

553.61
MOR

BIBLIOTECA



FACULTAD DE ING.
EN CIENCIAS DE LA TIERRA

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y TECNOLÓGICA DE LA ARCILA DE GUAYAQUIL, ECUADOR



D-67452

T
553.61
MOR

INV. D-67452

Escuela Superior Politécnica del Guayaquil		
E. C. P.		
No. DE INVENTARIO	D-67452	
VALOR	\$44,00	BIBLIOTECA FICT ESPOL
CLASIFICACION	553.61	
Fecha de Ingreso	2010/06	
PROCEDENCIA	Decanato	
SOLICITADO POR	FICT	



UFOP

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD FEDERAL DE OURO PRETO

Rector

Dirceu do Nascimento

Vice-Rector

Marco Antônio Tourinho Furtado

Pro-Rector de Investigación y Postgrado

Newton Souza Gomes

ESCUELA DE MINAS

Director

Antônio Gomes de Araújo

Vice-Director

Antenor Barbosa

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Jefes

César Augusto Chicarino Varajão

José Davi de Oliveira Cabral



**BIBLIOTECA FICT
ESPOL**

CONTRIBUCIONES A LAS CIENCIAS DE LA TIERRA – VOL. 03

TESIS DE MAESTRÍA

Nº 03

**CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y TECNOLÓGICA DE LA
ARCILLA DE GUAYAQUIL, ECUADOR**

Ana Mercedes Morales Carrera

Tutor

Júlio César Mendes

Co-tutora

Angélica Fortes Drummond Varajão

Tesis de maestría presentada al Programa de Postgrado en Evolución de la Corteza y Recursos Naturales del Departamento de Geología de la Escuela de Minas de la Universidad Federal de Ouro Preto como requisito parcial a la obtención del Título de Master en Ciencias Naturales, Área de Concentración:

Petrogénesis/Depósitos Minerales/Gemología



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

OURO PRETO

2003

Dedicatoria

*Sobre todo a mi madre Anita Lucila;
a mi padre Carlos Alberto;
a mis hermanos Norma, Teresa, Carlos y Jorge;
a mis sobrinos y a mis cuñados.*

Agradecimientos

A Dios, guiador de mis pasos.

Al profesor Dr. Júlio César Mendes por la orientación, amistad, ayuda y consejos en el desarrollo de esta tesis de maestría.

A la profesora Dra. Angélica Fortes Drummond Varajão por la co-orientación, seguimiento de la obtención de los resultados analíticos, discusiones y amistad.

Al Programa de Postgrado en Evolución de la Corteza y Recursos Naturales del Departamento de Geología de la Escuela de Minas de la Universidad Federal de Ouro Preto (DEGEO/EM/UFOP), a todos los profesores y trabajadores del DEGEO.

Al profesor Dr. Paúl Carrión Mero, a los profesores responsables por los Laboratorios de Mineralurgia y Suelos y a los amigos Miguel, Genaro, Carlos y Julio, de la Facultad de Ciencias de la Tierra de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (FICT/ESPOL), en Guayaquil, Ecuador. A los profesores y técnicos responsables por los laboratorios de la UFOP, de Tratamiento de Menas del Departamento de Ingeniería Mineral; Difracción de Rayos X, Geoquímica, Sedimentología y Microscopía Electrónica de Barrido del DEGEO; Química y Análisis Térmicos del Instituto de Ciencias Exactas y Biología; Metalurgia en el Departamento de Metalurgia. En la Universidad Federal de Viçosa (UFV), al Laboratorio de Suelos. En la Escuela Nacional de Geología de Nancy (Francia), al Laboratorio de Medio Ambiente y Mineralugia. A los Laboratorios de Química de las empresas CIMINAS S. A. en Pedro Leopoldo, MG - Brasil y CEMENTO NACIONAL S. A., en Guayaquil - Ecuador, por la colaboración y ayuda en los trabajos de campo y laboratorio.

Al Geol. Marco Tinoco, Jefe del Departamento de Materiales, de la empresa CEMENTO NACIONAL S. A. y demás trabajadores de este departamento, en Guayaquil – Ecuador, por la colaboración y disponibilización de recursos para los trabajos de campo y recopilación bibliográfica.

A Joilson Santos, por el apoyo en las horas difíciles. A los amigos, Daliana, Iván, Lane, Marcelo, Thiago, Luciana, Marcio, Ziula Adriana, Daniel, Fernanda y Fernando, en Ouro Preto, por el convivir saludable, colaboración y amistad.

A mi querida madre, Anita Lucila Carrera Orozco por el amor, educación y ejemplo, aunque a la distancia, siempre enviándome consejos, ánimo y amor. A mi padre, Carlos Alberto Morales López, en memoria, por el amor. A mis hermanos Norma, Teresa, Carlos, Jorge, Jorge Gonzalo, Marisol y Viviana, por la alegría, apoyo y amor. A mis sobrinos, Jorge, Eduardo, Ligia, Carlos, Caroline, Leonelita, Catherine y Katherin, por la alegría y orgullo de tenerlos siempre presentes.

Esta maestría tuvo el financiamiento de la Organización de Estados Americanos (OEA), representada por el señor Santos Mahung y las señoras Clara Estrada, Yolanda Nunes, Silvia Gutiérrez y María Cáceres.

Sumario

AGRADECIMIENTO.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABLAS.....	xvii
LISTA DE ANEXOS.....	xix
RESUMEN.....	xxi
RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxv
CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. LOCALIZACIÓN.....	2
1.3. OBJETIVO.....	5
1.4. METODOLOGÍA UTILIZADA.....	5
1.4.1 – Muestreo y Preparación de las Muestras.....	7
1.4.2 – Equipos Analíticos y Metodologías de Análisis.....	8
<i>Tenor de Humedad</i>	8
<i>Análisis Granulométricos</i>	8
<i>Difracción de Rayos X</i>	9
<i>Análisis Químicos</i>	11
<i>Capacidad de Intercambio Iónico</i>	11
<i>Densidad</i>	11
<i>Superficie Específica</i>	12
<i>Análisis Térmicos</i>	12
<i>Espectroscopía en Infrarrojo</i>	12
<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	12
CAPÍTULO 2. GEOLOGIA – UNA REVISIÓN.....	13
2.1. GEOLOGÍA REGIONAL.....	13
2.2. GEOLOGÍA LOCAL.....	18
2.2.1 – Miembro Guayaquil.....	22
2.2.2 – Formación San Eduardo.....	22
2.2.3 – Grupo Ancón.....	23
2.2.4 – Depósitos Cuaternarios.....	25



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

Lista de Figuras

Figura 1.1- Localización de la región estudiada (área CENACA), al sudoeste de la ciudad de Guayaquil, Ecuador (Baldock 1982).....	3
Figura 1.2- Fotografía mostrando la entrada a la empresa cementera CEMENTO NACIONAL S. A., próxima a la carretera Guayaquil-Salinas.....	2
Figura 1.3- Mapa de localización de la industria cementera, los yacimientos de caliza y arcillas, las muestras recolectadas en las áreas del canal y de la laguna, dentro del área CENACA (INDUSTRIAS ROCACEM 2002, INDUSTRIAS ROCACEM 2001).....	4
Figura 1.4- Fotografía con una vista parcial del yacimiento de arcilla, mostrando el principal frente de explotación, en enero de 2002.....	5
Figura 1.5- Mapa topográfico de la mina de arcilla de la industria cementera, donde puede ser vista la localización de los perfiles y de los 28 puntos muestreados (INDUSTRIAS ROCACEM 2002).....	6
Figura 2.1- Las cuatro regiones naturales del Ecuador: Costa, Sierra, Oriente y Galápagos (Baldock 1982).....	14
Figura 2.2- Características estructurales y principales rasgos del litoral sudoeste ecuatoriano, donde puede ser vista el área estudiada (Del Arco & Dugas 1985).....	14
Figura 2.3- Vista del horno vertical de la fábrica de cemento y del yacimiento de caliza.....	19
Figura 2.4- Mapa litológico de la región donde son explotadas las arcillas del Grupo Ancón, para la CEMENTO NACIONAL S. A. (INDUSTRIAS ROCACEM 2002, INDUSTRIAS ROCACEM 2001).....	20
Figura 2.5- Columna estratigráfica de las litologías descritas en el área CENACA (CENACA (INDUSTRIAS ROCACEM 2001, Del Arco 1987, Del Arco <i>et. al.</i> 1983).....	21
Figura 2.6- Vista del yacimiento de arcilla de la empresa CEMENTO NACIONAL S. A.....	19
Figura 2.7- El contacto entre el Miembro Las Masas y el Grupo Ancón puede ser visualizado en el canal de retiro de agua del yacimiento de caliza.....	23
Figura 2.8- Un detalle del contacto entre el Miembro Las Masas y el Grupo Ancón, en el mismo canal de la fotografía anterior.....	24
Figura 2.9- Detalle del afloramiento donde fue retirada la muestra AP0501. Puede ser observada la inclinación de la estratificación de arcillolita además de capas finas de yeso y arenito de grano fino.....	25
Figura 2.10- Un detalle de las capas de arcillolita, poco compactadas del Grupo Ancón y que son utilizadas por la industria cementera.....	25
Figura 3.1- La unidad octaédrica y la estructura de una hoja octaédrica de un mineral arcilloso (Grim 1962).....	28
Figura 3.2- La unidad tetraédrica y la estructura de una hoja tetraédrica de un mineral arcilloso (Grim 1962).....	28
Figura 3.3- Modelos de apilamiento de las capas de los minerales arcillosos interestratificados.....	50
Figura 3.4- Estructura cristalina de la caolinita, mostrando un apilamiento regular de capas 1:1 (Grim 1962).....	31
Figura 3.5- Estructura cristalina de la illita (Grim 1962).....	32
Figura 3.6 - Estructura cristalina de las esmectitas (Grim 1962).....	33

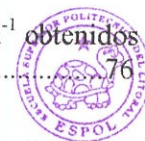
Figura 4.4.5 – Variación de los porcentajes de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ y Fe ₂ O ₃ y de los óxidos de los cationes intercambiables CaO, MgO, Mg, K ₂ O y Na ₂ O, obtenidos vía fluorescencia de rayos X, en las muestras recolectadas en el área de la laguna (Perfil 08)	64
Figura 4.5.1 – Variación de la capacidad de intercambio iónico obtenida en 05 muestras naturales y activadas con H ₂ SO ₄ de arcilla del área CENACA.....	67
Figura 4.6.1 – Variación de la densidad en 05 muestras de arcilla, naturales y activadas con H ₂ SO ₄ , del área CENACA.....	69
Figura 4.7.1 – Variación de la superficie específica en 05 muestras de arcilla natural y activada con H ₂ SO ₄ , del área CENACA	70
Figura 4.8.1 – Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y análisis térmico gravimétrico (TDG) de la fracción arcilla de la muestra natural AP0305 – Perfil 03.....	71
Figura 4.8.2 – Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y análisis térmico gravimétrico (TDG) de la fracción arcilla de la muestra activada AP0305 – Perfil 03.....	73
Figura 4.9.1 – Espectros de infrarrojo por transmisión obtenidos en la muestra AP0306 – Perfil 03 de arcilla natural y activada del área CENACA.....	74
Figura 4.9.2 – Espectros obtenidos por reflexión difusa en la muestra AP0306 – Perfil 03 de arcilla natural y activada del área CENACA.....	76
Figura 4.10.1 – Cristales de montmorillonita en la fracción total de la muestra AP0104 – Perfil 01 natural, mostrando una morfología laminar, aglomerada y compactada.....	77
Figura 4.10.2 – Cristales de montmorillonita de la fracción arcilla natural de la muestra AP0104 – Perfil 01, donde puede ser observada la morfología laminar y aglomerada de la arcilla del área CENACA.....	78
Figura 4.10.3 – Montmorillonita activada de la muestra AP0104 – Perfil 01, mostrando los cristales laminares dispersos de la arcilla CENACA.....	79



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

Lista de Tablas

Tabla 3.1- Clasificación resumida dos minerales de arcilla, basada en el tipo de capa y carga (Brindley & Brown 1980).....	29
Tabla 3.2- Valores de superficie específica interna, externa y total, de algunos minerales de arcilla (Van Olphen 1979).....	37
Tabla 3.3- Varias aplicaciones de la bentonita según Kendall (1996), Wrigth (1992), O'Driscoll (1988), Watson (1981), Rollins (1969), Clem & Doehler (1963), Grim (1962).....	39
Tabla 3.4- Producción Mundial de la Bentonita (en toneladas métricas), según el Virta (2000).....	40
Tabla 4.1.1- Tenor de humedad en los 06 perfiles del yacimiento de arcilla del área CENACA.....	44
Tabla 4.1.2- Tenor de humedad en las arcillas muestreadas en los Perfiles 07 (canal) y 08 (próximo a la laguna).....	46
Tabla 4.2.1- Resultados de los análisis granulométricos y promedio en cada fracción de las 07 muestras recolectadas en el Perfil 01.....	47
Tabla 4.2.2- Resultados de los análisis granulométricos y promedio en cada fracción de las 06 muestras recolectadas en el Perfil 03.....	48
Tabla 4.4.1- Resultados de los análisis químicos de la fracción total obtenidos vía fluorescencia de rayos X, en las muestras naturales recolectadas en la pared del canal (Perfil 07).....	62
Tabla 4.4.2- Resultados de los análisis químicos de la fracción total obtenidos vía fluorescencia de rayos X, en las muestras naturales del Perfil 08 (área de la laguna).....	63
Tabla 4.4.3- Cuadro comparativo de la composición química de los valores promedios de la arcilla CENACA, con las de Wyoming y Cheto (EUA) y Piura (Perú).....	64
Tabla 4.4.4- Resultados de los análisis químicos vía fluorescencia de rayos X de la fracción arcilla natural y activada con H ₂ SO ₄ , obtenidas en 05 muestras del yacimiento CENACA.....	65
Tabla 4.5.1- Resultados obtenidos en los análisis de capacidad de intercambio iónico en 05 muestras de arcilla natural y activada con H ₂ SO ₄ del área CENACA.....	66
Tabla 4.6.1- Resultados obtenidos en los análisis de densidad en 05 muestras de arcilla natural y activada con H ₂ SO ₄ del área CENACA.....	68
Tabla 4.7.1- Resultados obtenidos en los análisis de superficie específica en 05 muestras de arcilla natural y activada con H ₂ SO ₄ del área CENACA.....	70
Tabla 4.9.1- Valores de las bandas de la muestra AP0306 – Perfil 03 natural y activada en cm ⁻¹ obtenidos por transmisión en infrarrojo y su identificación mineralógica.....	75
Tabla 4.9.2- Valores de las bandas de la muestra AP0306 – Perfil 03 natural y activada en cm ⁻¹ obtenidos por reflexión difusa en infrarrojo y su identificación mineralógica.....	76



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

Lista de Anexos

Anexo 01- Variación de los porcentajes de humedad obtenidos en la arcilla recolectada en 06 perfiles del yacimiento de arcilla del área CENACA, en Guayaquil - Ecuador.....	91
Anexo 02- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i> de los minerales arcillosos y no arcillosos presentes.....	92
Anexo 03- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 02, mostrando los valores representativos de <i>d</i> de los minerales arcillosos y no arcillosos.....	93
Anexo 04- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 03, mostrando los valores representativos de <i>d</i> de los minerales arcillosos y no arcillosos.....	94
Anexo 05- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 04, mostrando los valores representativos de <i>d</i> dos minerales arcillosos y no arcillosos.....	95
Anexo 06- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 05, mostrando los valores representativos de <i>d</i> de los minerales arcillosos y no arcillosos.....	96
Anexo 07- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 06, mostrando los valores representativos de <i>d</i> de los minerales arcillosos y no arcillosos.....	96
Anexo 08- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 07, mostrando los valores representativos de <i>d</i> de los minerales arcillosos y no arcillosos.....	97
Anexo 09- Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 08, mostrando los valores representativos de <i>d</i> de los minerales arcillosos y no arcillosos.....	97
Anexo 10- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con MgCl ₂ y secada a temperatura ambiente, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	98
Anexo 11- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con MgCl ₂ y con etileno glicol, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	99
Anexo 12- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con MgCl ₂ y quemada después de glicolada, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	100
Anexo 13- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y secada a temperatura ambiente, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	101
Anexo 14- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y con etileno glicol, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	102
Anexo 15- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y quemada a 300°C después de glicolada, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	103
Anexo 16- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y quemada a 550°C después de glicolada, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	104
Anexo 17- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con MgCl ₂ y secada a temperatura ambiente, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 03, mostrando los valores representativos de <i>d</i>	105

Resumen

Esta tesis de maestría tuvo como objetivo caracterizar la arcilla situada a 18 km de la ciudad de Guayaquil, Ecuador, al oeste de la Cordillera de los Andes y al sudoeste de la región denominada Costa. Está incluida en la arcillolita del Grupo Ancón, de edad Eoceno superior y proviene de la alteración de cenizas del volcanismo andino, sedimentadas en ambiente marino. Su génesis es comparable con las bentonitas de referencia mundial, como la sódica de Wyoming y la cálcica de Cheto, en Estados Unidos.

