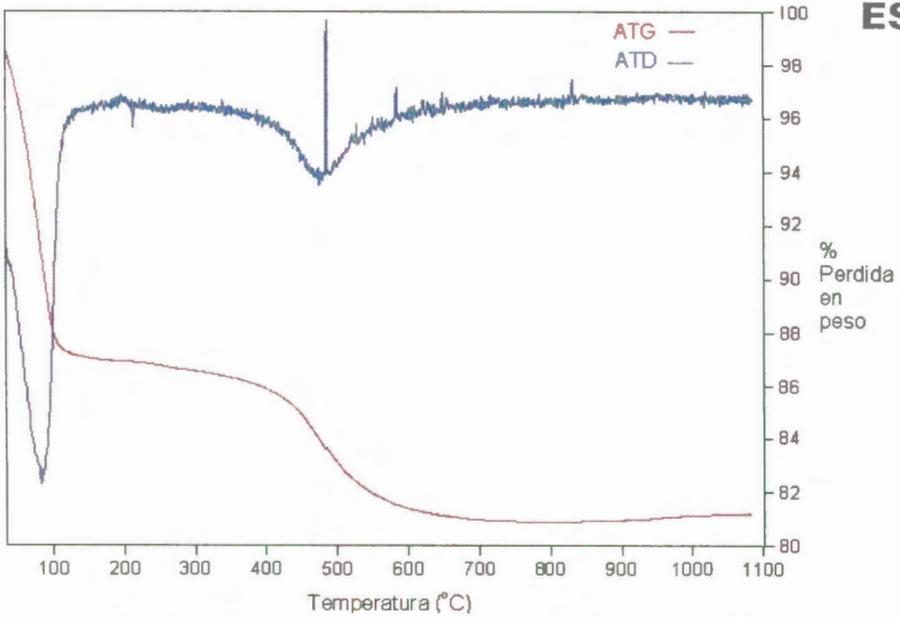
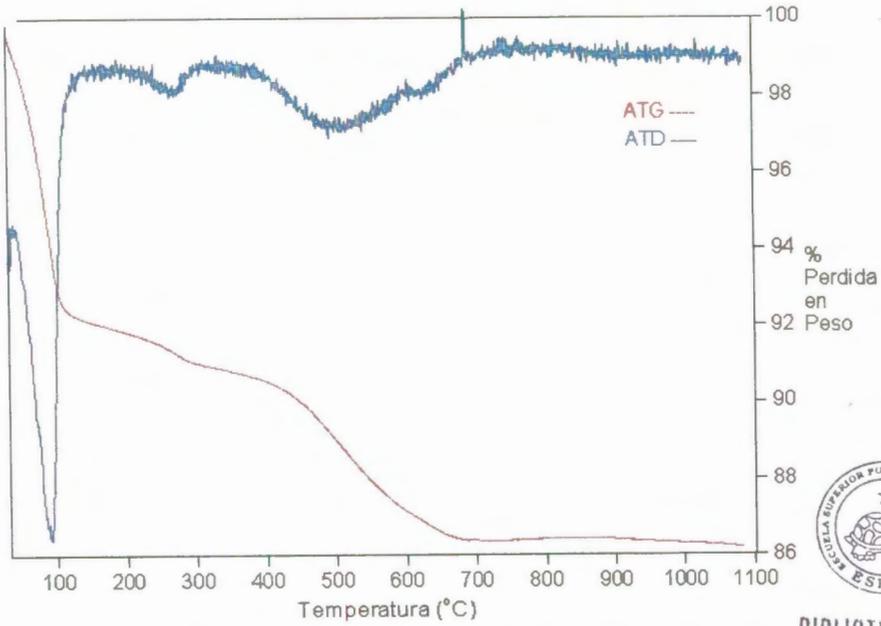


FIGURA 4.5.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA FT-01, SATURADA CON A) Na_2CO_3 y B) NaCl .

A)

BIBLIOTECA FICT
ESPOL

B)

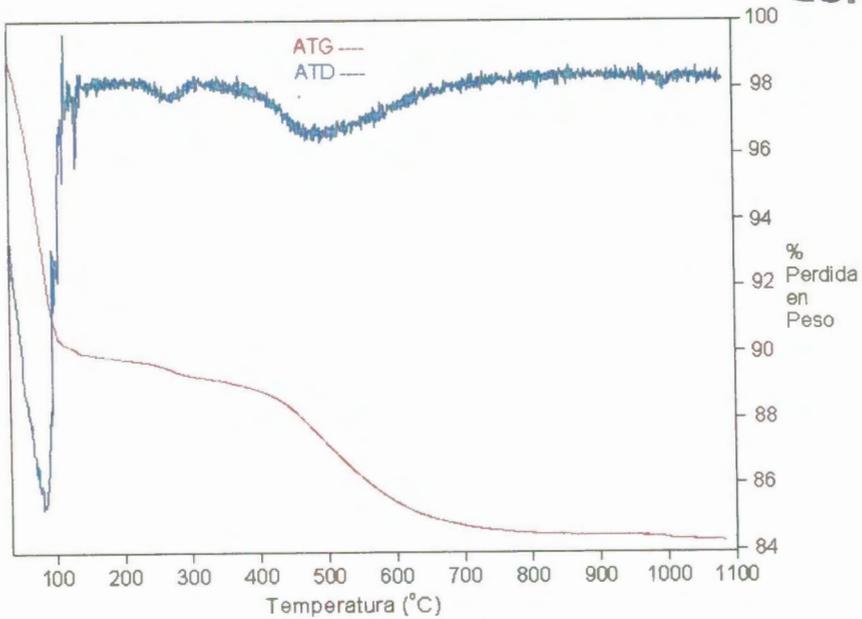


FIGURA 4.5.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA GA-01, SATURADA CON A) Na_2CO_3 y B) NaCl .

El agua removida de las intercapas puede llevar al colapso de la estructura intercapa, a una migración de los cationes intercapas y consecutivamente a un nuevo balance de carga de 400 °C puede sufrir una deshidratación reversible e irreversible, mientras que a temperaturas mayores de 400 °C las esmectitas sufren un proceso de dehidroxilación y transformación de fase.

De acuerdo a las Figura 4.5.3 y Figura 4.5.4, los picos endotérmicos aparecen a los 100, 260 y 500 °C, teniendo así una similitud entre los análisis obtenidos antes y después del intercambio.

Los porcentajes de pérdida en peso son los que varían en gran proporción, observándose pérdidas en peso de hasta 14% en los primeros 100 °C, perteneciente a las moléculas de agua de las intercapas. Su aumento en la capacidad de adsorción del agua se debe al intercambio catiónico.

4.6 Densidad

Los valores de densidad son datos preliminares para la obtención de la superficie específica. Los resultados son mostrados en la Tabla 4.4.

De acuerdo a la Tabla 4.4, las densidades de la fracción arcilla para las muestras FT-01 y GA-01 en estado natural son de 2,267 y 2,309 g/cm³

respectivamente. Los valores obtenidos en esta fase muestran cierta aproximación, con una diferencia de 0,2% entre sus densidades.

Muestra	Densidad fracción arcilla(g/cm ³)		
	Natural	Después tratamiento con solución de:	
		Na ₂ CO ₃	NaCl
FT - 01	2,267 ± 0,015	2,245	2,197
GA -01	2,309 ± 0,004	2,326	2,331

TABLA 4.6.1. DENSIDAD DE LAS MUESTRAS NATURAL Y DESPUES TRATAMIENTO QUÍMICO CON LAS SOLUCIONES DE Na₂CO₃ Y DE NaCl

De acuerdo a la Tabla 4.4, las densidades de la fracción arcilla para las muestras FT-01 y GA-01 en estado natural son de 2,267 y 2,309 g/cm³ respectivamente. Los valores obtenidos en esta fase muestran cierta aproximación, con una diferencia de 0,2% entre sus densidades.

Las densidades de la muestra GA-01 después de los tratamientos, muestran un incremento, contrariamente a las densidades observadas para los tratamientos en la muestra FT-01. Generalmente durante el cambio se debe producir un incremento del espacio intercapas produciendo un aumento del volumen, que desenvolverá densidades menores, tal como lo muestra los resultados para la muestra FT-01.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

4.7 Superficie Específica Externa

Las muestras naturales y tratadas fueron analizadas por el método B.E.T. (Brunauer, Emmett, y Teller, 1938) para la obtención de la superficie específica.

El método consiste en la medición de 26 puntos, 13 para la etapa de absorción del nitrógeno y la otra parte para la etapa de desorción del gas nitrógeno. En los primeros 5 puntos son medidos superficie específica, área de microporos y volumen total de poros. En el punto 13 es medido el diámetro medio dos poros. En la etapa de desorción del gas, el volumen total de los poros, tamaño máximo de los poros son determinados. Los resultados de las variables medidas en las muestras de arcilla natural y después tratamiento son mostrados a continuación.

Los valores de superficie específica externa de las dos muestras antes del tratamiento químico, están entre el rango de 33,77 y 36,42 m²/g. Estos valores se aproximan a los valores según Van Olphen et. al. (1979) de la superficie externa de las montmorillonitas de 50 m²/g.