Fueron recolectadas 32 muestras en 08 perfiles separados por 50 m aproximadamente. En la fracción total fue cuantificada la humedad, con el propósito de determinar el agua retenida en la arcilla en estado natural. Análisis granulométricos permitieron cuantificar las fracciones arena, limo y arcilla y observar la presencia de aglomerados en la fracción arcilla. Análisis de difracción de rayos X en la fracción total asociados a los análisis químicos, permitieron un conocimiento inicial de la mineralogía y seleccionar 13 muestras representativas para los análisis en la fracción arcilla.

En la fracción arcilla de estas 13 muestras, se realizaron tratamientos de saturación con soluciones de $MgCl_2$ y KCl y se obtuvieron los difractogramas de rayos X, que permitieron identificar en detalle la mineralogía y principalmente, conocer la esmectita como grupo de mineral de arcilla predominante. A partir de esto, se seleccionaron 05 muestras representativas, las cuales fueron saturadas con solución de $LiCl$ y obtenidos los difractogramas que permitieron identificar la montmorillonita como el mineral de arcilla predominante. A partir de análisis de capacidad de intercambio iónico fue posible cuantificar el calcio como principal cation intercambiable en la montmorillonita. Todos estos resultados obtenidos permitieron concluir que se trata de una bentonita cálcica.

Tratamientos de activación con los ácidos H_2SO_4 y HCl , fueron realizados en la fracción arcilla de las 05 muestras, con el propósito de mejorar sus propiedades tecnológicas y así disponibilizar esta bentonita para aplicaciones más nobles y diferentes de las actualmente utilizadas en el Ecuador.

Nuevos difractogramas de rayos X fueron obtenidos con el propósito de definir cual es la mejor metodología de activación. En la fracción arcilla de las muestras naturales y activadas con H_2SO_4 a 50%, fueron realizados nuevos análisis químicos, también capacidad de intercambio iónico efectivo, densidad, superficie específica, análisis térmicos, espectroscopía en infrarrojo y microscopía electrónica de barrido. Comparaciones de los resultados obtenidos en las muestras naturales y activadas se mostraron favorables después de la activación, donde fueron optimizadas algunas características tecnológicas de esta bentonita.



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

Resumo

Essa dissertação de mestrado visou caracterizar a argila situada a 18km da cidade de Guayaquil Equador, a oeste da Cordilheira dos Andes e a sudoeste da região denominada *Costa*. Está inserida no argilito do *Grupo Ancón*, de idade Eoceno superior e sua origem provém da alteração de cinzas oriundas do vulcanismo andino, sedimentadas em ambiente marinho. Sua gênese é comparável as bentonitas de referência mundial, como a sódica de Wyoming e a cálcica de Cheto, nos Estados Unidos.

Foram coletadas 32 amostras em 08 perfis distantes, aproximadamente, 50m um do outro. Na fração total foi quantificada a umidade, visando determinar a água retida na argila em estado natural. Análises granulométricas permitiram quantificar as frações silte, argila e areia e observar a presença de aglomerados na fração argila. Análises de difração de raios X na fração total, associada às análises químicas, permitiram um reconhecimento inicial da mineralogia e selecionar 13 amostras representativas para as análises na fração argila.

Na fração argila dessas 13 amostras, realizaram-se tratamentos de saturação com soluções de $MgCl_2$ e KCl e obtiveram-se os difratogramas de raios X, que permitiram identificar em detalhe a mineralogia e, principalmente, reconhecer a esmectita como grupo de argilomineral predominante. A partir disso, selecionaram-se 05 amostras representativas, as quais foram saturadas com solução de $LiCl$ e obtidos os difratogramas que permitiram identificar a montmorilonita como o argilomineral predominante. A partir de análises de capacidade de troca catiônica foi possível quantificar o cálcio como principal cátion trocável na montmorilonita. Todos esses resultados obtidos permitiram concluir que trata-se de uma bentonita cálcica.

Tratamentos de ativação com os ácidos H_2SO_4 e HCl , foram realizados na fração argila dessas 05 amostras, visando melhorar as propriedades tecnológicas e assim disponibilizar essa bentonita para aplicações mais nobres e diferentes das atualmente utilizadas no Equador.

Novos difratogramas de raios X foram obtidos visando definir qual a melhor metodologia de ativação. Na fração argila das amostras naturais e ativadas com H_2SO_4 a 50%, foram realizadas novas análises químicas, também a capacidade de troca catiônica efetiva, densidade, superfície específica, análises térmicas, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Comparações dos resultados obtidos nas amostras naturais e ativadas mostraram-se favoráveis após a ativação, onde foram otimizadas algumas características tecnológicas dessa bentonita.

Abstract

The purpose of this Master thesis was the characterization of clay found 18km outside the city of Guayaquil in Ecuador. This city is located west of the Andean Mountains and southeast of the region known as *Costa*. The referred-to clay is found in mudstone of the *Ancón Group* formed during the upper Eocene, having originated with the alteration of Andean volcanic ash and deposited in marine environment. Its origin is similar to world know bentonite such as the sodic from Wyoming and the calcic from Cheto in the United States.

Thirty-two 32 samples were collected from 8 profiles, which were located approximately 50 meters apart from each other. These samples were quantified for their humidity to determine the amount of water retained by the clay in its natural state. Granulometric analysis allowed for the quantification of the silt, clay and sand fractions and the noticeable presence of agglomerates in the clay fraction. X-ray diffraction analyses of the entire sample, associated with chemical analysis, permitted an indication of its mineralogical content and 13 representative samples were then selected for analysis of their clay fraction.

In the clay fraction of these 13 samples, saturation tests were performed by using solutions of $MgCl_2$ and KCl . Also, X-ray patterns permitted detailed mineralogical identification and showed that the predominant clay mineral is smectite. In sequence, 5 representative samples were selected, saturated with a $LiCl$ solution and analyzed by their respective diffractograms producing the identification of montmorillonite as the predominant clay mineral. From the analysis of cation exchange capacity, it was possible to quantify calcium as the principal cation exchange element in the montmorillonite. All the results obtained allowed to conclude that the clay in question is a calcium bentonite.

Activation treatment with H_2SO_4 and HCl were performed on the clay fraction of these 05 samples, to improve their technological properties and as such make this bentonite available for different and nobler uses in Ecuador.

New X-ray diffratograms were obtained to define the best activation method. In the clay fraction of the natural samples, activated with H_2SO_4 at 50%, new chemical analyses as well as tests concerning effective cation exchange, density, specific surface, thermal analysis, infrared spectroscopy and electronic microscope tests were performed. Comparing the results obtained from the natural samples to those that were activated, certain technological characteristics of this bentonite were optimized by activation.

CAPÍTULO 1

CONSIDERACIONES GENERALES

1.1 – INTRODUCCIÓN

La primera investigación geológica realizada en la provincia ecuatoriana del Guayas, con el objetivo de localizar materias primas para la fabricación de cemento, fue realizada por la empresa suiza HOLDERBANK, entre los años de 1973 y 1974. Como resultado de esta investigación en detalle, fueron encontrados los depósitos de caliza y arcilla con valor económico, donde posteriormente, fue instalada una industria cementera. Actualmente, el área de explotación de caliza y arcilla está localizada próxima a la industria y se denomina CENACA.

De los resultados de análisis químicos y difracción de rayos X de la arcilla, obtenidos por la empresa HOLDERBANK (HOLDERBANK 1974), con el propósito de utilizarla como materia prima para la fabricación del cemento, se determinó la montmorillonita como el posible el principal mineral de arcilla.

En el trabajo de campo de esta tesis de maestría fueron estudiados 08 perfiles verticales, en los cuales fueron recolectadas 32 muestras de material arcilloso en 03 depósitos de arcilla del área CENACA. Fueron obtenidos resultados iniciales de análisis granulométricos, además de difracción de rayos X y análisis químicos en la fracción total de las 32 muestras los que mostraron la mineralogía contenida. Se observó que en ellas predominan minerales arcillosos del grupo de las esmectitas. Estos resultados permitieron seleccionar 13 muestras representativas para los análisis en la fracción arcilla. Análisis de difracción de rayos X, fueron realizados en la fracción arcilla de muestras saturadas con soluciones de $MgCl_2$, KCl y $LiCl$, donde se verificó la mineralogía y el grupo y mineral de arcilla predominantes. A partir de los resultados de análisis de capacidad de intercambio iónico, se identificó el catión predominante en ese mineral de arcilloso, lo que permitió concluir que la arcilla es una bentonita cálcica.

Se realizaron tratamientos de activación con H_2SO_4 y HCl en 05 muestras, con el objetivo de mejorar las propiedades tecnológicas de esta bentonita cálcica y análisis de difracción de rayos X, mostraron cual fue la activación más efectiva. Finalmente, fueron realizados otros análisis en la fracción arcilla natural y activada, como, análisis químicos, capacidad de intercambio iónico efectivo, densidad, superficie específica, análisis térmicos, espectroscopía en infrarrojo y microscopía electrónica. Los resultados obtenidos permitieron observar los cambios en las propiedades tecnológicas de la arcilla.



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

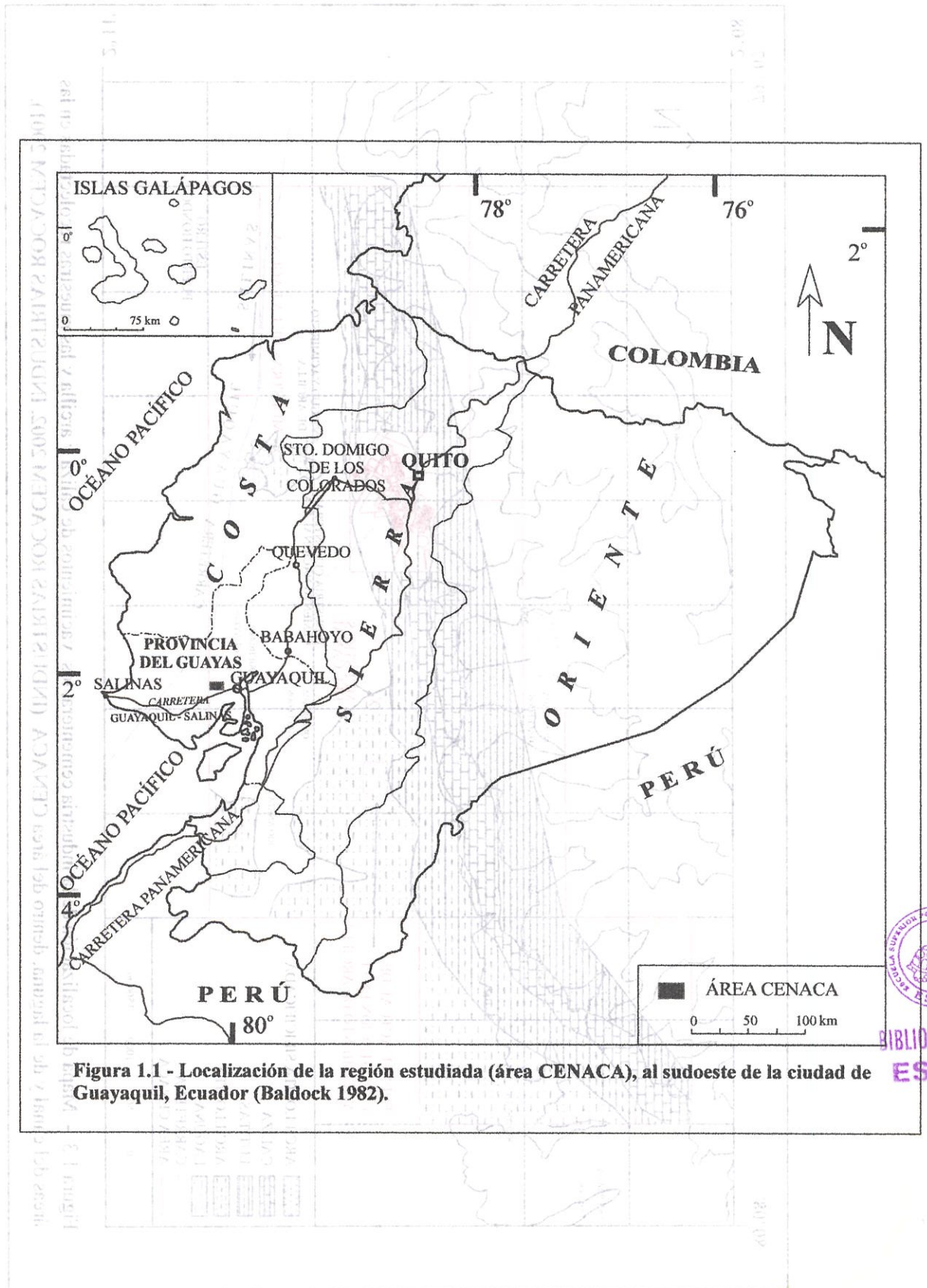


Figura 1.1 - Localización de la región estudiada (área CENACA), al sudoeste de la ciudad de Guayaquil, Ecuador (Baldock 1982).

BIBLIOTECA FIC
ESPOL

1.3 – OBJETIVO

Cerca a Guayaquil pueden ser encontrados algunos depósitos de arcilla, los cuales actualmente, son utilizados en la industria de cerámicas (Muff & Kapteinat 1988) y en menor cantidad, en la de cemento (CODIGEM 1997). El principal objetivo de este trabajo fue el de obtener las principales características mineralógicas que permitan reconocer el tipo de arcilla del área CENACA (Figura 1.3), para luego, mejorar sus características tecnológicas y así ampliar el campo de aplicación de esta arcilla ecuatoriana. Para alcanzar este objetivo, se utilizaron varias metodologías de laboratorio. Después de esta caracterización fue posible sugerir una mejor utilización de este bien mineral, en aplicaciones tecnológicamente más avanzadas como en la purificación de aceites en general. En la Figura 1.4 se tiene una vista parcial del yacimiento de arcilla.



Figura 1.4 – Fotografía con una vista parcial del yacimiento de arcilla, mostrando el principal frente de explotación, en enero del 2002.

1.4 – METODOLOGÍA UTILIZADA

En los trabajos de campo, inicialmente se elaboró un mapa topográfico del yacimiento (Figura 1.5), juntamente con los técnicos de la empresa, en el que fueron localizados los 28 puntos muestreados. Otros 04 puntos de muestreo están situados fuera de la carta topográfica obtenida, siendo 02 en la pared de un canal de desagüe del yacimiento de caliza y otros 02, en una pared inclinada próxima a una laguna, antigua explotación de arcilla (Figura 1.3). Todas las muestras de arcilla obtenidas fueron homogeneizadas y cuarteadas y posteriormente, realizados todos los análisis mineralógicos y químicos.



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

El mapa topográfico del área fue obtenido por la CEMENTO NACIONAL S. A., utilizando una estación total marca LEICA. En el mapa de detalle a escala 1:500 fueron localizados los 28 puntos muestrados a lo largo de un perfil vertical.

Como se trata de un yacimiento de arcilla sedimentar (*in situ*) y homogéneo, diferente de las arcillas supergénicas tropicales, no fue necesario hacer un muestreo posicionado a lo largo de un perfil vertical. Se trata de un yacimiento de arcilla oriunda de la alteración de cenizas volcánicas andinas, sedimentadas en fondo marino, en que las condiciones climáticas prácticamente no interfieren en su quimismo (Weaver 1958).

Los mapas geológicos utilizados fueron obtenidos de los archivos del Departamento de Materiales de la empresa CEMENTO NACIONAL S.A. Adicionalmente, fueron utilizados los mapas geológico, geomorfológico y de suelos, cedidos por la Alcaldía de Guayaquil, todos a escala 1:75.000.

A continuación se presentan las metodologías de muestreo, de preparación de muestras y de los análisis realizados, además de los equipos analíticos utilizados en los análisis de laboratorio.

1.4.1 – Muestreo y Preparación de Muestras

Como ya fue informado, fueron recolectadas 32 muestras, 28 de las cuales están localizadas en el depósito atualmente explotado, 02 en un canal cercano al depósito y 02 cercanas a una laguna, en la entrada principal de la empresa que es el antiguo yacimiento de arcilla (Figura 1.3). Las 28 muestras del yacimiento actual están distribuidas en 06 perfiles separados por aproximadamente 50 m (Figura 1.5). La distribución de estas muestras con su respectiva denominación, es presentada a continuación:

Perfil 01: AP0101, AP0102, AP0103, AP0104, AP0105, AP0106, AP0107.

Perfil 02: AP0201, AP0202, AP0203, AP0204, AP0205, AP0206.

Perfil 03: AP0301, AP0302, AP0303, AP0304, AP0305, AP0306.

Perfil 04: AP0401, AP0402, AP0403, AP0404, AP0405.

Perfil 05: AP0501, AP0502.

Perfil 06: AP0601, AP0602.

Las muestras recolectadas en el canal de desagüe del yacimiento de caliza, constituyen el Perfil 07 y



**BIBLIOTECA FIC
ESPOL**

mezclados en una solución de agua destilada e hidróxido de sodio (como dispersante) y después tamizados en húmulo en un tamiz de malla 230mesh. El retenido será la fracción arena y el pasante las fracciones limo y arcilla. Para cuantificar las fracciones limo y arcilla, el pasante es colocado en una probeta de 1.000 ml, completado este volumen con agua destilada y agitado. Después de la relación tiempo vs. temperatura, definida por la Ley de Stokes, se separa un volumen de 50 ml; el valor total de la fracción arcilla es igual al peso de esta muestra secada y multiplicado por 20. La cantidad de limo es obtenida por la diferencia de 100 % menos la suma de los porcentajes de las otras fracciones granulométricas (EMBRAPA 1997).

Después de estos análisis, se realizó la preparación de las alícuotas necesarias de la fracción arcilla para los demás análisis. El procedimiento utilizado es el mismo de los análisis granulométricos, pero con mayor cantidad de muestra. La relación temperatura vs. tiempo, también determinada por la Ley de Stokes, es mostrada en la tabla incluida en el trabajo de Mato *et. al.* (1982).

Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de rayos X, fueron realizados en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del DEGEO, utilizando un difractómetro de marca RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAX con goniómetro horizontal, tubo de Cu, velocidad de 1.2° por segundos con barrido de 2 a 70° para la fracción total y velocidad de 0.6° por segundos con barrido de 2 a 35° para la fracción arcilla.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en las fracciones total y arcilla de las muestras recolectadas en el área CENACA. En la fracción total, se analizaron las láminas confeccionadas por el método del polvo, de las 32 muestras naturales. Después de la identificación preliminar de la mineralogía del área, se seleccionaron las 13 muestras de los Perfiles 01 y 03, para los análisis en la fracción arcilla.

En la fracción arcilla, las 13 muestras fueron analizadas después de saturadas con soluciones de $MgCl_2$ y KCl , según la metodología propuesta por Walker (1958, *in* Brown 1961), en donde se identificó el grupo del principal mineral de arcilla contenido, además del resto de minerales presentes. Se seleccionaron las 05 muestras más representativas del yacimiento y fueron obtenidos sus difractogramas de rayos X después de saturadas con $LiCl$, según la metodología propuesta por Green-Kelly (1953). Estos difractogramas permitieron identificar el principal mineral de arcilla contenido en el yacimiento. Finalmente, las 05 muestras fueron activadas con H_2SO_4 y HCl y obtenidos sus difractogramas de rayos X.

La metodología de saturación con $MgCl_2$, es realizada mezclando 1,0 g de arcilla y 10 ml de $MgCl_2$ a 0,5 mol/l de concentración. A continuación, esta mezcla es centrifugada a 2.000 rpm por 15 minutos, en que es descartado el sobrenadante. La centrifugación es realizada por dos veces más y en cada una de

cuantificada su composición química en un aparato de fluorescencia de rayos X de marca SIEMENS, modelo SRS-3000, en Ecuador y PHILLIPS modelo MAGI X, en Brasil.

Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico fue cuantificada en la fracción arcilla, en el Laboratorio de Suelos de la UFV, en Viçosa (MG). Estos análisis fueron realizadas de acuerdo con los procedimientos de la EMBRAPA (1997), utilizando tres métodos para el cálculo de los valores en meq/100g, de los cationes intercambiables contenidos en las 05 muestras naturales y activadas. Los métodos utilizados fueron los del KCl, del HCl y del acetato de calcio a pH 7,0.

En el método del KCl, se pesan 3,75 g de muestra y se mezclan con 75 ml de solución de KCl a 1 mol/l de concentración. Esta mezcla es agitada con movimientos circulares. Se repite esta etapa por varias veces al día. Después de la última agitación, se deja en reposo durante una noche. Son separadas dos alícuotas de 50 ml del sobrenadante de la solución, en las que se determina el aluminio extraíble, además de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ intercambiables.

El método del HCl se inicia pesando 5 g de muestra que son mezclados con 50 ml de solución de HCl a 0,05 mol/l de concentración. Esta mezcla es agitada con movimientos circulares. Se repite esta etapa por varias veces al día. Después de la última agitación, se deja en reposo durante una noche. Se filtra y en este filtrado, se determinan sodio y potasio en un fotómetro de chama, directamente o en porciones diluidas de acuerdo a los tenores de Na^+ y K^+ existentes en la muestra.

Finalmente, en el método del acetato de calcio a pH 7,0, en un recipiente de erlenmeyer se pesan 5 g de muestra y se agregan 75 ml de solución de acetato de calcio a pH 7,0. Se cierra el frasco con un tapón de caucho y se agita con movimientos circulares. Se repite esta etapa del proceso por varias veces al día. Después de la última agitación, se deja en reposo durante una noche. Se debe utilizar el sobrenadante de la solución para determinar la acidez extraíble (H^+ y Al^{+++}).

Densidad

Los análisis de densidad fueron realizados en el Laboratorio de Metalurgia del DEMET, en un Multiplicnómetro de marca QUANTACHROME. El gas utilizado fue helio. Se analizaron 05 muestras en la fracción arcilla natural y activada. Los resultados obtenidos fueron necesarios para la obtención de los valores de superficie específica.



BIBLIOTECA FIC
ESPOL

CAPÍTULO 2

GEOLOGÍA – UNA REVISIÓN

La República del Ecuador se localiza al oeste de América del Sur, es bañada por el Océano Pacífico y se sitúa entre Colombia y Perú. Geográficamente, predomina la Cordillera de los Andes que divide la parte continental en tres regiones naturales denominadas Costa, Sierra y Oriente (Figura 2.1), cada una de ellas representa ambientes geomorfológicos y geológicos muy diferentes (Almeida 1980, Baldock 1982). Fuera del continente, sobre la línea ecuatorial, aproximadamente a 1.000 km frente a la Costa, se localiza la cuarta región natural ecuatoriana formada por el archipiélago de Galápagos, que comprende 14 islas y algunos islotes, todos constituidos principalmente por rocas volcánicas (Baldock 1982).

El Oriente se localiza en la parte este del Ecuador, siendo constituido principalmente por rocas sedimentarias y metamórficas. La zona de la Cordillera de los Andes, denominada Sierra, es formada por rocas volcánicas y metamórficas, además de algunos valles interandinos sedimentarios. En esta región, las montañas que constituyen la cordillera pueden alcanzar hasta 6.310 m de altura (volcán Chimborazo). La región litoral, denominada Costa, se extiende desde el Pacífico hasta la parte baja de la Cordillera de los Andes y su relieve alcanza una altura máxima de 600 m (Baldock 1982).

Al igual que toda la costa oeste sudamericana, la Costa sufre una subducción activa de una placa oceánica bajo la litósfera continental (Lonsdale 1978, Dorfman 1976). Esta región de edad a partir del Cretáceo, es formada predominantemente por areniscas, lutitas, siltitos, arcillolitas, calizas y rocas volcánicas, además de sedimentos arenosos y material conglomerático reciente (Baldock 1982).

Dentro del contexto de la Costa, específicamente en la región de la Península de Santa Elena, están ubicadas las arcillas del Grupo Ancón y que son actualmente utilizadas por la mayor industria cementera del Ecuador (Figura 2.1).

2.1 – GEOLOGÍA REGIONAL

En este trabajo serán presentadas las características geológicas y estructurales de la región sudoeste del Ecuador, principalmente en la denominada Península de Santa Elena (Figura 2.2). La Península de Santa Elena está localizada en la parte oeste de la Provincia de Guayas, aproximadamente a 80° 40' de

longitud y cubre un área de cerca de 120.000 km². Está situada entre la Cordillera Chongón-Colonche, la Cuenca Guayas y el océano Pacífico (Anglo-Ecuadorian Oilfields 1970).

Dos eventos tectónicos importantes son identificados en la Costa, uno relacionado con la tectónica de fallamientos sucesivos, que originó un sistema de *horsts* y *grabens* y otro, relacionado al desplazamiento de grandes masas preexistentes, originando cuerpos alóctonos depositados en la Península de Santa Elena (Del Arco & Dugas 1985).

Durante la evolución geológica de la Península de Santa Elena, sucedió una fase de compresión y otra de acreción. La fase de compresión se inició con el desplazamiento del piso oceánico en el Cretáceo medio. A partir del Cretáceo superior, en las partes deprimidas de la dorsal oceánica y lejos de las zonas continentales, se acumularon sedimentos pelágicos silicificados y turbidíticos profundos, dando origen a la Formación Cayo. A esta fase de compresión, se atribuye el metamorfismo de la corteza oceánica que formó los metaesquistos aflorantes en algunos *horsts* en la Bacia Guayas (Del Arco & Dugas 1985).

En el final del Cretáceo, ocurrió una fase de acreción de la corteza oceánica sobre las paleoestructuras de los Andes, además de la formación de una fosa profunda al sur de la Cordillera Chongón-Colonche. Esta depresión fue cubierta por el Grupo Azúcar, iniciando con un *flysch* turbidítico de edad Paleocénica seguido de la sedimentación de areniscas y conglomerados del Eoceno inferior. También al final del Cretáceo tuvo inicio el levantamiento de la Cordillera Chongón-Colonche (Del Arco & Dugas 1985).

Durante el Eoceno medio, un *flysch* turbidítico calcáreo (Formación San Eduardo, no representado en la Figura 2.2) proveniente de la Cordillera de los Andes, se depositó en el borde sur de la Cordillera Chongón-Colonche y del *Horst* Azúcar-Playas. En el final del Eoceno medio, un evento tectónico importante desplazó el talud oceánico de orientación original SE-NW hasta tomar la dirección SW, lo que formó la Cuenca Ancón. Como consecuencia de este desplazamiento, en el Eoceno superior hubieron deslizamientos de grandes bloques de las formaciones Piñón, Cayo y principalmente del Grupo Azúcar, que fueron transportados en una matriz de turbiditos distales hasta ser depositados en la Cuenca Ancón. Posteriormente, fueron depositadas finas capas de grauwacas, areniscas y lutitas en el tope del Grupo Ancón (Del Arco *et. al.* 1983, Baldock 1982).

Durante el Oligoceno superior, se intensificó el levantamiento de la Cordillera Chongón-Colonche, dando origen a las Cuencas Manabí y Guayas y al Golfo de Guayaquil. Debido a una fuerte subsidencia de la Cuenca Ancón, a continuación del levantamiento de la Cordillera Chongón-Colonche y al inicio del levantamiento del *Horst* Azúcar-Playas, se produjo la división de esa cuenca en dos menores, las actuales

chert, arcillolitas tobáceas, areniscas, y vetas de cuarzo son los principales litotipos (Del Arco & Dugas 1985, Del Arco *et. al.* 1983).

El Grupo Azúcar, del Paleoceno, con espesor máximo de hasta 2.000 m, aflora en los *Horsts* Azúcar-Playas y Chongón (Bristow & Feininger 1977). Según Marchant (1961, *in* Bristow & Feininger 1977), este grupo puede ser dividido en las Formaciones Saya, Engabao, Estancia y Chanduy. Estas denominaciones se deben a las variaciones de facies responsables por la formación de lutitas, areniscas y conglomerados (Del Arco & Dugas 1985).

El Grupo Ancón, del Eoceno superior y superior, aflora principalmente en la Cuenca Ancón, en el sur de la Depresión Chongón-Colonche y en algunas partes de la Cordillera Chongón-Colonche. Garner (1956, *in* Del Arco *et. al.* 1983), propuso la división de este grupo en las Formaciones Socorro y Seca. La Formación Socorro está subdividida en los Miembros Clay Pebble Bed y Socorro, mientras que la Seca en los Miembros Lutita Seca y Arenisca Punta Ancón. Todos estos miembros pueden ser encontrados en la Cuenca Ancón, mientras que en la Cordillera de Chongón-Colonche no aparecen los Miembros Clay Pebble Bed, Punta Ancón y Lutita Seca (Del Arco & Dugas 1985).

El Miembro Clay Pebble Bed, de edad Eoceno medio a superior (Bristow & Feininger 1977), constituye la parte basal de la Formación Socorro. Está formado por una mezcla de arcillolita, conglomerado, niveles de *chert*, cuarcita, caliza, areniscas turbidíticas y fragmentos de todas las formaciones preexistentes. Este miembro puede ser considerado una brecha sedimentaria compuesta por fragmentos de rocas de todas las formaciones preexistentes, lo que sugiere un depósito originado por movimientos tectónicos en la Cuenca Ancón. El Miembro Socorro, de edad del Eoceno medio a superior, está constituido por arcillolita, con intercalaciones de finas capas de areniscas y lutitas. El Miembro Lutita Seca del Eoceno superior está formado por areniscas y lutitas. El Miembro Arenisca Punta Ancón, también del Eoceno superior, está constituido por areniscas grauwaquicas con intercalaciones de capas arcillosas, lentes de caliza, lutitas y conglomerados ligníticos (Dugas 1986, Del Arco *et. al.* 1983).