BIBLIOTECA FICT
ESPOL

Parámetros	Unidades	FT-01			GA-01		
		Natural	NaCl	Na ₂ CO ₃	Natural	NaCl	Na ₂ CO ₃
Superficie Especifica	m ² /g	33,77	12,85	24,67	36,42	20,98	38,41
Area de los Microporos	m ² /g	39,62	14,95	32,37	46,29	25,09	48,54
Volumen de los Microporos	cc/g x 10 ⁻³	13,99	5,28	11,43	16,35	8,86	17,14
Diámetro Medio	Å	86,47	129,6	106,9	52,50	117,8	76,5
Volumen Total de los Poros	cc/g x 10 ⁻²	7,301	4,163	6,592	4,781	6,178	7,347
Tamaño máximo de los Poros	Å	1433	1363,7	1305,4	1313	1338,7	1323,9

TABLA 4.7.1 PARÁMETROS CALCULADOS POR EL MÉTODO BET

A pesar de haber indicado la existencia de la montmorillonita como arcillo-mineral predominante, estos valores están cercanos a la superficie específica de arcillo-minerales del grupo de las micas o del grupo de la caolinita, pueden ser causados por la imposibilidad de la molécula nitrógeno de poder penetrar los espacios intercapas (Grim, 1953), o por la inter-estratificación existente entre los arcillo-minerales.

Según Quirk (1955), el método BET solo es aplicable para mediciones externas, debido al proceso de pre-tratamiento a la que es sujeta la muestra antes de su análisis, impidiendo que el Nitrógeno entre a los espacios intercapas. Esto puede ser la causa de los valores obtenidos en los análisis después de las saturaciones.

Considerando lo anteriormente mencionado, generalmente los valores de los demás parámetros calculados a través del método BET resultaron menores que el análisis en su estado natural (no saturado). El diámetro medio del microporo está en relación directa al tamaño máximo de los poros y en relación inversa al área y volumen de los microporos y al volumen total de poros. La microporosidad y volumen total de poros en las muestras sujetas a tratamiento con Na_2CO_3 , son mayores que las obtenidas con la saturación de NaCl , efecto que puede influenciar en la eficiencia del proceso de intercambio.

4.8 Capacidad de Intercambio Catiónico y Superficie Específica Total

La capacidad de intercambio catiónico y superficie específica total fue determinada por el método de azul de metileno. Los valores obtenidos están en relación al consumo de azul de metileno. Los resultados son mostrados en la Tabla 4.6 a seguir:

Muestra	Capacidad de Intercambio Cationico (meq/100 gr. De arcilla)		
	Natural	Después tratamiento con solución de:	
		Na_2CO_3	NaCl
FT - 01	31,02	32,43	32,90
GA -01	23,50	26,79	27,73



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 4.8.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO ANTES Y DESPUÉS TRATAMIENTO QUÍMICO

Muestra	Superficie Especifica Total (m ² /g)		
	Natural	Después tratamiento con solución de:	
		Na ₂ CO ₃	NaCl
FT - 01	232,04	242,59	246,11
GA -01	175,79	200,40	207,43



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

TABLA 4.8.2 SUPERFICIE ESPECIFICA TOTAL ANTES Y DESPUÉS EL TRATAMIENTO QUÍMICO

Los valores que Bayer (1948) determinó para la capacidad de intercambio cationico va de 70-120 meq/100 gr de arcilla. Los valores obtenidos son de 23,50 y 31,02 meq/100 gr para las muestras GA-01 y FT-01, respectivamente, en su estado natural, resultado nada aproximados a los valores obtenidos por Bayer (1948).

Después de las saturaciones, la muestra FT-01 posee capacidades de intercambio del orden de 32,43 y 32,90 meq/100 gr, mientras que para la muestra GA-01 las capacidades van de 26,79 a 27,73 meq/100 gr para las saturaciones con Na₂CO₃, y NaCl respectivamente.

Según Gomez (1989), después del intercambio catiónico haber acontecido, la capacidad de intercambio catiónico aumenta. En la muestra GA-01 se observa una menor variación de resultados en relación con la muestra FT-01.

Los valores obtenidos tanto en su análisis antes y después de las saturaciones son influenciados por el tipo y cantidad de cationes intercapas existentes en el arcillo-mineral y por la existencia de otros arcillo-minerales.

Tanto la superficie específica, como la capacidad de intercambio catiónico muestran una relación basada en la siguiente ecuación:

$$AET = CTC * 7,48043$$

AET = Superficie Especifica Total

CTC = Capacidad de Intercambio Catiónico



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

La superficie específica total da valores entre 200,40 y 246,11 m²/g. según a superficies específicas de las vermiculitas y esmectitas. Estos bajos resultados comparados con los obtenidos por Baver (1948) demuestran la presencia de arcillo-minerales interestraticados, los cuales afectan a la superficie específica total.

A continuación son presentados los resultados de la superficie específica interna, externa y total de las muestras de estudio en su estado natural previo a las saturaciones con las soluciones.

	Superficie Especifica (m ² /g)		
	Externa	Interna	Total
FT-01	33,77	198,27	232,04
GA-01	36,42	139,37	175,79

TABLA 4.8.3 SUPERFICIE ESPECÍFICA INTERNA, EXTERNA Y TOTAL PARA LAS MUESTRAS FT-01 Y GA-01 ANTES DE LAS SATURACIONES

Basándose en la tabla 4.8.3, se observa que la superficie específica interna es completamente superior a la superficie específica externa.



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**

4.9 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de Infrarrojo constituye una técnica de análisis, utilizada secundariamente para el reconocimiento de los arcillo-minerales y no arcillo-minerales presentes en las muestras. La gran ventaja en su utilización se basa en el reconocimiento de compuestos con poca o ninguna estructura cristalina, por tal razón puede detectarse materia orgánica.

Fueron analizadas las 2 muestras, FT-01 y GA-01, antes del tratamiento con las soluciones saturadas.