La Formación Tosagua, de edad Oligoceno superior a Mioceno medio, aflora principalmente en la Cuenca Progreso y en la Depresión Chongón-Colonche. Está formada por los Miembros Zapotal y Dos Bocas. En el Miembro Zapotal, en la parte basal con espesor de 1.200 m, se tienen capas de conglomerado, areniscas y lutitas. En el Miembro Dos Bocas, con espesor máximo de 2.400 m, hay principalmente lutitas con concreciones calcáreas, intercalaciones de lignito y finas vetas de yeso, además de capas de areniscas (Del Arco *et. al.* 1983). Este yeso, actualmente es explotado para varias aplicaciones artesanales (CLIRSEN 1998; CODIGEM 1997), además del uso en la industria cementera (HOLDERBANK 1974).



Figura 2.3 – Vista del horno vertical de la fábrica de cemento y del yacimiento de caliza



Figura 2.6 – Vista del yacimiento de arcilla de la empresa *CEMENTO NACIONAL S.A.*

PERIODO	SERIE	UNIDAD	ESPESOR (m)	SIMBOLOGÍA	DESCRIPCIÓN LITOLÓGICA
CUATERNA - RIO	HOLOCENO		50		Depósitos aluvionares y coluvionares poco consolidados.
PALEOCENO	EOCENO SUPERIOR	GRUPO ANCÓN	700		Material arcilloso de color verde amarillento, en finas capas con intercalación de arenito, siltito e cantos de cuarzo y feldespatos.
		MIEMBRO LAS MASAS	100		Siltito con material arcilloso y calcáreo de color azul verdoso, con lutitas tobáceas.
	EOCENO MÉDIO	MIEMBRO SAN EDUARDO	200		Calcarenitas y calcilutitas de color gris oscuro a beige, textura cristalina fina a media, material tobáceo y fósiles.
		MIEMBRO GUAYAQUIL	600		Arcillolita silicificadas, arcillolita tobácea, chert nodular y bandeado, vetas de cuarzo, calcedonia y nódulos de pirita.



BIBLIOTECA FICT ESPOL

Figura 2.5 - Columna estratigráfica de las litologías descritas en el área CENACA (INDUSTRIAS ROCACEM 2001, Del Arco 1987, Del Arco et.al. 1983).

en la base de la formación y por lutitas tobáceas en la parte superior (Dugas 1986, Del Arco *et. al.* 1983, Del Arco & Dugas 1985). En esta formación con espesor de hasta 100 m, los niveles arcillosos son más compactos y mezclados con siltito (Del Arco *et. al.* 1983), lo que imposibilita su utilización en la industria cementera, pero tiene aplicación industrial como cascajo para la construcción civil (CLIRSEN 1998, CODIGEM 1997). En las Figuras 2.7 y 2.8, obtenidas en el canal de desagüe del yacimiento de caliza, puede ser visto el contacto entre el Miembro Las Masas y el Grupo Ancón.

2.2.3 – Grupo Ancón

En la Figura 2.3, las arcillolitas del Grupo Ancón afloran al sur, oeste y sudoeste de la fábrica de cemento. En el afloramiento al sur de la fábrica, las arcillas ya fueron explotadas y hoy es un reservatorio de agua para varios usos en la empresa. En los cuerpos arcillosos situados al sudoeste, solamente una pequeña área pertenece al área de explotación de la industria cementera. Actualmente, esta arcilla, es apenas utilizada como un constituyente para la fabricación del cemento (Figura 2.4).



Figura 2.7 – El contacto entre el Miembro Las Masas y el Grupo Ancón puede ser visulizado en el canal de desagüe de agua del yacimiento de caliza.

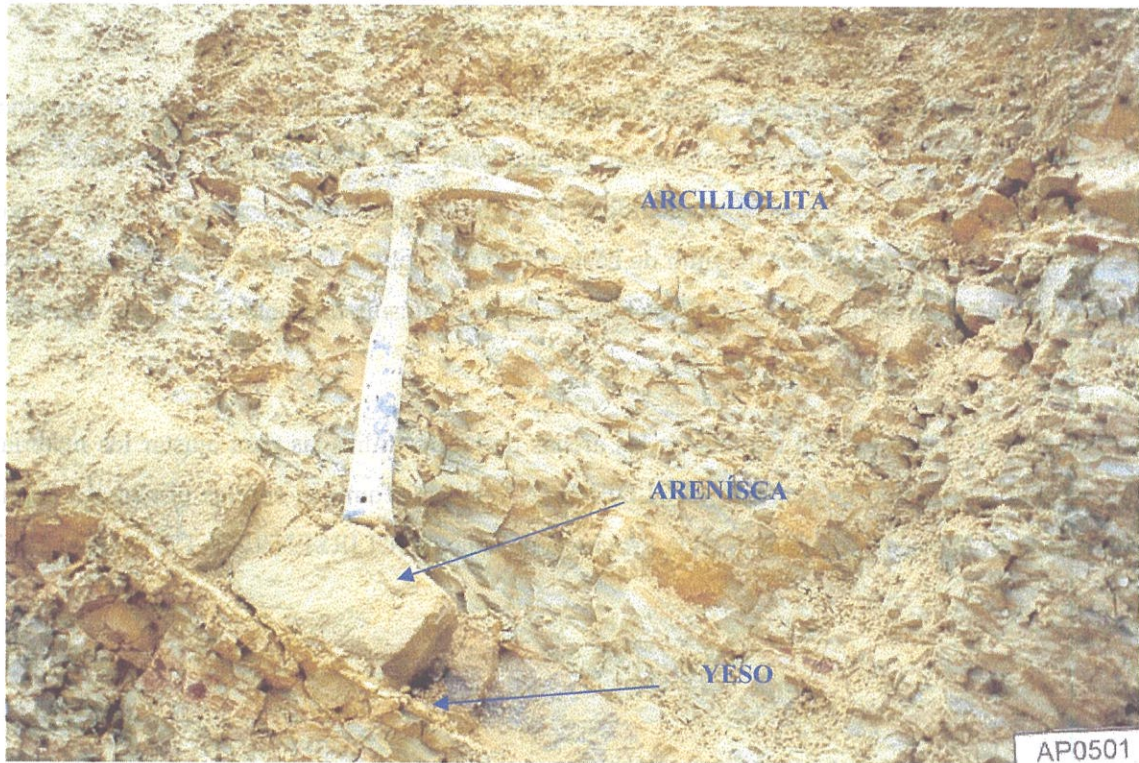


Figura 2.9 – Detalle del afloramiento donde fue retirada la muestra AP0501. Puede ser observada la inclinación de la estratificación de arcillolita además de capas finas de yeso y areniscas de grano fino.



Figura 2.10 – Un detalle de las capas de arcillolita poco compactadas del Grupo Ancón y que son utilizadas por la industria cementera.

CAPÍTULO 3

ASPECTOS GENERALES SOBRE ARCILLAS Y MONTMORILLONITA

El concepto de arcilla es muy discutido, dependiendo principalmente de quien la define. La definición de un mineralogista, pedólogo, ceramista o agrónomo es bastante diferente. De una manera general, arcilla es un material constituido principalmente por minerales arcillosos, pudiendo contener minerales no arcillosos, materia orgánica y otras impurezas. Físicamente, la arcilla presenta características tales como: posee contenido elevado de partículas de tamaño inferior a $2 \mu\text{m}$; cuando pulverizada y mezclada con agua en cantidades adecuadas se torna plástica; después de secada se torna consistente y rígida y después de quemada a temperatura superior a 1.000°C adquiere gran dureza (Gomes 1986).

Los minerales de arcilla o minerales arcillosos son generalmente cristalinos, formados por silicatos hidratados que pueden contener cationes de Al, Mg, Fe, Ca, K y otros. Estructuralmente se presentan en capas, hojas y raramente, en cadenas o cintas (Gomes 1986).

Según la AIPEA (*Asociation International por l'etude des Argiles*), los minerales arcillosos cristalinos pueden ser subdivididos en dos clases generales: en silicatos cristalinos, con estructura en capas o laminar y en silicatos cristalinos, con estructura fibrosa. Los minerales arcillosos portadores de estructura en capas pueden ser divididos en difórmicos, con capas 1:1 y en trifórmicos con capas 2:1, dependiendo del número de capas tetraédricas y octaédricas en su estructura cristalina. (Santos 1989).

La mayor parte de los minerales arcillosos tienen estructura en capas y pueden ser subdivididos en función de las propiedades estructurales relacionadas a cuatro criterios fundamentales, tales como, tipo de combinación de las hojas tetraédricas y octaédricas (tipo de capa 1:1 o 2:2), al grado de sustitución en la hoja octaédrica, en la carga de la capa y en el tipo de material interfoliar. Criterios secundarios como politipos (tipo de empaquetamiento de las capas), composición química y naturaleza del empaquetamiento para los minerales interstratificados también son usados para clasificarlos (Eslinger & Pevear 1988).

La distancia interplanar basal es de aproximadamente 7 Å en los minerales arcillosos 1:1, de 10 Å en los 2:1 de forma anhidrida y de 14 Å en los de forma hidratada. El grado de sustitución en la hoja octaédrica permite dividir los minerales arcillosos en dioctaédricos, cuando dos de las tres posiciones en la hoja octaédrica son ocupadas por cationes y, en trioctaédricos, cuando tres de las tres posiciones en la capa octaédrica son ocupadas por cationes (Santos 1989).

Tabla 3.1 – Clasificación resumida de los minerales arcillosos, basada en el tipo de capa y carga (Brindley & Brown 1980).

Tipo de capa	Grupo (x = carga por fórmula unitaria)	Subgrupo	Ejemplos de algunas especies
1:1	Serpentina-Caolinita (x ~ 0)	Serpentina	Crisotila, antigorita, lizardita, amesita
		Caolinita	Caolinita, diquita, nacrita
	Talco-Pirofilita (x ~ 0)	Talco	Talco, willemseita
		Pirofilita	Pirofilita
2:1	Esmeclita (x ~ 0,2 - 0,6)	Saponita	Saponita, hectorita, sauconita.
		Montmorillonita	Montmorillonita, beidellita, nontronita
	Vermiculita (x ~ 0,6 - 0,9)	Trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
		Diocctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
	Mica (x ~ 1,0)	Triocctaédrica	Flogopita, biotita, lepidolita
		Diocctaédrica	Moscovita, illita, glauconita, paragonita
	Mica quebradiza (x ~ 2,0)	Triocctaédrica	Clintonita, anandita
		Diocctaédricas	Margarita
	Clorita (x ~ variable)	Triocctaédrica	Clinocloro, chamosita, nimita
		Diocctaédrica	Donbasita
Di, Triocctaédrica		Cookeita, sudoita	
Sepiolita – Paligorsquita (x ~ variable)	Sepiolita	Sepiolita, loghlinita	
	Paligorsquita	Paligorsquita	

Todos los minerales arcillosos que presentan estructura en capas, frecuentemente ocurren en la naturaleza en forma de unidades compuestas, donde capas con espesor variable de una especie están interestratificadas con capas de espesor variable de otra especie. También pueden estar apiladas ordenada o desordenadamente en unidades alterntes, constituyendo los minerales arcillosos interestratificados (Santos 1989). La mayor parte de los interestratificados están formados por capas del tipo 2:1, diferenciándose en su carga por fórmula unitaria y en el tipo de cátion interfoliar (Eslinger & Pevear 1988).

En estos minerales arcillosos interestratificados, el apilamiento de las capas puede ser ordenado, desordenado y parcialmente ordenado (Figura 3.3). En el ordenado, el apilamiento sigue un esquema de periodicidad; en el desordenado, no existe un modelo regular de apilamiento; mientras que en el parcialmente ordenado, se presenta unas veces ordenado, otras desordenado. En el tipo más común de apilamiento, hay una alternancia regular de capas, produciendo secuencias como ABABAB.... Algunos minerales arcillosos de la categoría ordenada, poseen nombre definido, mientras que los desordenados tienen el nombre de la especie más abundante seguido de la menos abundante. En el primer caso puede ser citada la rectorita, formada por la mica dioctaédrica y esmeclita; la tosudita, por clorita dioctaédrica y

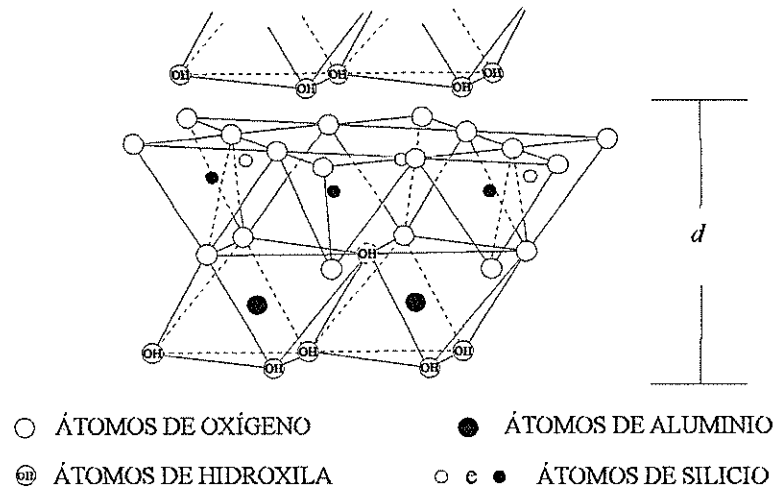


Figura 3.4 - Estructura cristalina de la caolinita, mostrando un apilamiento regular de capas 1:1 (Grim 1962).

La estructura cristalina de la caolinita, se presenta apenas en la forma dioctaédrica, debido a que dos tercios de las posiciones octaédricas son ocupadas por iones de aluminio. Existe la superposición de capas con planos adyacentes conteniendo oxígeno e hidroxilos, formando las llamadas ligaciones de hidrógeno OH-O. La energía de esta ligación es variable entre las especies, pero en todas ellas, las OH son eliminadas entre 500 y 700°C. La fórmula química de la caolinita es $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y su composición química promedio es de 46,54 % de SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 y 13,96% de H_2O (Grim 1962).

Los minerales arcillosos del grupo de las micas pueden ser encontrados en ambientes ígneos, metamórficos sedimentares y supergénicos. En los dos primeros, aparecen micas bien cristalizadas como la moscovita, biotita y flogopita, mientras que en los últimos es más común la illita y los minerales arcillosos interestratificados, en que la illita es uno de los principales constituyentes (Santos 1989).

Las micas pueden ser dioctaédricas como la moscovita, la illita y la glauconita y, trioctaédricas, como la biotita, flogopita y lepidolita. Las capas estructurales de estas micas están rigidamente ligadas impidiendo que puedan expandirse, siendo la distancia interplanar basal fija y de aproximadamente 10 Å. Esta distancia interplanar d no cambia aunque sea saturada y quemada a 350°C (Eslinger & Pevear 1988).

En cuanto a la illita, su estructura cristalina es similar a las demás micas, está formada por capas con estructura 2:1, en que existen dos hojas tetraédricas y una octaédrica central (Figura 3.5). Pueden haber substituciones isomórficas de aluminio por silicio en las posiciones tetraédricas, produciendo una inestabilidad eléctrica en su estructura cristalina, cuya carga entre $x=0,7$ y $0,9$ es compensada por la entrada de un cátion neutralizante (potasio). Este cátion se localiza en la posición interfoliar,

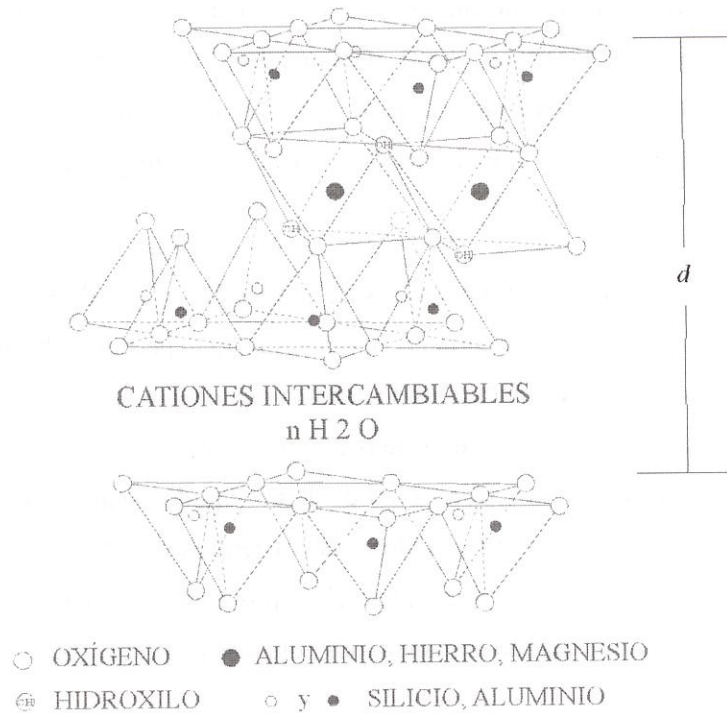


Figura 3.6 - Estructura cristalina de las esmectitas (Grim 1962)

En las posiciones tetraédricas puede haber sustituciones isomórficas de aluminio por silicio y en las octaédricas de magnesio, hierro, litio, níquel y otros cationes por aluminio, produciéndose cargas negativas que son balanceadas por cationes como sodio, calcio, potasio y magnesio, localizados entre las capas (espacio interfoliar). Estos cationes interfoliares se presentan como iones monovalentes y bivalentes hidratados, que pueden ser intercambiados. Las moléculas de agua también están localizadas en el espacio interfoliar, asociadas a esos cationes. Los cationes y las moléculas de agua de las interfolias permiten la expansión de los minerales arcillosos esmectíticos (Brindley & Brown 1980).

Cuando las tres posiciones octaédricas son ocupadas, se tienen las formas trioctaédricas, representadas por la saponita, sauconita y hectorita; cuando dos de las tres posiciones octaédricas son ocupadas, se tienen las formas dioctaédricas, siendo los minerales más comunes la montmorillonita, beidellita y nontronita (Grim 1962).

El grupo de las esmectitas tiene los minerales arcillosos formando láminas de tamaño muy pequeño. Poseen las menores cargas estructurales entre todos los minerales arcillosos ($x=0,2$ a $0,6$), característica que influye directamente en la facilidad con que los cationes de las interfolias pueden ser intercambiados. Estos cationes, pueden presentarse asociados a una o más capas de moléculas de agua, lo

En esta fórmula general, los iones intercambiables, representados por M^+ (principalmente Na, K y Li) son los cationes interfoliareos y, los iones R^{2+} (Mg, Fe, Ni y Zn) y R^{3+} (Al y Fe) se localizan en las hojas octaédricas. Cationes de Li^+ también pueden entrar en las posiciones octaédricas de las esmectitas (Brindley & Brown 1980).

El subgrupo dioctaédrico de la montmorillonita, incluye una serie cuyos miembros finales son las especies montmorillonita, beidellita y nontronita. La especie montmorillonita es el miembro tetrasilícico cuya carga es debida a la sustitución en la hoja octaédrica (Eberl 1978). La especie beidellita es un miembro trisilícico cuya carga es debida a la sustitución en la hoja tetraédrica (Eberl 1978). La nontronita es una variación de la beidellita, rica en hierro. En este caso, es necesario conocer la localización de la carga para identificar la especie mineralógica entre las esmectitas (Brindley & Brown 1980).

3.1 - LA MONTMORILLONITA

El nombre montmorillonita proviene de la ciudad francesa Montmorillon, el local típico de su descripción. Como ya fue mencionado, pertenece al grupo de las esmectitas, una terminología que evidencia la estructura esmectítica o laminar del mineral arcilloso (Gomes 1986). Su estructura cristalina 2:1 es similar a las demás especies esmectíticas (Figura 3.6), siempre presenta la forma dioctaédrica y sustituciones isomórficas de Mg por Al ocurren en la hoja octaédrica, de la cual deriva su carga (Brindley & Brown 1980). En general, la montmorillonita presenta una composición química media de 66,7 % de SiO_2 ; 26,3 % de Al_2O_3 y 5,0 % de H_2O (Grim 1962), con una razón SiO_2/Al_2O_3 variando entre 2 y 9 (Gomes 1986).

Al igual que las demás especies esmectíticas, la principal característica de la montmorillonita es la de expandir cuando es humedecida. Bradley *et. al.* (1937, in Brindley & Brown 1980) demostraron que la montmorillonita puede absorber desde una hasta cuatro capas de agua monomoleculares, produciendo la expansión de la estructura cristalina al largo del eje *c*. En consecuencia, su distancia interplanar basal *d* es variable, pudiendo ser de 9,6 Å cuando ninguna molécula polar está en ese espacio, hasta su completa separación si *d* es superior a 40 Å. Algunas montmorillonitas sódicas cuando son humedecidas, pueden alcanzar *d* superior a 40 Å.

La identificación de la montmorillonita es posible utilizando difracción de rayos X de la arcilla natural, glicolada y quemada. En la muestra natural, la naturaleza de los cationes intercambiables presentes en las interfolias, está asociada a la cantidad de agua absorbida y consecuentemente, a la

de los grupos de hidroxilos de las capas octaédricas es eliminada en dos etapas, la primera, a una temperatura entre 500 y 700°C y la segunda cercana a 850°C. En esta segunda etapa, la montmorillonita es completamente destruída, pudiendo iniciarse una recristalización en un mineral diferente (Brown 1961).

La montmorillonita generalmente tiende a ocurrir en forma de hojuelas equidimensionales y extremadamente finas. En ciertos casos se presentan en forma de agujas alargadas, posiblemente debido a las sustituciones en la estructura cristalina o al hecho de que el tamaño de los iones no encaja fácilmente en las posiciones octaédricas, causando un desplazamiento estructural (Grim 1962). Es relativamente fácil de dispersar en agua debido al pequeño tamaño de sus partículas. Cuando el sodio es el catión intercambiable, sus partículas pueden ser separadas en tamaños tan pequeños como el espesor de su célula unitaria (Grim 1962). Al igual que todas las demás esmectitas, posee la mayor superficie específica total entre todos los demás minerales arcillosos, alcanzando hasta 800 m²/g. En la vermiculita es de 750 m²/g; en la illita de 30 m²/g y en la caolinita de 15 m²/g. En la Tabla 3.2 pueden ser observados los valores de superficie específica interna, externa y total de los minerales arcillosos (Eslinger & Pevear 1988).

Tabla 3.3 – Valores de superficie específica interna, externa y total, de algunos minerales arcillosos (Van Olphen 1979)

Mineral arcilloso	Superficie específica (m ² /g)		
	Interna	Externa	Total
Esmectita	750	50	800
Vermiculita	750	< 1	750
Clorita	0	15	15
Caolinita	0	15	15
Illita	5	25	30

Comercialmente, el nombre bentonita es utilizado para una roca constituida predominantemente por montmorillonita, pudiendo contener también otros minerales arcillosos como caolinita, capas de interestratificados y en menor proporción, minerales no arcillosos como cuarzo, zeolitas, además de materia orgánica (Clem & Doehler 1963).

3.2 – LA BENTONITA Y SUS APLICACIONES

El término bentonita fue sugerido por primera vez por Knight en 1898 (*in* Grim 1962), para una

espacios interfoliare ocupados por largas cadenas de moléculas orgánicas, tornándola repelente al agua o hidrofóbica. Esta propiedad permite su aplicación entre otras, como carga en la fabricación de grasas y como suspensión tixotrópica en perforación de pozos (Grim 1962).

Entre las grandes aplicaciones de la bentonita, pueden ser citadas en la industria alimenticia como aglomerante de raciones de animales; en la industria cementera, como fuente de sílica, alumina, hierro y álcalis; en la farmacéutica, como carga y aglomerante de remedios y en la de petróleo, para refinación de derivados. También interviene directamente en otros procesos industriales como fundición, peletización, refinación de bebidas y aceites, purificación de agua y actúa como carga en tintas, papel, caucho y muchos otros productos. En la Tabla 3.3, puede ser visto un resumen de sus principales aplicaciones.

Tabla 3.3 – Várias aplicaciones de la bentonita según Kendall (1996); Wriqth (1992); O'Driscoll (1988); Watson (1981); Rollins (1969); Clem &Doehler (1963) y Grim (1962),

Agricultura	Carga en pesticidas.
Bebidas	Catalisador en la refinación de vinos, jugos, cervezas y licores.
Conservación de floresta y agua	Polvo para carga en extintores y aglomerante de aceites en agua.
Construcción civil	Impermeabilizante y sellante de paredes de reservatório de agua y relaves, en la contención de residuos radioactivos, de suelos contaminados, en diques y túneles y como aditivo para concreto donde aumenta la resistencia mecánica y plasticidad.
Fundición	Aglomerante de arenas para moldeado.
Industria alimenticia	En la fabricación de raciones, como fuente de vitaminas, y en la purificación de vinagre y miel.
Industria cerámica	Aumenta la plasticidad, la resistencia mecánica, la fluidez y baja el punto de fusión cuando usada como carga.
Industria cementera	Fuente de elementos como sílica, alumina, hierro y álcalis. En cemento blanco para impermeabilizar.
Industria de papel	En la coloración del papel carbón. Evita la aglomeración de la pulpa y resinas en la fabricación de papel.
Industria farmaceutica	Espesador y aglomerante en produtos cicatrizantes y carga y vehículo para remedios. Bases para cremas, lociones, shampoos y cosméticos.
Industria de petróleo	Como agente tixotrópico de fluidos para perforación rotativa de pozos: lubricante de brocas, suspensiones tixotrópicas cuando bombeadas arrastran los materiales producidos en la perforación. Impermeabilizante de paredes de pozos. Refinación de petróleo y obtención de produtos derivados.
Industria de tinta y barniz	Estabilizador, espesador, antiadherente y fuente de tixotropia para tintas, barnices, ceras y adhesivos.
Industria química	Catalisadores en pesticidas, en la purificación de agua potable y como cama de animales.
Produtos de higiene	Regenerador de fluidos orgánicos para limpieza en seco, carga para pulimiento y jabón.
Míneración	Aglomerante en la peletización de varias menas.

En América Latina, después de Brasil, México y Argentina, aparece Perú con una producción de 21.059 t, Guatemala con 3.800 t y Chile con 1.314 t. En cuanto a precios promedios internacionales, es de US\$ 35,00/t para la bentonita cálcica y de US\$ 42,00/t para la sódica (Virta 2000).

El Ecuador no consta en los datos de producción mundial. Teniendo en cuenta los afloramientos existentes en la *Costa*, la posibilidad de activación de esas arcillas podrá abastecer el mercado interno y hasta tornarlo un exportador.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y TECNOLÓGICA

Las varias metodologías científicas aplicadas en esta tesis de maestría permitieron conocer las principales características mineralógicas y químicas de la arcilla estudiada. Tal conocimiento permitió sugerir su aplicación en su estado natural o después de tratada.

En el trabajo de campo, fueron recolectadas 32 muestras, a lo largo de 08 perfiles verticales en los tres depósitos de arcilla, en el área CENACA. En el primer depósito, donde fue realizada la mayor parte de los estudios de esta tesis de maestría, están distribuidas 28 de estas muestras en 06 perfiles, separados por aproximadamente 50 m entre ellos. El segundo, corresponde a un canal próximo al yacimiento, en donde fueron recolectadas 02 muestras que constituyen el Perfil 07 y el tercero, en un antiguo yacimiento, donde fueron recolectadas 02 muestras que forman el Perfil 08. Las muestras de los Perfiles 07 y 08, fueron recolectadas con el objetivo de realizar una comparación entre los depósitos estudiados.

En esas muestras, fueron realizados varios análisis de laboratorio con el objetivo de caracterizarlas tecnológicamente. Se inició con la obtención de la humedad, siguiendo con difracción de rayos X y análisis químicos de la fracción total. Estos análisis permitieron identificar los minerales arcillosos y los no arcillosos. A partir de esos resultados, se seleccionaron los dos perfiles más representativos del yacimiento, donde fueron realizados los análisis granulométricos y de saturación en la fracción arcilla. Los análisis de saturación permitieron diferenciar el grupo y la especie del mineral arcilloso y saber cual es la especie predominante.

Después de verificar que se trataba de montmorillonita cálcica, cinco muestras más representativas fueron seleccionadas y en su fracción arcilla, se realizaron las demás caracterizaciones. Capacidad de intercambio iónico, difracción de rayos X, análisis químicos, densidad, superficie específica, análisis térmicos, espectroscopía en infrarrojo y microscopía electrónica de barrido fueron las metodologías analíticas utilizadas. Para complementar y definir otras aplicaciones industriales, además de, en el estado natural, esas arcillas fueron activadas con ácido sulfúrico. A continuación, son presentados los resultados obtenidos de las varias metodologías utilizadas en este trabajo.



el 02, de 14,1 % en el 03, de 11,5 % en el 04, de 12,9 % en el 05 y de 8,9 % en el 06 (Tabla 4.1.1). El valor promedio de humedad en todo el yacimiento es de 13 %.

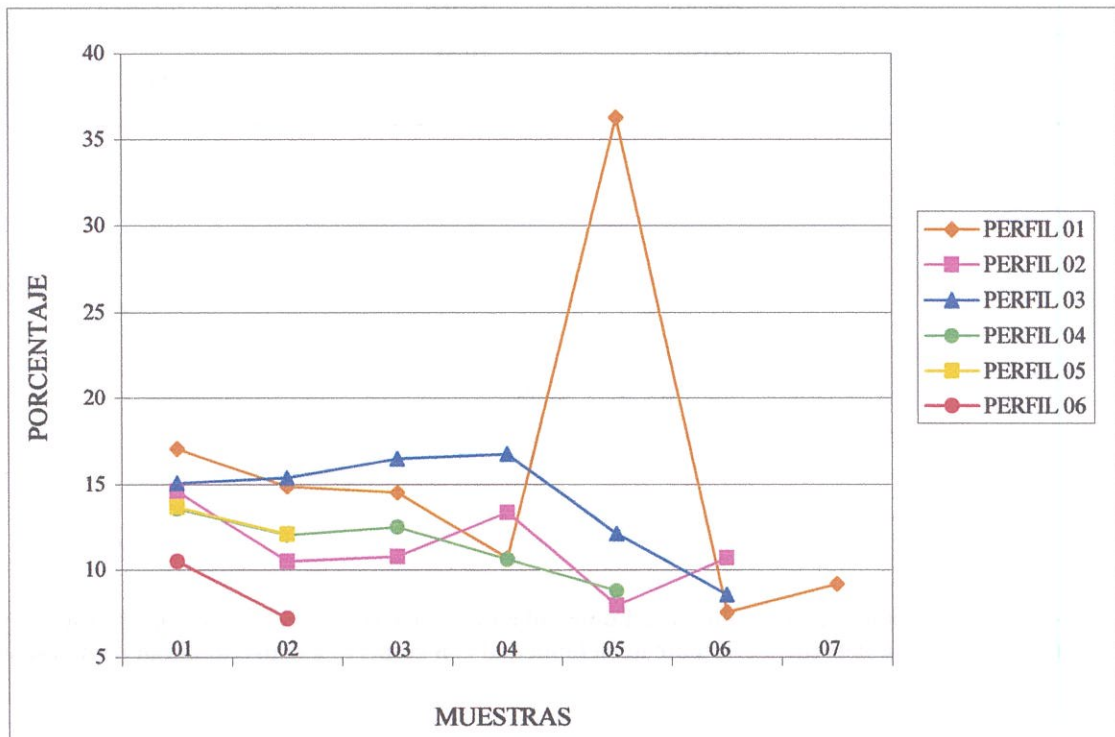


Figura 4.1.1 – Variación del porcentaje de humedad en los 06 perfiles muestreados en el área CENACA.