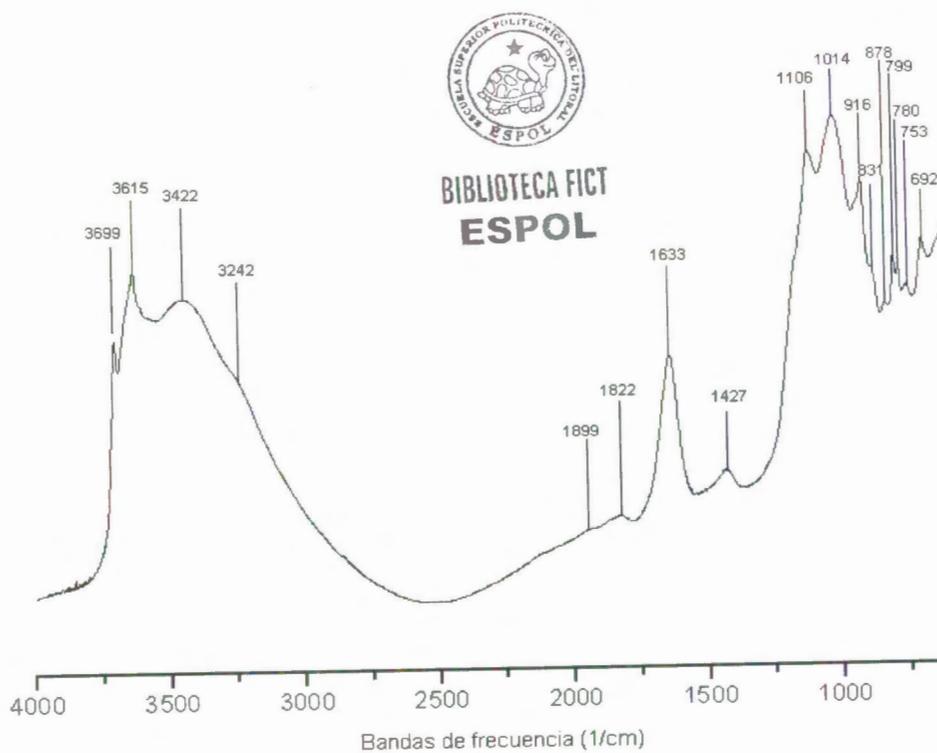


FIGURA 4.9.1 ESPECTROS DE INFRARROJO POR REFLEXIÓN REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-

01

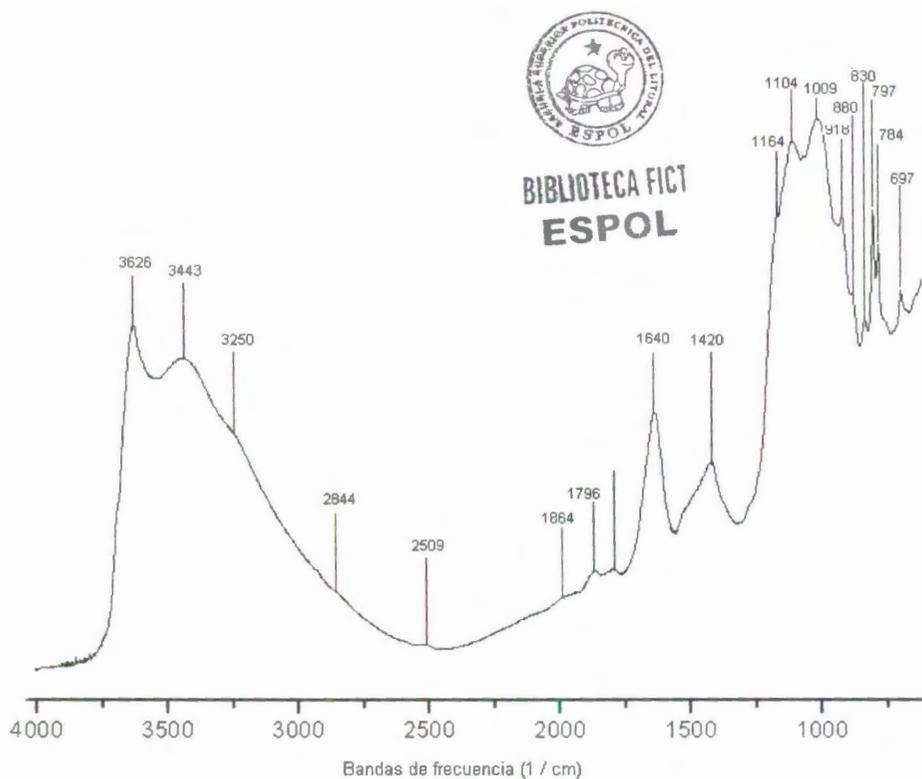


FIGURA 4.9.2 ESPECTROS DE INFRARROJO POR REFLEXIÓN REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01

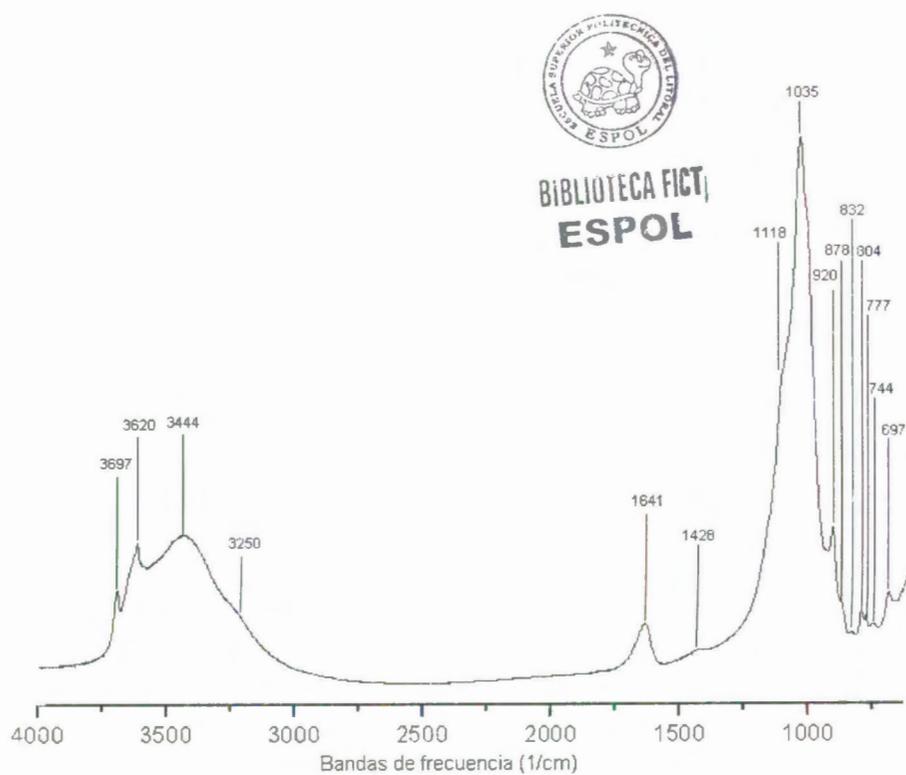


FIGURA 4.9.3 ESPECTROS DE INFRARROJO POR REFRACCIÓN REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-

01

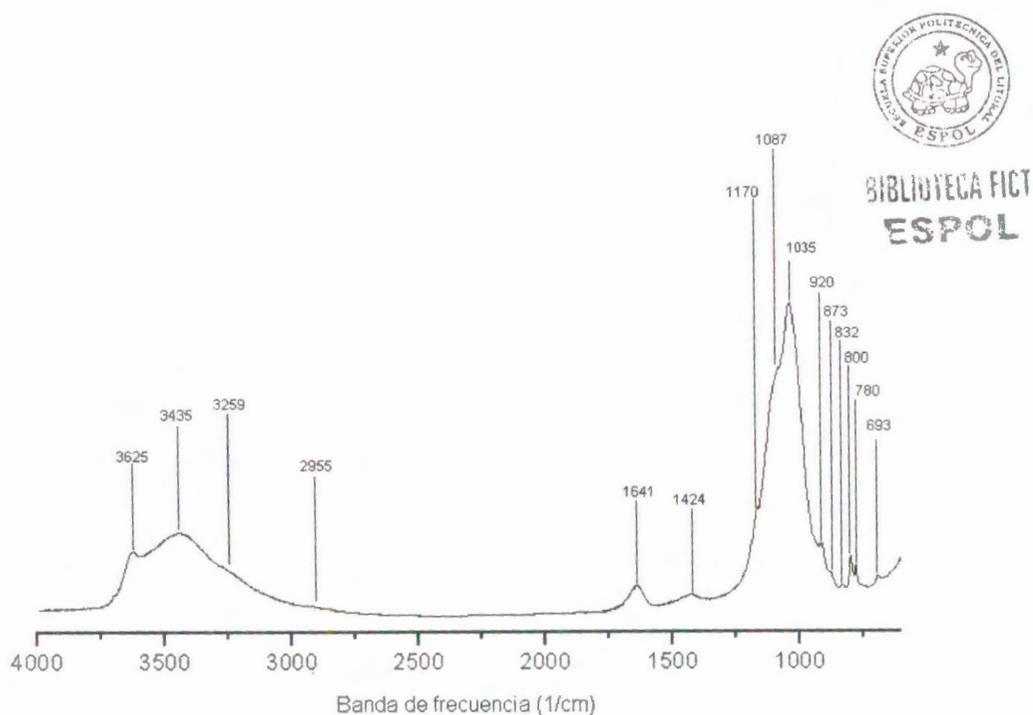


FIGURA 4.9.4 ESPECTROS DE INFRARROJO POR REFRACCIÓN REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01

De acuerdo a los espectros obtenidos, la presencia de montmorillonita, arcillo-mineral predominante, ocurrió principalmente en la banda 3626 cm^{-1} relativas a la vibración de deformación OH de la montmorillonita. Existen otras bandas como la 918 y 880 cm^{-1} características de las mismas.

Los resultados de los espectros son mostrados en las tablas a continuación.

FT-01		Identificación Mineralógica Wilson 1994; Van Marrel & Beutelspacher 1976
Bandas Reflexion Difusa	Bandas Transmision	
3699	3697	Caolinita
3615	3620	Caolinita, Montmorillonita, Mica
3422	3444	Vibracion de estiramiento del grupo OH de la Montmorillonita
3242	3250	Monocamada de agua adsorbida en la superficie de la Montmorillonita
1899	*****	Agua adsorbida superficialmente
1822	*****	Agua adsorbida superficialmente
1633	1641	vibracion de deformacion OH de la agua adsorbida en la montmorillonita
1427	1428	Dolomita, Montmorillonita + Calcita
1106	1118	Caolinita, Montmorillonita
1014	1035	Caolinita, Montmorillonita + Caolinita, Mica
916	920	Montmorillonita, Montmorillonita + Mica, Caolinita
878	878	Montmorillonita, Montmorillonita + Calcita, Calcita
831	832	Montmorillonita, Mica
799	804	Cuarzo, Montmorillonita + Cuarzo, Montmorillonita
780	777	Cuarzo
753	744	Illita, Montmorillonita + Caolinita
692	697	Caolinita, Cuarzo

TABLA 4.9.1 VALORES DE LAS BANDAS DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO POR TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN DIFUSA PARA LA MUESTRA FT-01 Y SU IDENTIFICACIÓN MINERALÓGICA

La caolinita esta presente en las bandas 3626 cm^{-1} relativa a la banda de estiramiento del grupo OH interno, en la banda de estiramiento del grupo OH a 1104 cm^{-1} , y en la banda 1009 cm^{-1} . Se encuentra también mica, y algunas interestratificaciones entre los arcillo-minerales como ocurre en las bandas 1035 y 920 cm^{-1}

GA-01		Identificación Mineralógica Wilson 1994; Van Marrel & Beutelspacher 1976
Bandas Reflexion Difusa	Bandas Transmision	
3626	3625	Caolinita, Montmorillonita, Mica
3443	3435	Vibracion de estiramiento del grupo OH de la Montmorillonita
3250	3259	Monocamada de agua adsorbida en la superficie de la Montmorillonita
2844	2955	Materia Organica
2509	*****	Agua adsorbida superficialmente
1864	*****	Agua adsorbida superficialmente
1796	*****	Agua adsorbida superficialmente
1640	1641	vibracion de deformacion OH de la agua adsorbida en la montmorillonita
1420	1424	Dolomita, Montmorillonita + Calcita
1164	1170	Cuarzo
1104	1087	Caolinita, Montmorillonita
1009	1035	Caolinita, Montmorillonita + Caolinita
918	920	Montmorillonita, Montmorillonita + Mica, Caolinita
880	873	Montmorillonita, Montmorillonita + Calcita, Calcita
830	832	Montmorillonita, Mica
797	800	Cuarzo, Montmorillonita + Cuarzo, Montmorillonita
784	780	Cuarzo
697	693	Caolinita, Cuarzo

TABLA 4.9.2 VALORES DE LAS BANDAS DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO POR TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN DIFUSA PARA LA MUESTRA GA-01 Y SU IDENTIFICACIÓN MINERALÓGICA

El cuarzo esta presente en la banda doble entre 800 y 780 cm^{-1} . En la banda 800 cm^{-1} , esta presente en conjunto con la montmorillonita. Existe además, calcita y dolomita, presentes en las bandas 880 y 1428 cm^{-1} respectivamente. A pesar del tratamiento con agua oxigenada a la cual fue sometida la muestra GA-01 para la eliminación de materia orgánica se observa su presencia entre las bandas 2844 y 2955 cm^{-1} .