En la Tabla 4.1.2 y en la Figura 4.1.2, pueden ser vistos, respectivamente, los porcentajes de humedad y su variación a lo largo de los Perfiles 07 (canal) y 08 (cerca de la laguna). En el gráfico de la Figura 4.1.2, puede observarse que, al contrario del yacimiento explotado, la humedad en esos depósitos aumenta directamente con la profundidad de muestreo. Tal hecho es debido a que esos depósitos están en locales más bajos, por lo tanto, más próximos del nivel freático. El valor promedio de la humedad en el Perfil 07 es de 14,8 %, un poco más alto que el de la arcilla del yacimiento, mientras que el valor promedio en el Perfil 08 es de 19,8 %, mayor que en los otros dos, esto es debido a que este depósito está próximo a la laguna.

Es importante resaltar que las muestras fueron recolectadas entre los meses de febrero y marzo, que corresponden a la estación lluviosa (inverno) en el Ecuador. Tal hecho puede haber influenciado directamente en los porcentajes de humedad obtenidos en las muestras.

Tabla 4.2.1 – Resultados de los análisis granulométricos y el promedio de cada fracción, en las 07 muestras recolectadas en el Perfil 01.

% MUESTRA	ARENA	LIMO	ARCILLA
AP0101	2,41	72,75	24,84
AP0102	2,00	69,84	28,16
AP0103	2,47	73,33	24,20
AP0104	1,72	71,86	26,42
AP0105	7,24	67,60	25,16
AP0106	8,26	67,62	24,12
AP0107	2,63	71,75	25,62
Media por perfil	3,82 ± 2,72	70,68 ± 2,36	25,50 ± 1,42

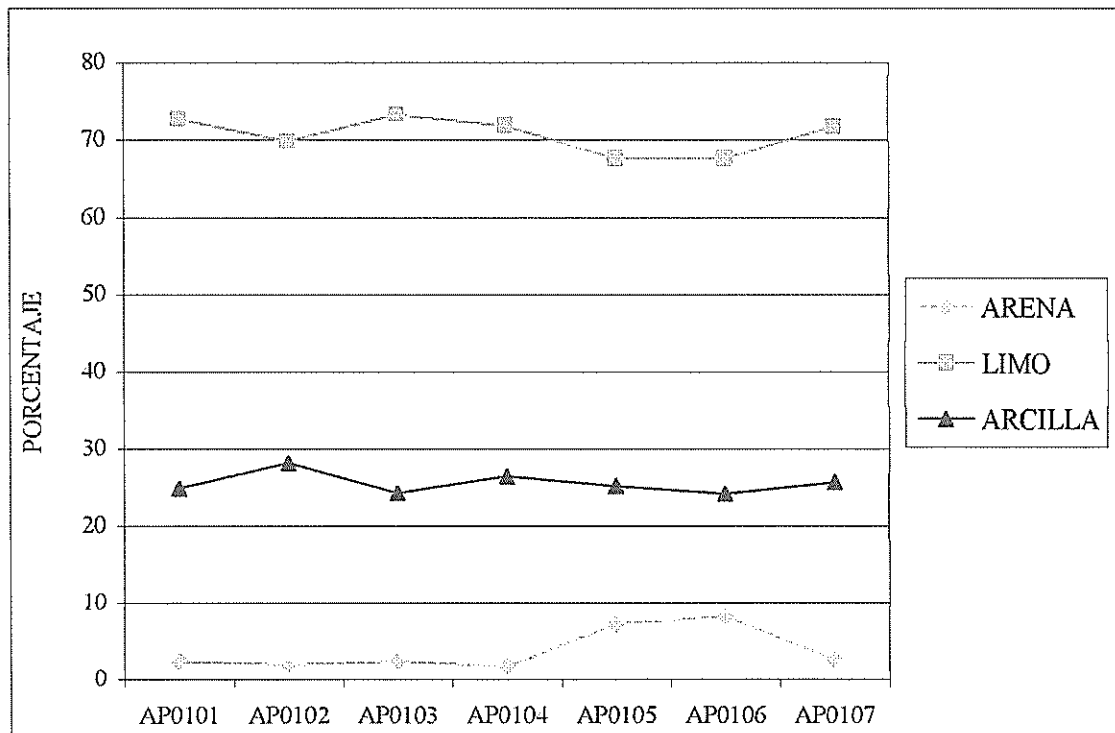


Figura 4.2.1 – Representación de la distribución granulométrica de las fracciones arena, limo y arcilla en las muestras recolectadas en el Perfil 01.

La Tabla 4.2.2 y la Figura 4.2.2 muestran que en el Perfil 03, el porcentaje promedio de arena es el menor entre las tres fracciones, pero casi el doble del Perfil 01. La fracción limo se mantuvo constante en 71 %, y la de la arcilla disminuyó hasta 23 %. El gran aumento del porcentaje de arena fue debido a un muestreo próximo a la superficie, talvez en un local de concentraciones de partículas superficiales.

opuestos a los esperados, ya que el contenido de limo es de casi tres veces el de arcilla. Los altos valores obtenidos de limo, pueden ser una consecuencia de la presencia de aglomerados, debido a la cementación de partículas con carbonatos. Esta aglomeración produjo una incompleta dispersión de las partículas de arcilla, aunque se haya seguido la metodología recomendada (EMBRAPA 1997). A pesar de variables, el tiempo suficiente para permitir la actuación de su poder de dispersión y un adecuado período de agitación fueron observados y posiblemente, no pueden haber influenciado en los resultados. Durante la realización de esos análisis nada fue observado, pero las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), presentadas más adelante, mostraron la presencia de agregados de montmorillonita, que pueden haber sedimentado con limo.

4.3 – DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los análisis de difracción de rayos X tuvieron como objetivo reconocer la mineralogía de los minerales arcillosos y de los no arcillosos contenidos en las muestras. Estos análisis fueron realizados en dos etapas, la primera, en la fracción total y la segunda, en la fracción arcilla. En la fracción total de las 32 muestras, se obtuvo un reconocimiento inicial de los minerales arcillosos y de los no arcillosos presentes y fueron seleccionados 02 perfiles representativos del yacimiento. En la fracción arcilla se realizaron análisis específicos para diferenciar el grupo y la especie del mineral arcilloso predominantes en esos perfiles. Después de esta etapa fueron seleccionadas 05 muestras representativas, para el estudio en detalle.

4.3.1 – Difracción de Rayos X de la Fracción Total.

Los difractogramas de rayos X de la fracción total de las 32 muestras, permitieron caracterizar en todas ellas, la presencia de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas, mica y el cuarzo. La caolinita está presente en la mayor parte de las muestras, pero en pequeños porcentajes.

En la Figura 4.3.1 se tiene un difractograma representativo de la muestra AP0404, del Perfil 04, en que pueden ser vistos los valores de $d(hkl)$ de los minerales arcillosos y no arcillosos. En esta figura se observan los minerales de arcilla de los grupos de las esmectitas con valor de $d(001)=14,49$ Å, de la caolinita con $d(001)=7,11$ Å y de la mica con $d(001)=9,77$ Å. Los picos representados por $d(100)=4,24$ Å y $d(101)=3,33$ Å corresponden al cuarzo.

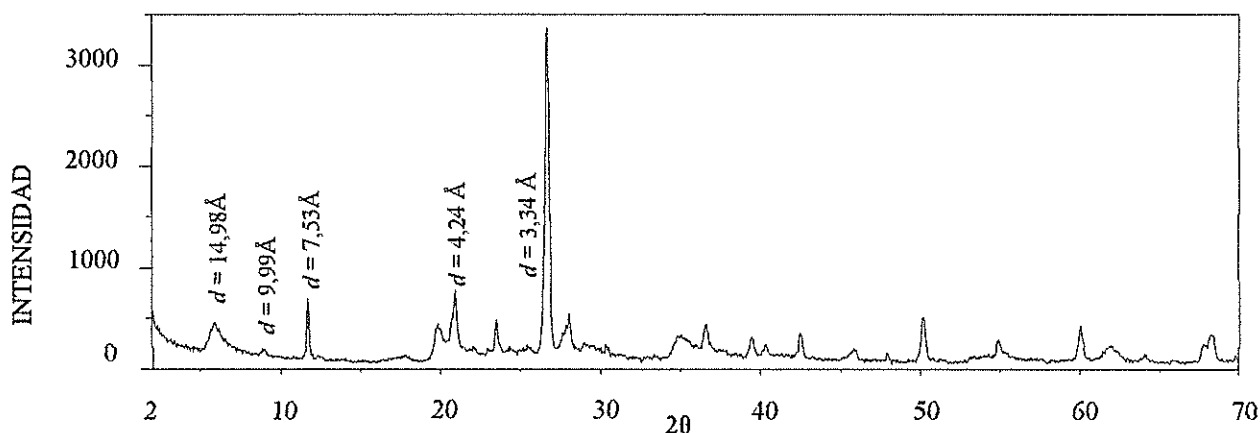


Figura 4.3.3 – Difractograma representativo (muestra AP0401 - Perfil 04), en que se tiene yeso [$d(020)=7,53 \text{ \AA}$], cuarzo y minerales arcillosos de la esmectita y mica.

Con base en los difractogramas obtenidos en la fracción total, puede afirmarse que el yacimiento presenta una mineralogía bastante homogénea a lo largo de un perfil vertical, siendo representada por minerales arcillosos de los grupos de la esmectita, mica y caolinita y bajos porcentajes de no arcillosos como cuarzo, calcita y yeso.

A partir de esos difractogramas, se seleccionaron 13 muestras de los Perfiles 01 y 03, como las más representativas del yacimiento. Esta selección fue basada principalmente en el alto porcentaje de esmectita. En estas muestras, fueron obtenidas las 03 fracciones granulométricas y los difractogramas de rayos X de la fracción arcilla.

Además de los difractogramas representativos ya mostrados, en los Anexos 02 a 09 pueden ser observados todos los 32 difractogramas obtenidos en la fracción total en las arcillas del área CENACA.

4.3.2 Análisis de Rayos X de la Fracción Arcilla.

Fueron realizados los análisis por difracción de rayos X de la fracción arcilla de las 13 muestras saturadas con MgCl_2 y KCl , teniendo como objetivo caracterizar los minerales del grupo de las esmectitas. A partir de los difractogramas obtenidos, se seleccionaron 05 muestras representativas, que fueron analizadas después de saturadas con LiCl , permitiendo diferenciar la montmorillonita de la beidellita.

difractogramas hubo un colapso, siendo el valor de d próximo a 10 Å, lo que verifica que se trata de una arcilla expansiva.

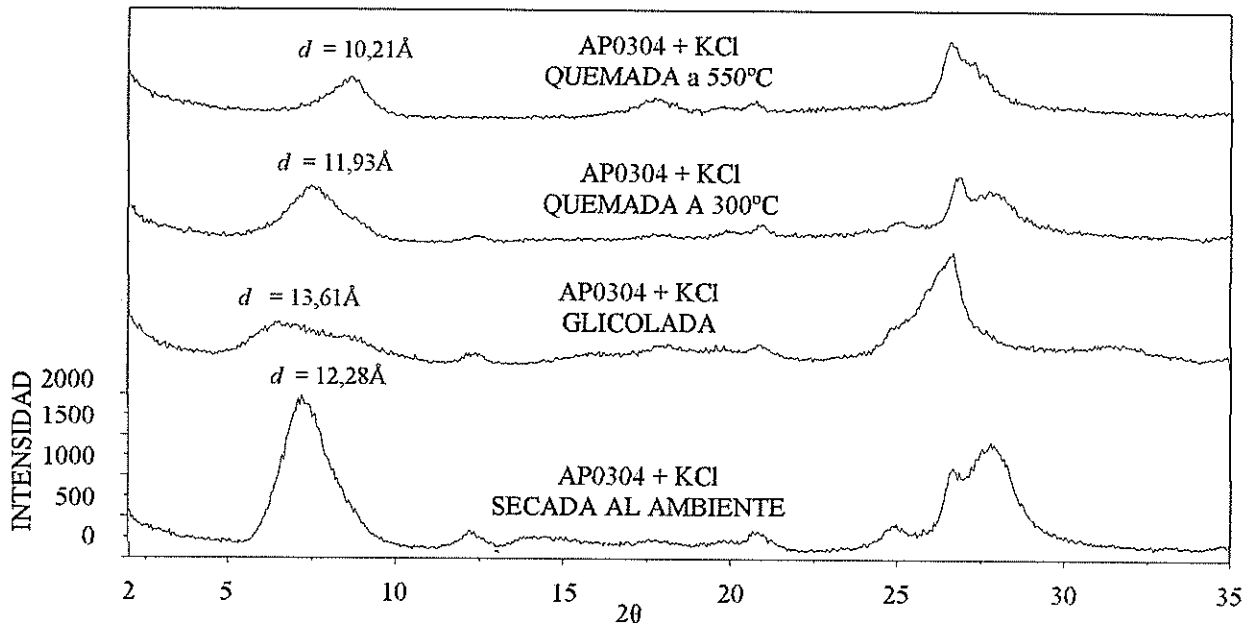


Figura 4.3.5 – Difractograma representativo (muestra AP0304 – Perfil 03) de esmectita saturada con KCl en los estados secada al ambiente, glicolada y quemada a 300°C y 550°C. En este difractograma se tienen los valores característicos de $d(001)$.

Además de verificar el predominio de la esmectita en las 13 muestras, los difractogramas obtenidos permitieron conocer en detalle, la mineralogía contenida en la fracción arcilla. Con base en esta mineralogía, se seleccionaron las 05 muestras más representativas. En la Figura 4.3.6 se presentan los difractogramas de estas 05 muestras glicoladas después de saturadas con $MgCl_2$, donde es posible tener una perfecta visualización de toda la mineralogía de esta fracción, incluyendo los minerales arcillosos interestratificados (Reynolds 1992; Howard 1981, Środoń 1980, Thorez 1975).

La presencia de una serie no integral de picos, con picos largos y asimétricos evidencia la presencia de minerales interestratificados asociados a la esmectita. Esta asociación es bien caracterizada en las proximidades de $10^\circ 2\theta$, donde el pico $d(002)$ de la esmectita es largo y asimétrico, mostrando la presencia de interestratificados illita/esmectita y de illita. Adicionalmente a esta asociación, el pico a 7 Å, caracteriza la presencia de caolinita.

Otros picos identificados corresponden a minerales no arcillosos, siendo la mayor proporción del cuarzo, seguido por dolomita y feldespato.

Los Anexos 10 a 23, muestran todos los difractogramas de rayos X obtenidos en las muestras saturadas con $MgCl_2$ y KCl secadas a temperatura ambiente, glicoladas y quemadas a $300^\circ C$ (para $MgCl_2$) y a 300 y $550^\circ C$ (para KCl).

Los análisis de rayos X después de la saturación con $LiCl$ también fueron realizados en estas 05 muestras.

Saturación con soluciones de $LiCl$

Los difractogramas obtenidos en las muestras saturadas con $LiCl$ cuando secadas al ambiente y glicoladas después de quemadas, permitieron diferenciar las especies montmorillonita y beidellita del grupo de las esmectitas (Yamada 1991; Brusewitz 1975; Greene-Kelly 1953).