El tamaño menor a dos micras es ideal para la espectroscopia de infrarrojo. Cuando el tamaño es más grande se produce una distorsión y amplitud de las bandas de absorción. (Wilson, 1994). El análisis también puede ser afectado por la presencia de oxalatos cálcicos, presentes a pesar del lavado constante de la muestra (Farmer & Mitchell, 1963).



4.10 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

BIBLIOTECA FICT
ESPOL

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite la observación de partículas que no pueden ser estudiadas por lupa o microscopio óptico. Es posible determinar la morfología o hábito cristalino de las partículas constituyentes, dimensiones de la partícula, grado de agregación y presencia de minerales amorfos.

Los análisis fueron realizados en 6 muestras correspondientes a la fracción arcilla antes y después de cada tratamiento.

En la figura 4.10.2, micrografía perteneciente a la muestra GA-01, se puede observar por medio del punto 1, una estructura laminar característica a las estructuras de las montmorillonitas, como también una aglomeración de las partículas. Según Jonas (1976) durante el proceso de secado las partículas

tienden a unirse nuevamente, producto de una carga superficial existente en cada una de las partículas

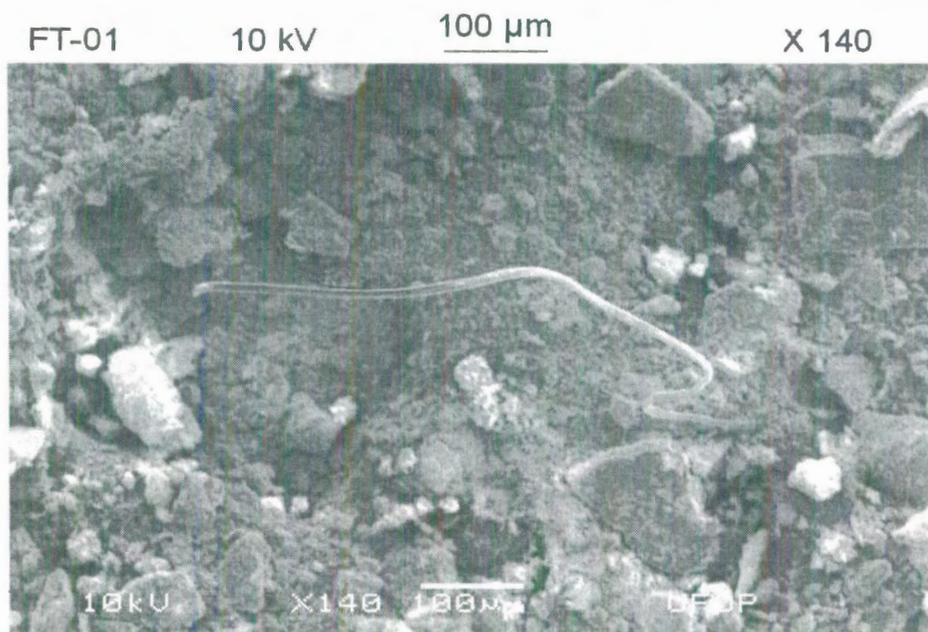


FIGURA 4.10.1 MICROGRAFÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA FT-01

Todas las micrografías, presentan ese tipo de comportamiento, el cual es afectado también por el grado de humedad y el tipo de catión intercapa. La gran capacidad del catión a poder adsorber moléculas de agua produce un efecto integrador, formándose minerales agregados. También la falta de desagregación, interviene en las micrografías tomadas. A pesar de haberse tratado la muestra con agua oxigenada, en la figura 4.10.1 se observa la presencia de material orgánico, en forma de hebra de hilo.

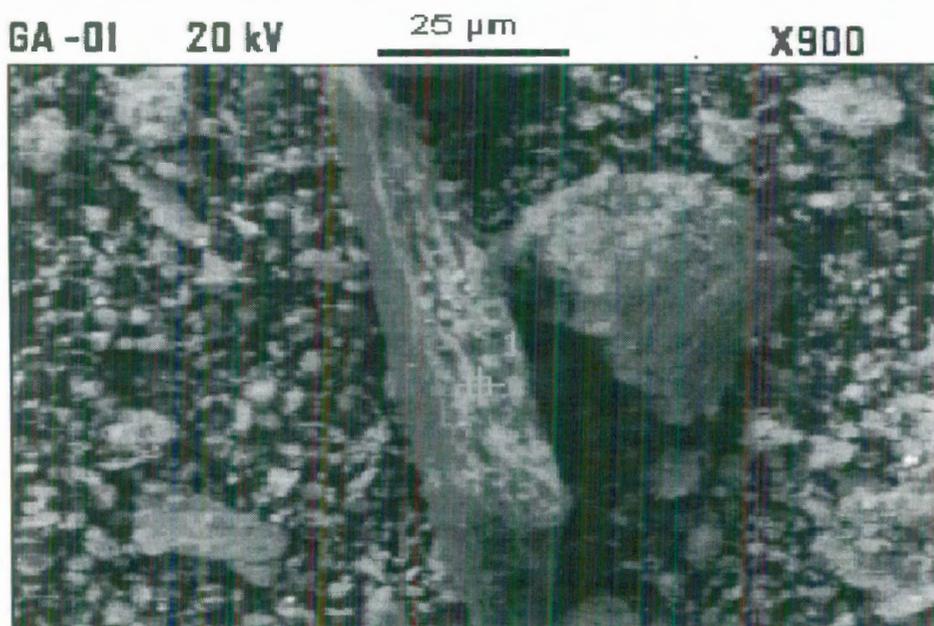
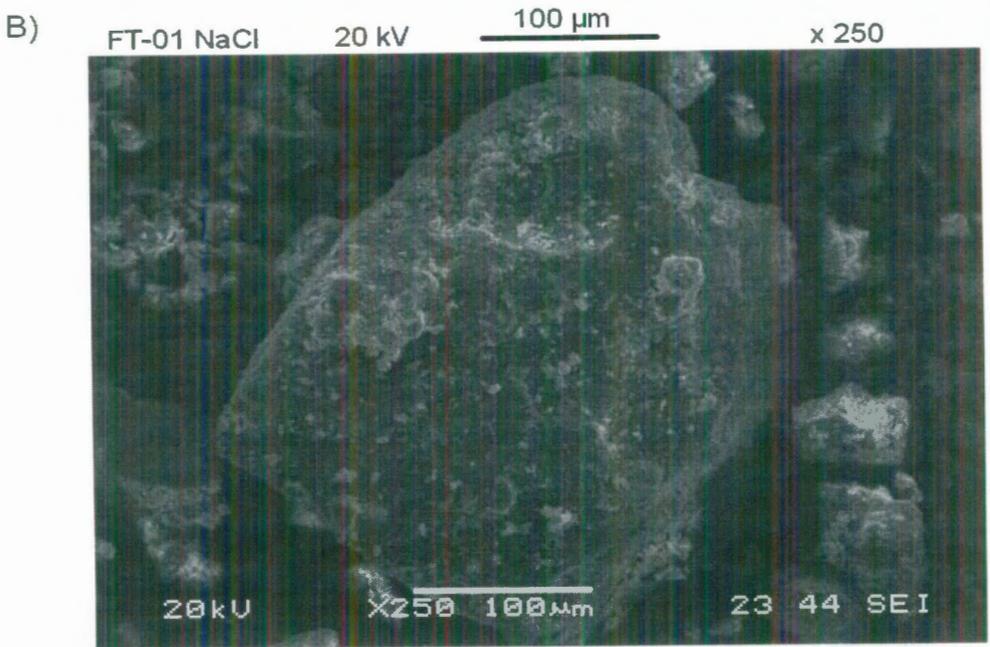
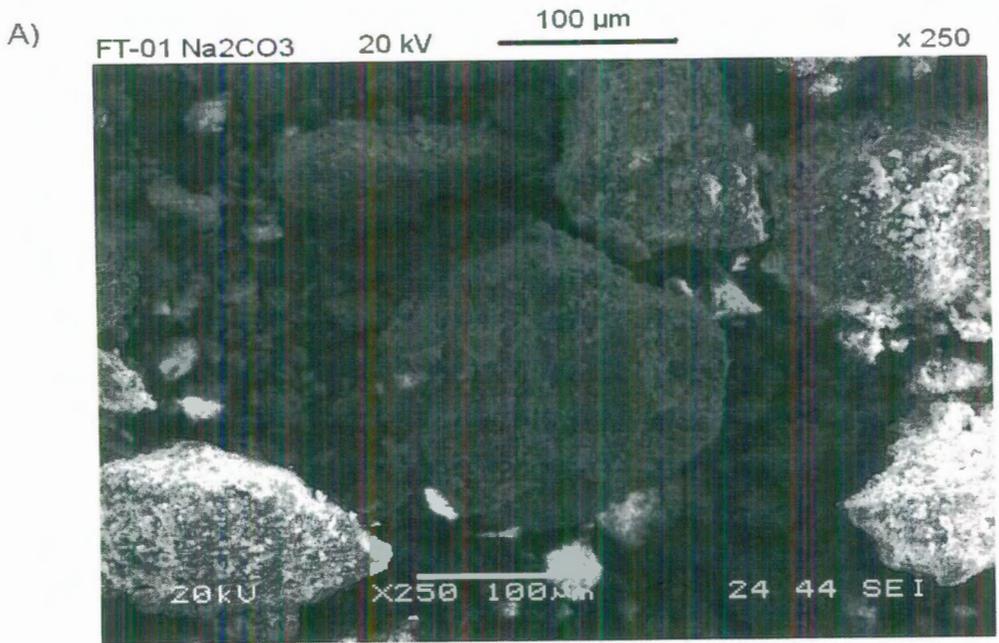


FIGURA 4.10.2 MICROGRAFÍA REPRESENTANDO LA AGLOMERACIÓN Y MORFOLOGÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA GA-01

Después del tratamiento con las soluciones de Na_2CO_3 y NaCl , Figuras 4.10.3 A y 4.10.3 B, se observa aún partículas mayores a $100\ \mu\text{m}$ para la muestra FT-01, mostrando una fuerte aglomeración producto de una falta de desagregación en el análisis de la misma.