Todos los difractogramas obtenidos en las muestras glicoladas después de quemadas a $300^\circ C$, mostraron valores de $d(001)$ muy próximos a $9,6 \text{ \AA}$, lo que evidencia en todas ellas, la presencia de montmorillonita como el mineral arcilloso predominante en la fracción arcilla. En la Figura 4.3.6, se presentan los difractogramas representativos de una muestra (AP0305 – Perfil 03), natural y glicolada después de quemada. Los demás difractogramas obtenidos son mostrados en los Anexos 24 y 25.

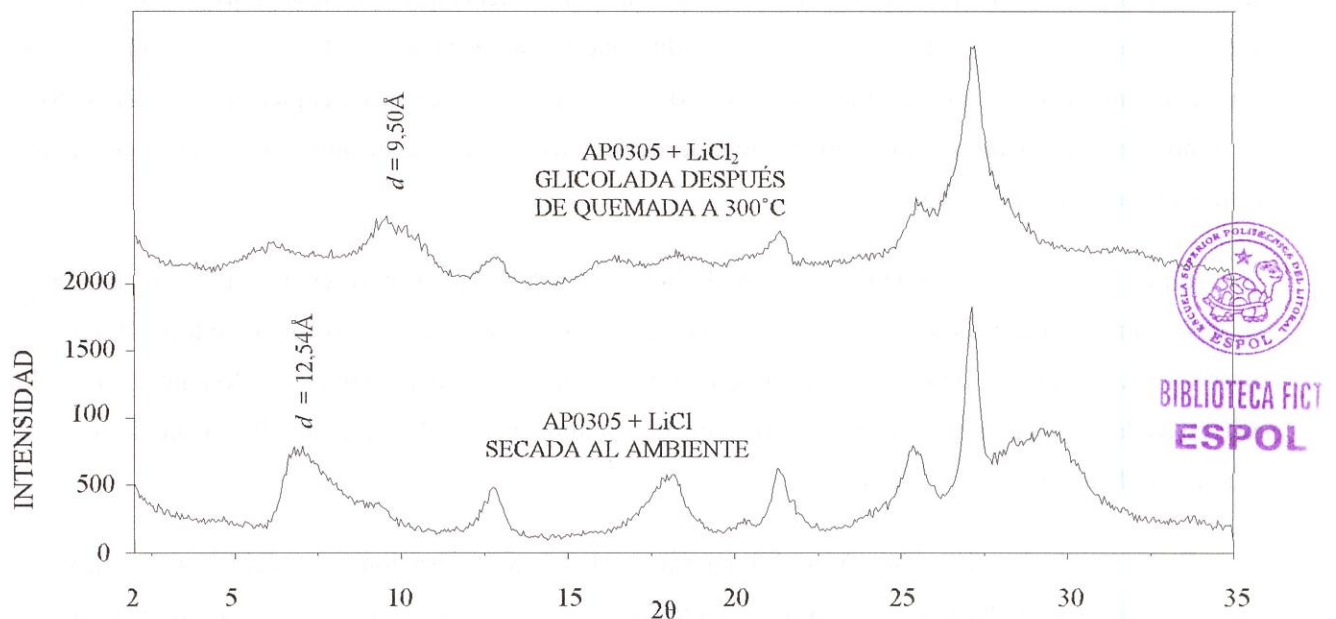


Figura 4.3.7 – Difractogramas de rayos X representativos (muestra AP0305 – Perfil 03) de montmorillonita saturada con $LiCl$ después de secada al ambiente y glicolada después de quemada a $300^\circ C$.

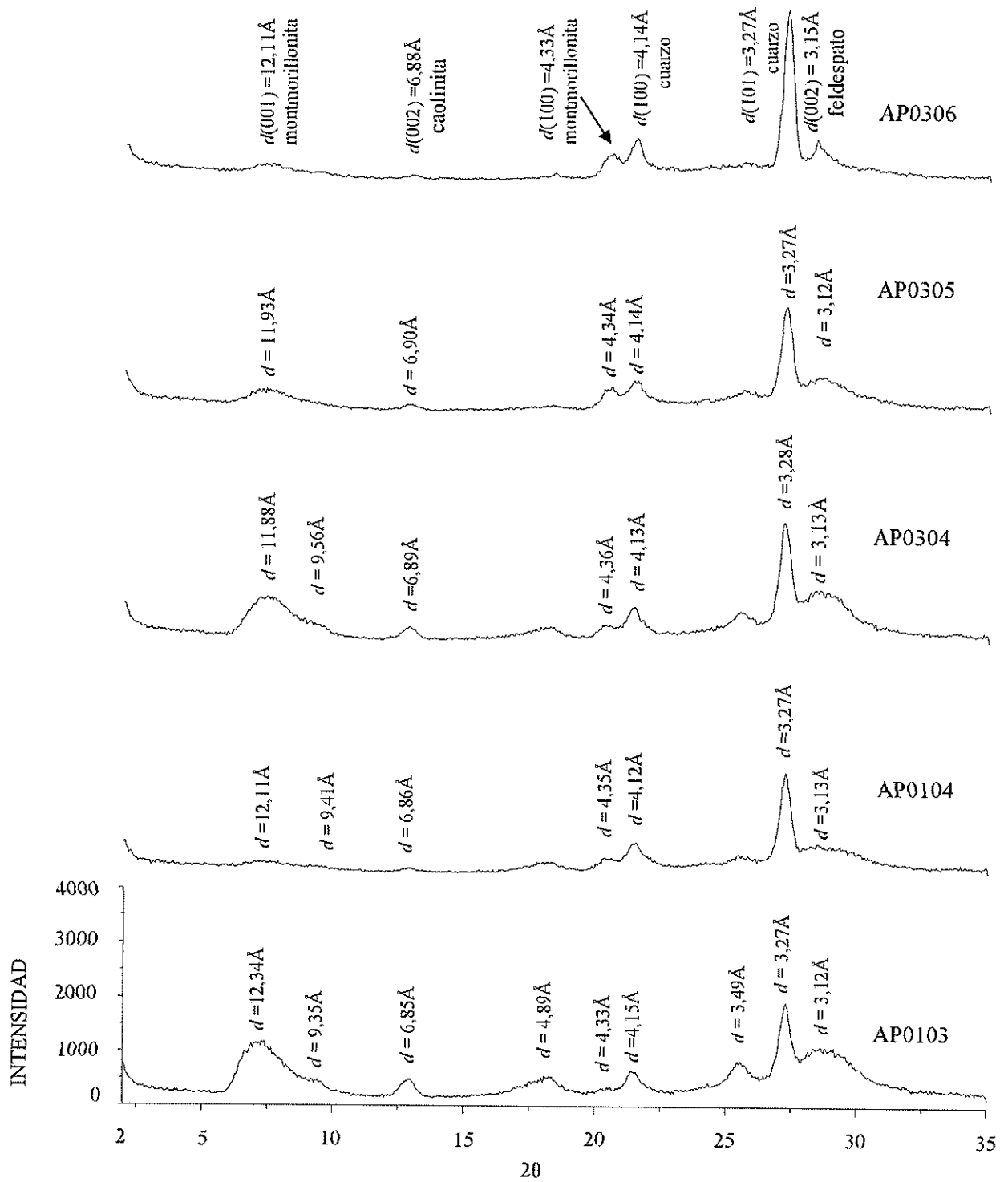


Figura 4.3.8 - Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla, obtenidos en las 05 muestras activadas con H₂SO₄ y secadas a temperatura ambiente. En estos difractogramas están mostrados los valores representativos de *d*.



Figura 4.3.10 - Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla, obtenidos en las 05 muestras tratadas con HCl a 6 M y secadas a temperatura ambiente. En esos difractogramas están mostrados los valores representativos de d .

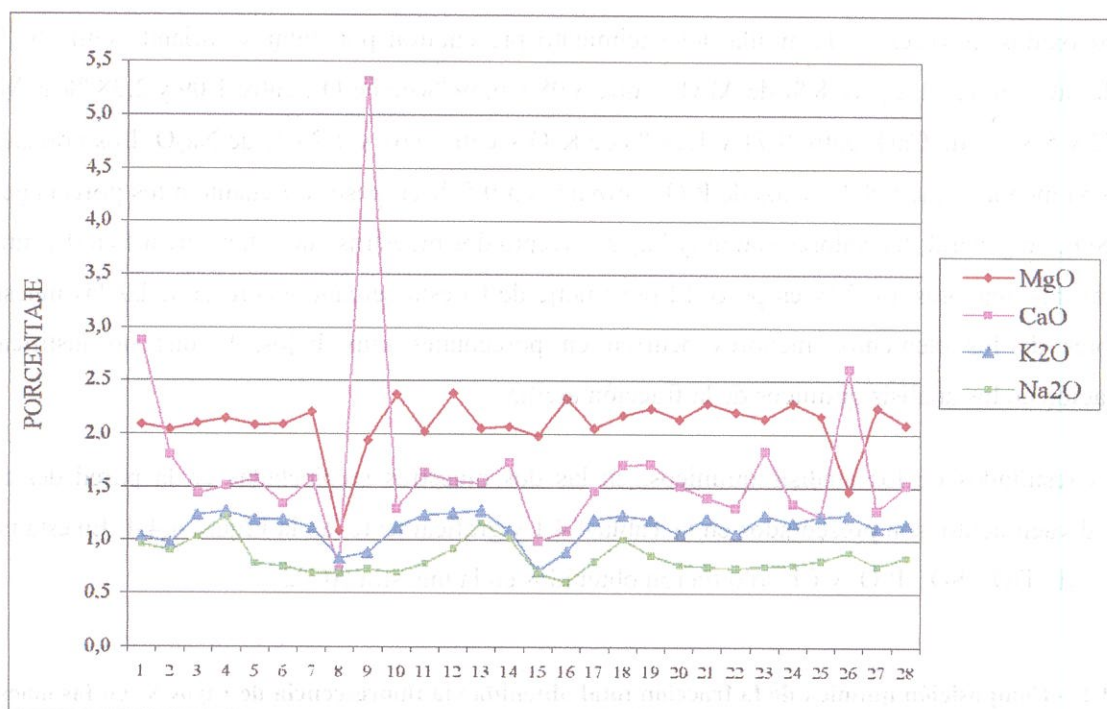


Figura 4.4.2 – Variación de los porcentajes de los óxidos de los principales cationes intercambiables, obtenidos vía fluorescencia de rayos X, en la fracción total de las 28 muestras del yacimiento de arcilla CENACA.

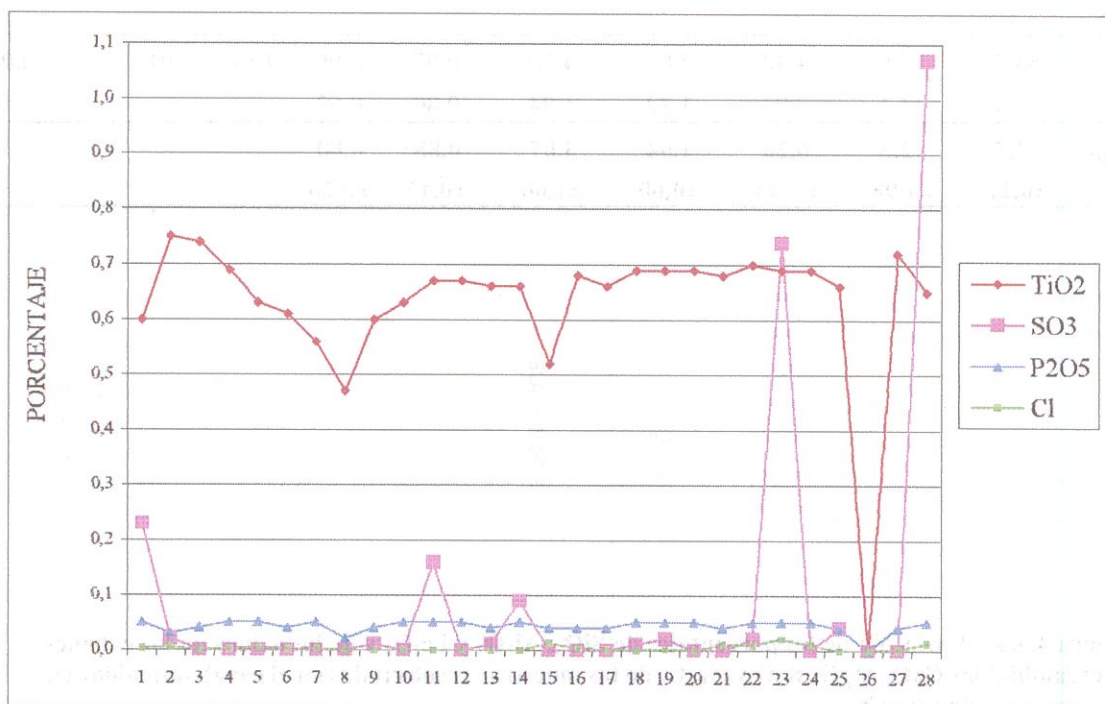


Figura 4.4.3 – Variación de los porcentajes de los óxidos de los elementos menores, obtenidos vía fluorescencia de rayos X, en la fracción total de las 28 muestras del yacimiento de arcilla CENACA.

12,5 % y de Fe_2O_3 6,2 %. Comparándolos con los valores promedios del yacimiento, presentados en el Anexo 26, se observa que los porcentajes promedios de estos óxidos en el Perfil 07 son más bajos.

Similar a la arcilla del yacimiento, en el Perfil 07, los valores promedios de los óxidos de los cationes intercambiables, es de 1,6 % de MgO , 3,1 % de CaO , 0,9 % de K_2O y 8 % de Na_2O . El porcentaje promedio de CaO es de casi tres veces mayor alto que el de MgO , lo que implica una arcilla esencialmente cálcica y magnesiana, con bajos porcentajes de potasio y sodio, lo que tendrá influencia en la caracterización tecnológica. En cuanto a los elementos menores, los valores promedios obtenidos fueron también más bajos que en el yacimiento de arcilla.

En el caso de los análisis realizados en las muestras del Perfil 08 (Tabla 4.4.2 y Figura 4.4.5), el porcentual promedio de SiO_2 es un poco mayor en este depósito (66,5 %), mientras que el Al_2O_3 (15,2 %) y Fe_2O_3 (5,3 % en peso), muestran prácticamente los mismos valores. Los óxidos, conteniendo cationes intercambiables, se mantuvieron en las mismas proporciones y corresponden a una arcilla magnesiana y cálcica. Los tenores de potasio y sodio también son menores que en el yacimiento, siendo, 1,9 % de MgO , 1,2 % de CaO , 0,9 % de K_2O y 1,0 % en peso de Na_2O . Sobre los elementos menores, el TiO_2 y P_2O_5 presentan prácticamente los mismos porcentajes (0,6 y 0,03 %), mientras que el SO_3 es ligeramente menor (0,01 %) y el cloro muestra un gran aumento (0,05 % en peso).

En la Tabla 4.4.3, se muestra una comparación entre la composición química media del yacimiento de arcilla CENACA, con la de Wyoming y Cheto (Van Olphen & Fripiat 1979) y la de Piura, en el Perú (INGEMMENT 2002). La edad de la arcilla de Wyoming es del Terciario, la de Cheto del Pleistoceno y la de Piura del Eoceno. La arcilla de Wyoming, como ya fue mencionado, es una referencia mundial para arcilla sódica (expansiva), mientras que la de Cheto, una referencia para la cálcica (no expansiva). La del Perú proviene de cenizas volcánicas, como las del área CENACA, las dos presentan la misma edad y es una buena referencia para comparación.

Tabla 4.4.2 – Composición química de la fracción total obtenidos vía fluorescencia de rayos X, en las muestras naturales del Perfil 08 (área de la laguna).