Para la muestra GA-01, Figura 4.10.4 A, se observa en la saturación con Na_2CO_3 partículas de menores dimensiones comparadas con la muestra saturada con NaCl , donde alcanzan dimensiones aproximadas de $60\text{-}90\ \mu\text{m}$.



BIBLIOTECA
ESP



FIGURA 4.10.3 MICROGRAFÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA FT-01: A) con Na₂CO₃ B) con NaCl

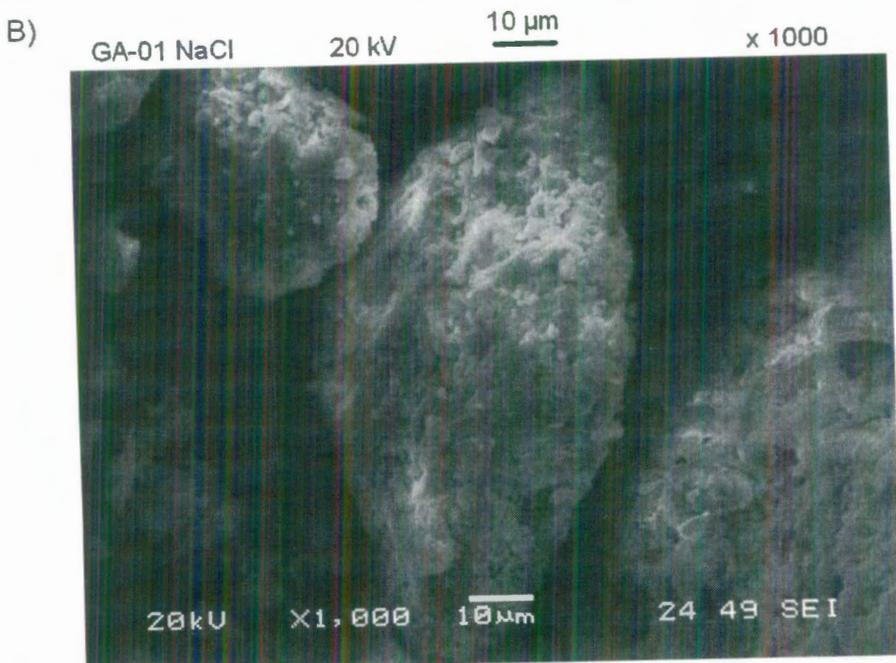
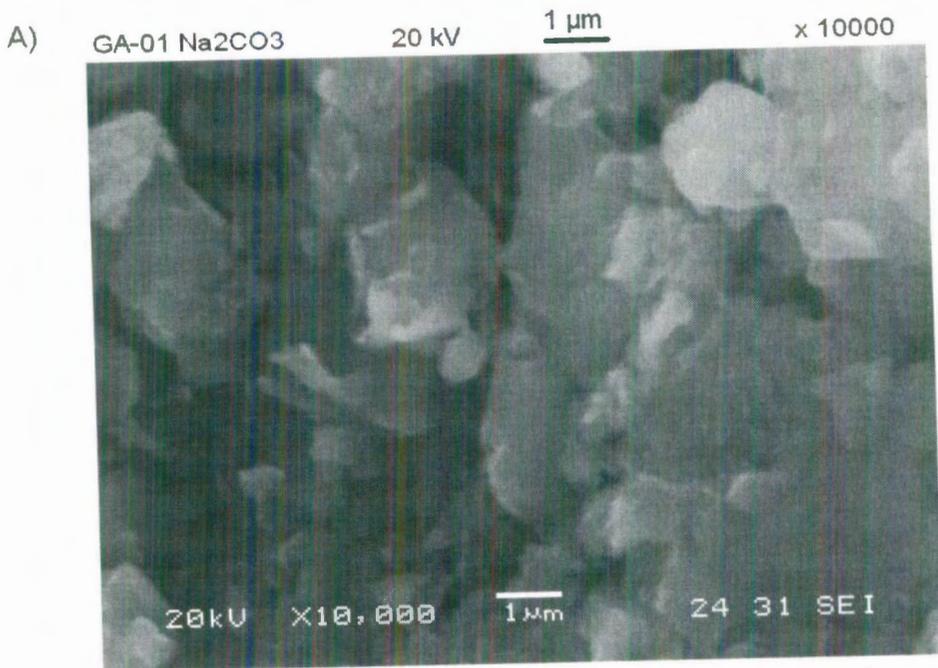


FIGURA 4.10.4 MICROGRAFÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN LA MUESTRA GA-01: A) con Na₂CO₃ B) con NaCl



BIBLIOTECA FIC:
ESPOL



CAPÍTULO 5



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. El porcentaje de recuperación de la fracción arcilla para la muestra FT-01 fue de 51,11 %. Para la muestra GA-01 este porcentaje fué menor en relación a FT-01. Existe un grado de agregación de las partículas durante la separación granulométrica, siendo esta causa de los altos porcentajes de la fracción granulométrica limo.
2. El grupo, subgrupo, y especie arcillo-mineral predominante corresponde a esmectita, montmorillonita, montmorillonita respectivamente. Esto fue determinado relacionando las intensidades en los picos de los difractogramas entre los arcillo-minerales. Para la muestra FT-01 como arcillo-mineral secundario fue determinada la caolinita. Para la muestra GA-01, la mica y la caolinita constituyeron los arcillo-minerales secundarios. Los análisis térmicos y de espectroscopia de infrarrojo validaron los resultados obtenidos por el método de Difractometría de Rayos X.
3. De acuerdo a los análisis químicos las dos muestras poseen como cationes intercambiables al magnesio y calcio. Por el contrario el ión Sodio se encuentra en niveles bajos en relación a los iones

mencionados. Después de la saturación con los diferentes reactivos, el porcentaje del sodio aumentó, disminuyendo a su vez la cantidad de iones calcio y magnesio presentes en las intercapas. Los porcentajes de ión potasio, después del proceso de intercambio, permanecen constantes debido a la dificultad para su intercambio.

4. Desde el punto de vista químico, el intercambio ocurrió para los dos reactivos, resultando mejor método aquel propuesto por Zandonandi (1970), con respecto al método de Durán (2000).
5. El costo del método propuesto por Zandonandi (1970) fue cuatro veces más costoso por gramo de arcilla tratada, que el método de Durán (2000).
6. La composición química de las muestras FT-01 y GA-01 después del intercambio, comparadas a la bentonita de Wyoming, muestran una gran diferencia en los porcentajes de iones sodio. Los niveles de SiO_2 son bajos, debido posiblemente a un menor contenido de cuarzo y feldespato en relación a la arcilla padrón. La razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ esta en el rango de 2,4 -2,8, valores que caen dentro del rango estimado por Gomes (1986).
7. Las densidades obtenidas muestran una regularidad producida posiblemente a causa de la manipulación de la misma y la no gran variabilidad de la estructura del arcillo-mineral.
8. Los resultados de la superficie específica calculada por el método BET correspondientes exclusivamente a la superficie externa y no a la total. La presencia de arcillo-minerales del grupo de la mica y caolinita disminuyen los valores de superficie específica. El nivel de agregación

afecta directamente a los datos obtenidos por este método lo que es demostrado en las micrografías, donde se observó partículas de tamaño mayores a 80 μm , debido al tiempo insuficiente destinado para la desagregación.

9. La mineralogía afecta la capacidad de intercambio catiónico así como la superficie específica total. Los mayores valores mostrados para la muestra FT-01 se debe principalmente a la existencia de un arcillo-mineral secundario, por otro lado la muestra GA-01 posee dos arcillo-minerales secundarios, caolinita y mica.

RECOMENDACIONES

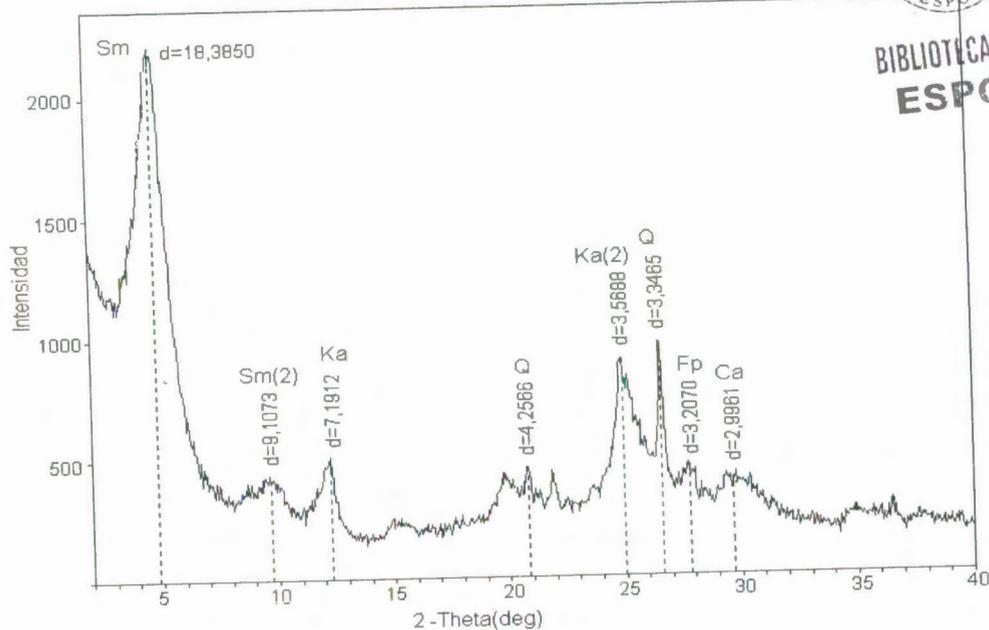
1. Realizar un muestreo integral de cada yacimiento donde fueron recolectadas las muestras de estudio, para comprobar su homogeneidad.
2. Desarrollar trabajos investigativos sobre optimización del proceso de intercambio catiónico.
3. Evitar tiempos excesivos de permanencia de reactivos como NaOH, durante el análisis granulométrico por el método de pipeta.
4. Evitar tiempos de desagregación mecánica excesiva para no causar variación en la estructura de los arcillo-minerales.

ANEXOS

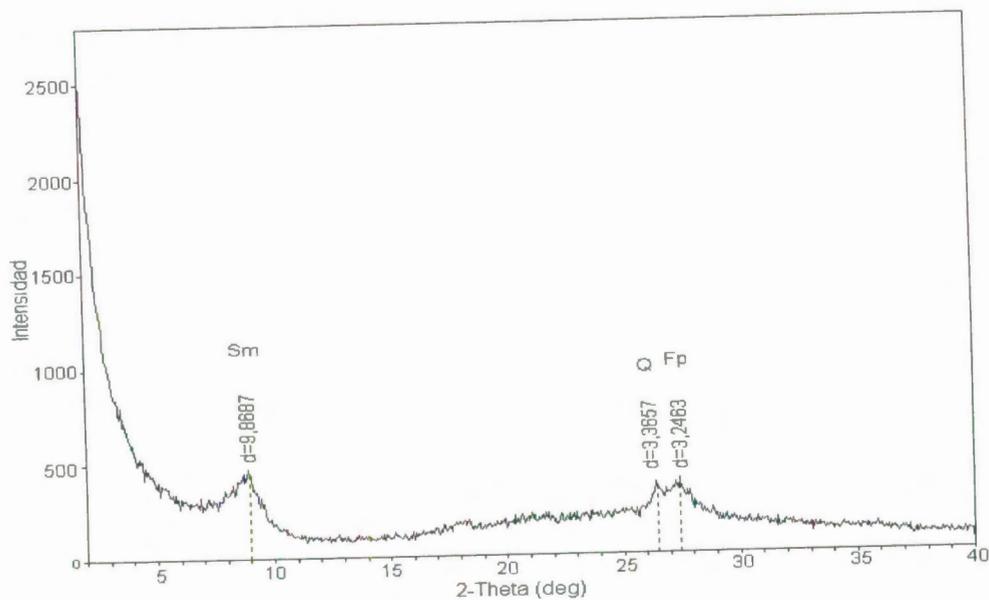


BIBLIOTECA FICT
ESPOL

A)

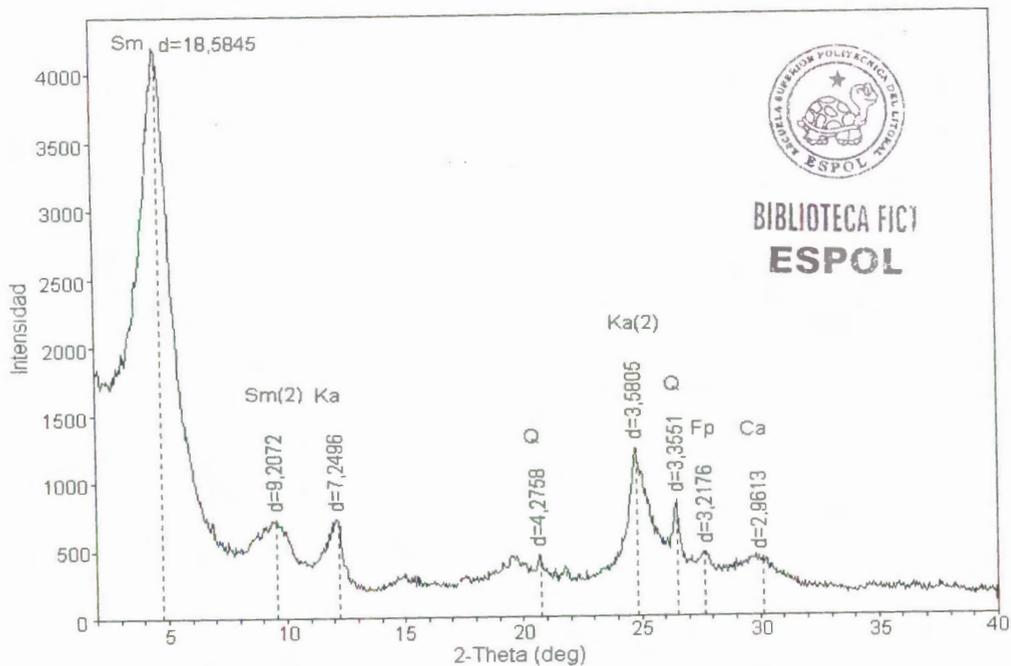


B)

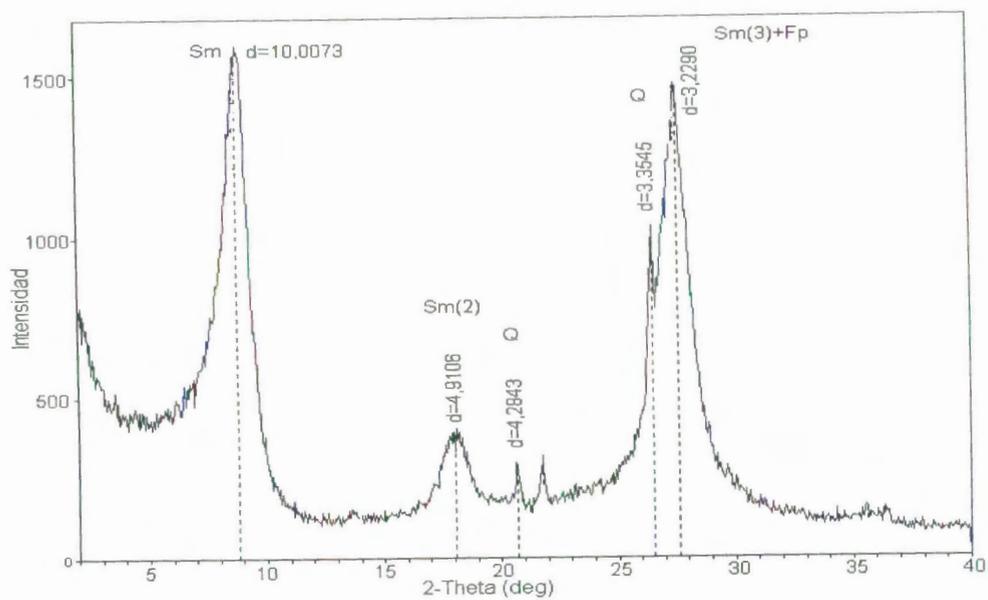


ANEXO 1. DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA FT-01 SATURADA CON Na_2CO_3 , EN SUS ESTADOS: A) CON GLICEROL B) CALENTADA A 550 °C

A)



B)

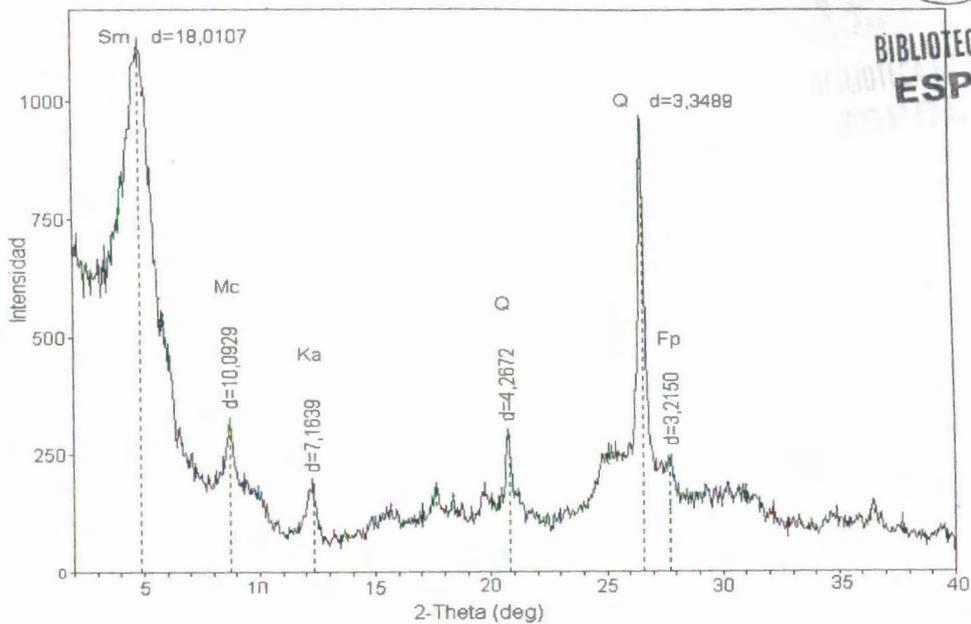


ANEXO 2. DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 SATURADA CON NaCl, EN SUS ESTADOS: A) CON GLICEROL B) CALENTADA A 550 °C

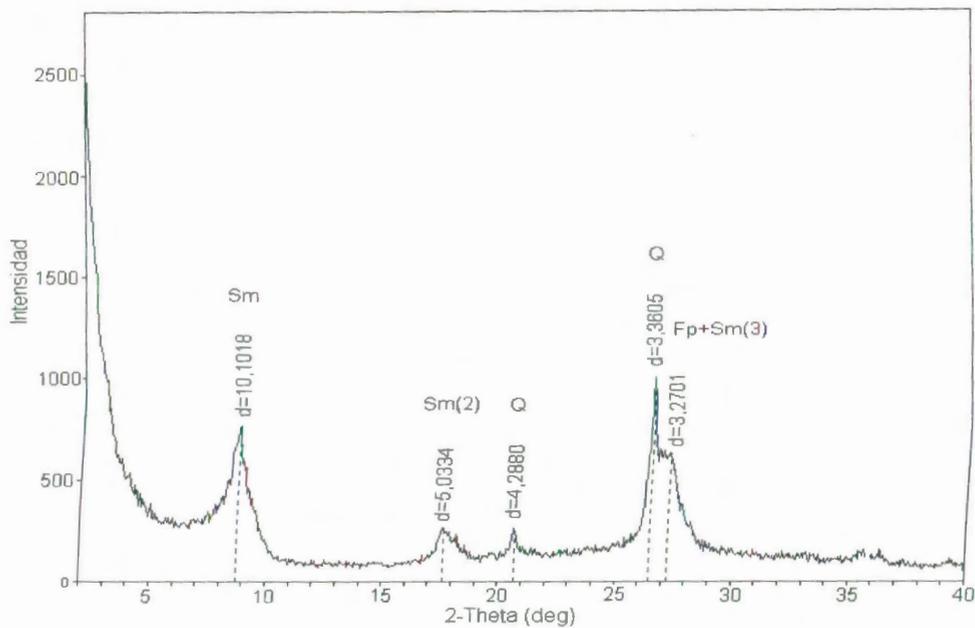


BIBLIOTECA FICT
ESPOL

A)



B)

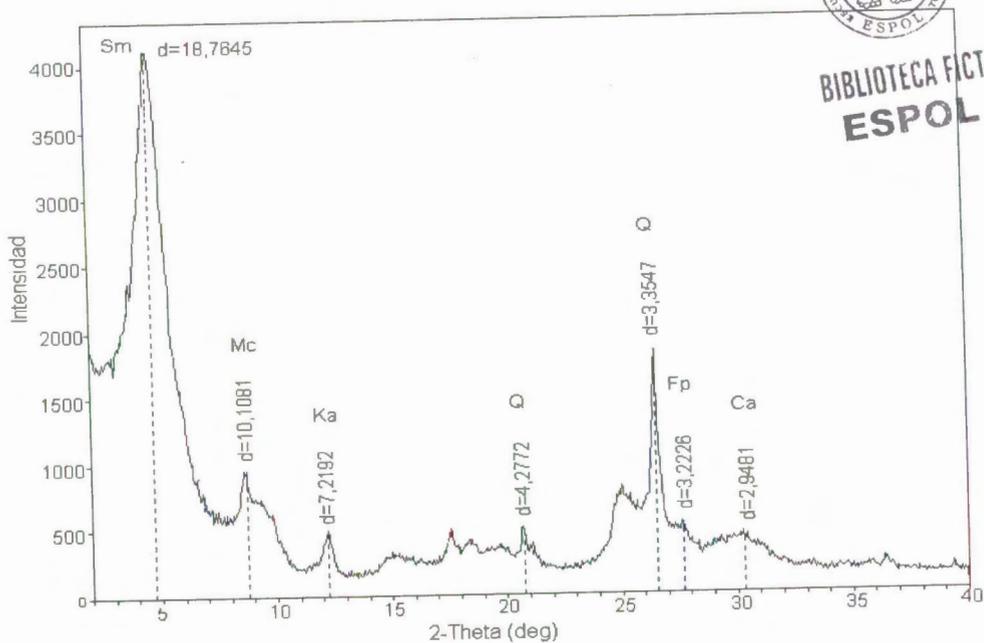


ANEXO 3. DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 SATURADA CON Na_2CO_3 , EN SUS ESTADOS: A) CON GLICEROL B) CALENTADA A 550 °C

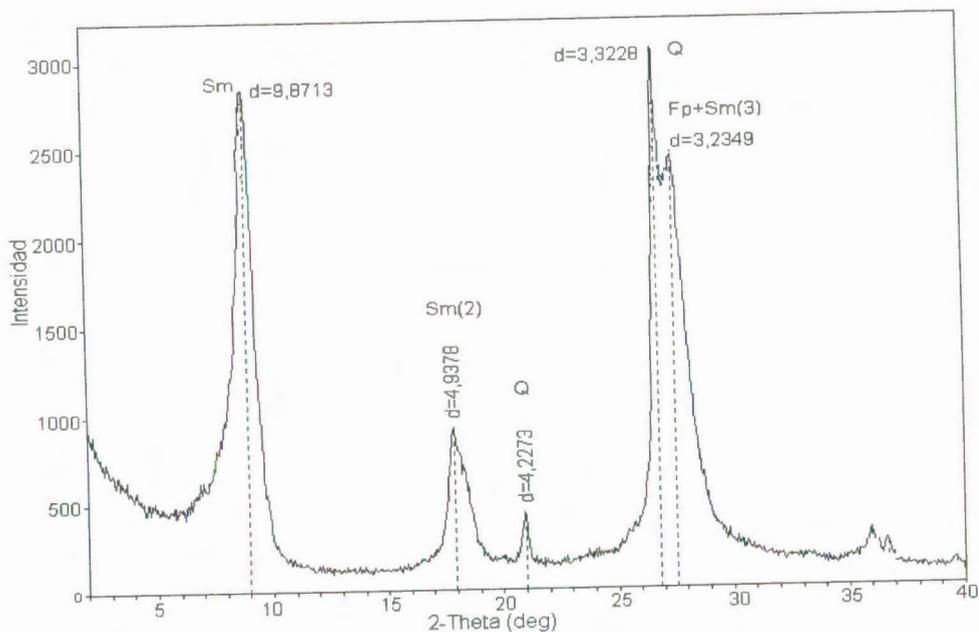


BIBLIOTECA FICT
ESPOL

A)



B)



ANEXO 4. DIFRACTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE LA MUESTRA GA-01 SATURADA CON NaCl, EN SUS ESTADOS: A) CON GLICEROL B) CALENTADA A 550 °C

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. AMORIN, V., GOMES, M., LIRA L., "Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties", Materials Research, Vol. 7, No 4, 583 – 593 p, 2004
2. BALDOCK J., Geología del Ecuador, Boletín de la Explicación del Mapa Geológico de la Republica del Ecuador. Escala 1:1000000. Quito – CODIGEM, Londres – IGS, 66p, 1982
3. BAVER L., Soil Physics, Wiley, New York, 1948
4. BEAR, F., Chemistry of the Soil, 2nd Edition Reinhold Publishing, New York, 1965
5. BEAVERS, A., & LARSEN, B., "Electrophoresis of Clays by the Schlieren moving Boundary Procedure", Soil Science Society American, Procedure, Vol. 17 , 22-25 p, 1953
6. BRADLEY, W., "Diagnostic Criteria for Clay Minerals", American Minerals, Vol. 30, 704 – 713 p, 1945



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

7. BRINDLEY G. & BROWN G., Crystal Structures of Clay Minerals and their X Ray Identification, 2 Ed. London, Mineralogical Society, 495 p. 1980
8. BRISTOW C. & FEININGER T., Léxico Estratigráfico del Ecuador. 2da Edición Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 412 p, 1977
9. BROWN G., The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. 2 da edición, Mineralogical Society, Londres, 195 p, 1961
10. BRUGGENWERT, M., & KAMPHORST, A., "Soil Chemistry B. Physico-chemical Models" (G.h.Bolt, Ed), Elsevier, Amsterdam, Vol. 5B, 141 pp., 1983
11. BRUNAUER, S., EMMET, P., TELLER E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", Journal American Chemistry Society, 60, 309 pp., 1938
12. CAILLÉRE, S., and HÉNIN, S., Saponites. Clay Mineral Bull., Vol 1, 138 – 144 pp., 1951
13. CARVER, R., "Procedures in Sedimentary Petrology", Editorial Robert. E. Carver. Wiley – Interscience, cap 3, 4, 4, 6, 9, 15, 16, 1973

14. CLIRSEN – Centro de Levantamientos Integrados de Recursos Naturales por Sensores Remotos, Diagnostico Físico del Cantón Guayaquil, Guayaquil, 150 p. (Memoria Técnica) 1998
15. DEL ARCO E., DUGAS F., & LABROUSE B. Contribución al Conocimiento Estratigráfico, Sedimentológico y Tecnico de la Región Oriental de la Península de Santa Elena y Parte Sur de la Cuenca del Guayas. In: III Congreso Ecuatoriano de Ingenieros Geólogos, de Minas y Petróleos. Guayaquil, 1-32 p, 1983
16. DEL ARCO E. & DUGAS F., Guía Geológica del Suroeste de la Costa Ecuatoriana, Guayaquil, 160 p, 1985
17. DORFMAN M., "A Plate Tectonic Model for Development of the Geology and Estimation of Potencial Petroleum Reserves in Ecuador", Zagreb, 35 p.(Informe Técnico), 1976
18. DURAN J., RAMOS - TEJADA M., ARROYO, F., "Rheological and Electrkinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 229, 107 -117p, 2000.
19. DUC M., GABORIAUD F., THOMAS F., "Sensitivity of the Acid-Base Properties of Clays to the Methods of Preparation and

20. Measurement", Journal of Colloid and Interface Science 289, 139 – 147 p., 2005.
21. DYAL, R. & HENDRICKS. S., "Potassium Fixation in Montmorillonita", Procedure Soil Science Society American, Vol. 16, 45-48 p, 1952 y 1954
22. EARLY J., MILNE I., and Mc VEAGH, W., "Dehydration of Montmorillonita", American Minerals, Vol. 38, 707 – 724 p, 1953
23. EBERL DENNIS, "Reaction Series for Dioctahedral Smectites", Clays and Clay Minerals, Vol. 26, No. 5, 327-340 pp. , 1978
24. EMBRAPA.- Pesquisa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria..Manual de Metodos de Analises de Solo, 2 edición, Rio de Janeiro, Ministerio de Agricultura e do Abastecimento, 212 p., 1997
25. ESLINGER & PEVEAR, Clay Minerals, Tulsa, Society of Economy Paleontologists and Mineralogists, 413 p. 1988
26. FARMER, V., & MITCHELL, B., "Ocurrence of Oxalates in Soil Clays following Hydrogen Peroxide Treatment", Soil Science, Vol. 96, 221-229 pp., 1963



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**

27. Ing. FIALLOS V. & Tnlog. FLORES F., "Proyecto Contaminación Ambiental de Canteras a Nivel Nacional; Diagnóstico Ambiental en la Explotación de Materiales de Construcción en la Provincia del Guayas", Informe Técnico, Octubre de 1997
28. FORSCHAMER, G., reference in Wiklander, Studies on Ionic Exchange, Ann. Roy. Coll. Sweden, Vol. 14, 1-171 pp., 1946
29. GARNER, Southern-Guayas Province. Informe Inedito. California Ecuador Petroleum Co. Geol. Rep., 1956
30. GAST. R.G., "Standard free Energies of Exchange for Alkali Metal Cations on Wyoming Bentonite", Soil Science Society American. Procedure, Vol. 33, 37 – 41 pp., 1969
31. GAST, R.G., "Alkali Metal Cation Exchange on Chambers montmorillonita", Soil Science Society American Procedure, Vol 36, 14 – 19 pp., 1972
32. GOMES C.F., Argilas: o que são e para que servem, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457 pp, 1986
33. GREENE- KELLY, R., "Identification of Montmorillonoids", Journa Soil Science, Vol. 4, 233 – 237 pp., 1953



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

34. GRIM R., & BRADLEY W., "Effect of the Heat on Illite and Montmorillonite", Journal American Ceramic Society, Vol. 23, 242 – 248 pp., 1940
35. GRIM, R.E., & BRADLEY, W.F., "X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals", Mineralogical Society, London. Chapter V, 138 – 172 pp., 1951
36. GRIM R.E., Clay Mineralogy, McGraw Hill, 1 Ed, New York, 1953
37. GRIM, R. E., Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, p.29, 1962
38. JONAS C. & OLIVER R. M., "Size and Shape of Montmorillonite Crystallites", University of Texas and Clayton Foundation Biochemical Institute, Austin, Texas, 27 – 33 pp. 1976
39. LONSDALE P., "Ecuadorian Subduction System. American Association of Petroleum Geologists, Traduzido por Stalin Benitez & Jose Barquet, 12 pp., 1978
40. Mc ATEE J.L., "Heterogeneity in Montmorillonite", Clays and Clay Minerals, vol 566, 279 -288 pp., 1958
41. MACKENZIE, ROBERT C., "The Differential Thermal Investigation of Clays", Mineralogical Society, London, 455 pp., 1957

42. MARTIN, R.T., "Calcium Oxalate Formation during Peroxidation of Soils", *Soil Science*, Vol. 77, 143 – 145 pp., 1954
43. MURRAY B. McBride, *Environmental Chemistry of Soil*, vol. 1, 406 pp, 1994
44. Mc EWAN, D.M.C., "Identification of Montmorillonite Group of Minerals by X-rays", 154, 577-578 pp., 1944
45. Mc EWAN, "The Interpretation of X-ray Diagrams of Soil Clays", *Journal Soil Science* 1, 90, 1949
46. PETRUCCI ELADIO, *Materiales de Construcción*, 9 na edicion, Editorial Globo, Sao Paulo-Brasil, pp 1-51, pp 435, 1973
47. PINTO C.H.C., *Vermiculita Hidrofobizada como Agente Adsorvente de Oleo en Aguas*, Dissertacao de Mestrado, Departamento de Engenharia Quimica, CT-UFRN, 1994
48. QUIRK, J. P., "Significance of Surface Areas Calculated from Water Vapor Sorption Isotherms by use of the BET equation", *Soil Science*, Vol. 80, 423 – 430 pp., 1955

49. ROSS, C.S. & SHANNON, E.V., "Minerals of Bentonite and related Clays and their Physical Properties", Journal American Ceramic Society, Vol 9, pp 77, 1926
50. ROTH R.S., "The Structure of Montmorillonite in relation to the Occurrence and Properties of certain Bentonites"., PhD Tesis, University of Illinois, Urbano, I11, 1951
51. SANTOS PERSIO de SOUZA, Ciencia e Tecnologia de Argilas, vol.1, pp 408, 198, 1989
52. SAUNDERS, C.A., The Use of Southern Bentonite, Bull PC-100, American Colloid Co. Skokie, Illinois, EUA, 1965
53. SEIDOV & ALIZADE, "The Formation and Mineralogy of Bentonites in Azerbaijan", Clay Minerals , Vol 6, 157 – 167 pp., 1966
54. Dr SENGIK, Erico., "Os Coloides do Solo", 1-18 pp., 2005
55. SENNETT, P. & OLIVER, J.P., "Colloidal Dispersion, Electrokinetic Effects and the Concept of Zeta Potencial", Ind. Eng. Chem. 57, 32 pp., 1965
56. THOMAS EDUARDO J., Fundamentos de Engenharia de Petroleo, 2da Edicion, Editora Interciencia, 81-83 pp ,271 pp, 2001

57. THOMPSON, H.S., "On the Absorbent Power of Soils", J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, 68-74 pp., 1850
58. TONE K., KAMORI M., SHIBASAKI Y., TAKEDA Y., and YAMAMOTO Osamu, Clay Science, Vol. 10, 327 – 335 pp., 1998
59. VAN OLPHEN, H & FRIPIAT J., Data Handbook for Clay Material and other Non-metallic minerals, Pergamon Press, New York, 346 pp., 1979
60. WALKER G.F., "Reactions of expanding-lattice Clay Minerals with Glycerol and Ethylene glycol", Clay Minerals Bull. 3, 302 pp., 1958
61. WEAVER C. E., "The Effects and Geologic Significance of Potassium fixation by Expandable Clay Minerals derived from Muscovite, Biotite and Volcanic Material", American Mineral 43, 839 pp., 1958
62. WIEGNER, G., Ionenumtausch und Struktur, Trans. Intern. Congress Soil Science, 3 rd Congr., Oxford, Vol 3, 5 – 28 pp., 1935
63. WILLIAMS, M. • D., "Informes Geológicos y Geofísicos de la International Ecuadorian Petroleum Co", Inéditos Dir. Petrol., Minst. Econ., Quito, 1947.

64. WILLIAMS F.J., NEZNAYKO, M., WEINTRITT D.J., "The Effect of Exchangeable Bases on the Colloidal Properties of Bentonite", Journal Physical Chemical, 57, 6 pp., 1953
65. WILSON M. J. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, Chapman and Hall, cap 2, 11 -65 pp, 367pp, 1994
66. ZANDONANDI, A.R., 1970, Souza Santos, P.; Lourenco, P.O.B. Ceramica, Vol. 16, 263 pp., 1970