% Muestras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_3	P_2O_5	Cl
AL01	63,2	16,4	5,58	2,16	1,41	1,13	0,97	0,70	0,01	0,04	0,0023
AL02	69,9	14,1	5,01	1,64	0,95	0,75	1,11	0,62	0,01	0,03	0,1010
Media	66,5	15,2	5,29	1,90	1,18	0,94	1,04	0,66	0,01	0,03	0,0516
	$\pm 4,74$	$\pm 1,63$	$\pm 0,40$	$\pm 0,37$	$\pm 0,33$	$\pm 0,27$	$\pm 0,10$	$\pm 0,06$	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,07$

fueron realizados los análisis químicos en las cinco muestras seleccionadas en la fracción arcilla natural y activada con H_2SO_4 . Fue escogida la activación con ácido sulfúrico, porque se observó en los difractogramas de rayos X que fue preservada la estructura cristalina de los minerales de arcilla. En la tabla 4.4.4, son presentados los resultados de los análisis químicos de los óxidos mayores, obtenidos en las 05 muestras en la fracción arcilla natural y tratada con H_2SO_4 .

Tabla 4.4.4 – Resultados de los análisis químicos vía fluorescencia de rayos X de la fracción arcilla natural y activada con H_2SO_4 , obtenidos en 05 muestras del yacimiento CENACA.

		%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Muestras									
AP0103	Natural		63,80	18,29	10,91	3,14	2,18	1,40	0,28
	Activada		65,87	18,31	10,97	1,24	2,01	1,36	0,23
AP0104	Natural		63,57	17,45	11,99	3,03	2,29	1,41	0,26
	Activada		68,67	16,42	10,24	1,07	1,81	1,37	0,43
AP0304	Natural		68,45	16,01	9,17	2,08	1,82	1,49	0,98
	Activada		66,74	18,14	10,48	1,01	2,04	1,39	0,20
AP0305	Natural		63,83	18,47	10,65	2,93	2,42	1,36	0,33
	Activada		66,54	18,32	10,34	1,17	2,03	1,31	0,28
AP0306	Natural		64,02	18,48	10,50	2,99	2,31	1,34	0,37
	Activada		69,91	16,46	8,94	1,07	1,73	1,36	0,52

Según Griffiths (1990) y Clarke (1985), en la reacción de la montmorillonita con ácidos, usualmente sulfúrico y clorhídrico, primero se disuelven impurezas de calcita, a continuación, hay una sustitución de iones intercambiables de calcio bivalente por iones de hidrógeno monovalente, finalmente se disuelven algunos iones de aluminio de las hojas tetraédricas y algunos iones de hierro, aluminio y magnesio de las hojas octaédricas. Esta afirmación es verificada en los resultados obtenidos, en que la mayor parte de los porcentajes de los óxidos de los cationes intercambiables disminuyen después de la activación con H_2SO_4 , principalmente del MgO cuya disminución fue cerca de 2 % en todas las muestras. La menor reducción fue del K₂O, con valores menores a 0,6 % en peso.

En cuanto a los porcentajes de los óxidos de Al y Fe, en general, estos valores también disminuyen después de la activación, lo que también está de acuerdo con la discusión presentada por Griffiths (1990) y Clarke (1985).

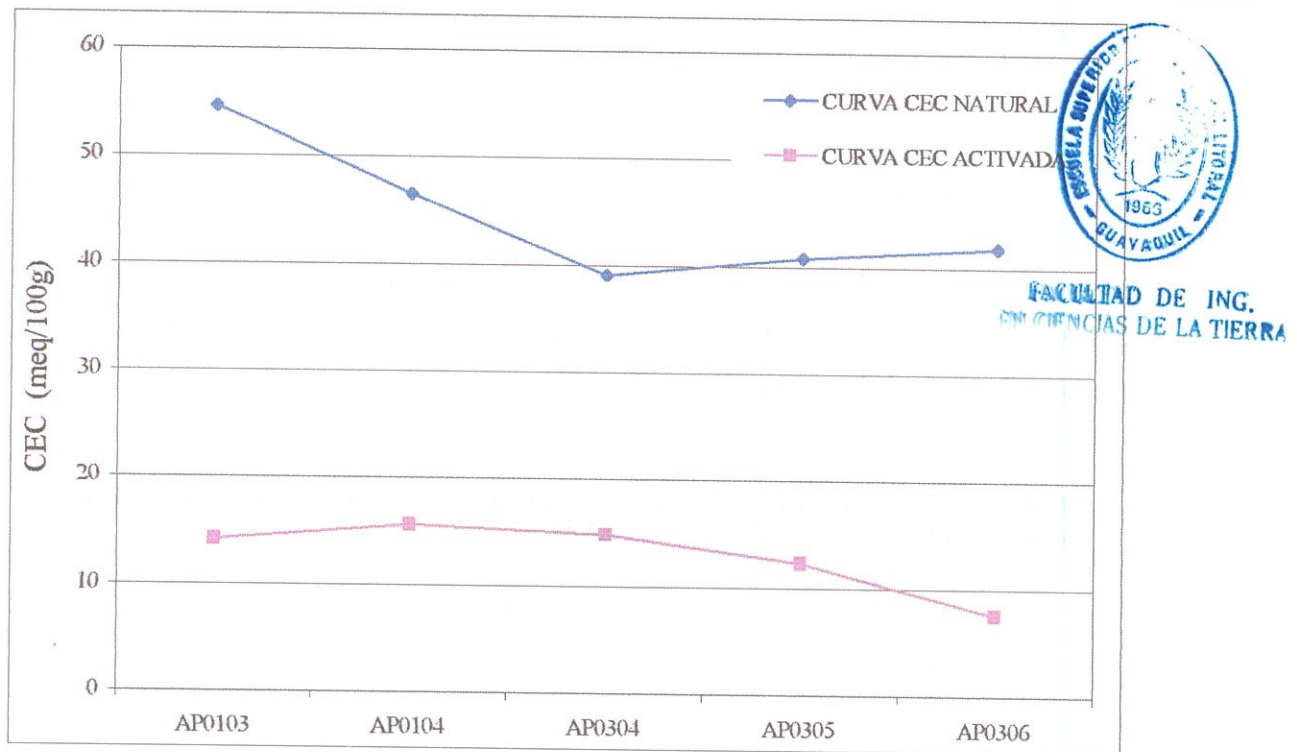


Figura 4.5.1 – Variación de la capacidad de intercambio iónico en 05 muestras de arcilla natural y activada con H_2SO_4 , del área CENACA.

Los resultados de CEC efectivo no están de acuerdo con los obtenidos por Grim (1962), en que las esmectitas varían de 80 a 130 meq/100g. Los bajos valores de CEC efectivo, como ya fue mostrado en la difracción de rayos X, pueden ser debidos a la mineralogía de la arcilla (Holdridge 1961). La illita presenta CEC variando entre 10 y 40 meq/100g, caolinita entre 10 y 15 meq/100g y en los minerales no arcillosos, ese valor es cero (Grim 1962). Los valores bajos encontrados son debidos a la presencia de minerales arcillosos interestratificados, illita y caolinita, además de minerales no arcillosos. Por lo tanto, las muestras del Perfil 01, principalmente la AP0103, son las más ricas en esmectitas.

Después de la activación (Tabla 4.5.1), la capacidad de intercambio del Na^+ varía de 2 a 37 veces, la del Ca^{2+} , de 4 a 10 veces. Para el K^+ , se observó una variación en las muestras AP0305 y AP0306 con una reducción hasta la mitad de sus porcentajes. Los valores de Mg^{2+} fueron anómalos, unas veces disminuyó, otras aumentó.

Hubo un aumento considerable de la acidez ($H^+ + Al^{3+}$) durante el proceso de activación. Los valores alcanzaron un máximo de 0,3 meq/100g en las muestras naturales, mientras que, en las activadas, hasta 2,7 meq/100g. Se puede decir entonces, que no existe relación entre el CEC efectivo y la acidez,

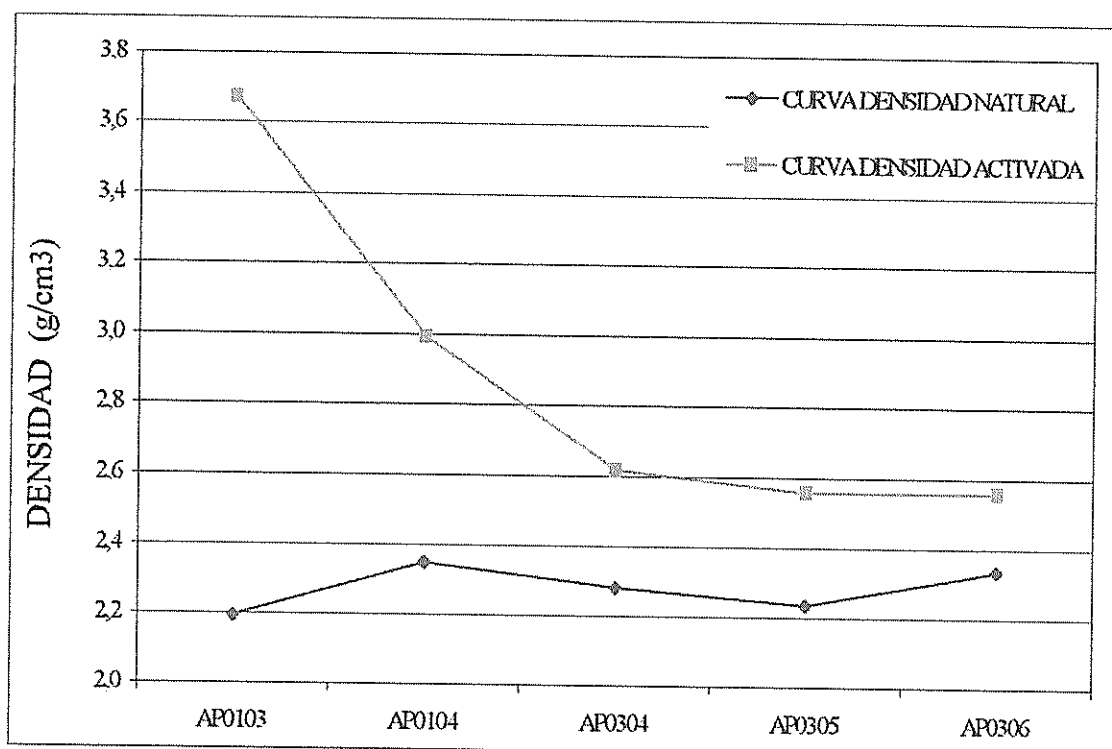


Figura 4.6.1 – Variación de la densidad en 05 muestras de arcilla natural y activada con H_2SO_4 , del área CENACA.

4.7 – SUPERFICIE ESPECÍFICA

Los valores presentados de superficie específica, obtenidos en la fracción arcilla de las 05 muestras naturales y activadas utilizando el método de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) corresponden a la superficie específica externa de la arcilla (Parker *et. al.* 1980; Green-Kelly 1964; Diamond & Kinter 1956). Estos resultados pueden ser vistos en la Tabla 4.7.1 y están representados gráficamente en la Figura 4.7.1.

El máximo valor de superficie específica externa de las muestras naturales fue de $63,4 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra AP0304, mientras que la muestra AP0306 presentó el menor valor, de $8,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Existe una correlación entre el contenido de montmorillonita y el aumento de superficie específica (Grim 1962).

Comparando estos valores con los mostrados por Van Olphen & Fripiat (1979), la montmorillonita presenta la mayor superficie específica externa, situándose próxima a $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Como ya fue mostrado en

En cuanto a las muestras activadas, el valor de la AP0104 fue dos veces mayor que el valor de la superficie específica natural, mientras que las muestras AP0103 y AP0306 mostraron un aumento menor. A partir de esto, se puede verificar una mejor actuación del ácido en estas tres muestras durante el proceso de activación. Las muestras AP0304 y AP0305 presentaron valores anómalos, con una reducción de cerca de dos veces sus valores iniciales.

Estos resultados pueden estar asociados a un mayor o menor colapso de la estructura cristalina del mineral arcilloso y consecuentemente, a una variación de la superficie específica externa.

4.8 – ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO.

Fueron realizados análisis térmicos diferenciales (TDA) y gravimétricos (TDG), en 05 muestras naturales y activadas del área CENACA. En la Figura 4.8. se presentan los gráficos representativos de TDA y TDG obtenidos en la muestra AP0305 natural. Los gráficos de las otras 04 muestras son presentados en los Anexos 27 a 34.

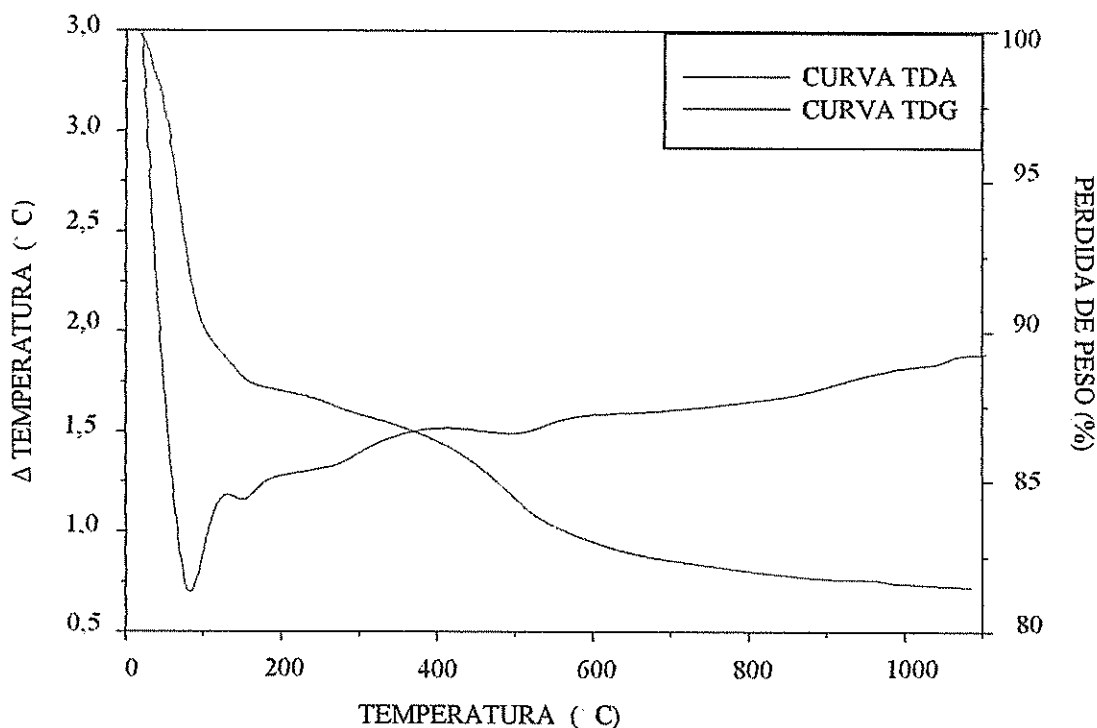


Figura 4.8.1 – Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y análisis térmico gravimétrico (TDG) de la fracción arcilla de la muestra natural AP0305 – Perfil 03.

peso inicial.

El pico endotérmico cercano a 900°C correspondiente a la pérdida de agua de las hidroxilos de la montmorillonita activada. Un pequeño pico endotérmico cerca de 1000°C corresponde a la pérdida de agua estructural de la illita y de la caolinita. Finalmente, un pequeño pico exotérmico aparece próximo a 1100°C que corresponde a la posible recristalización en otra fase mineralógica. En cuanto a la pérdida de peso, en el final del análisis, se alcanza el 19 % del peso inicial.

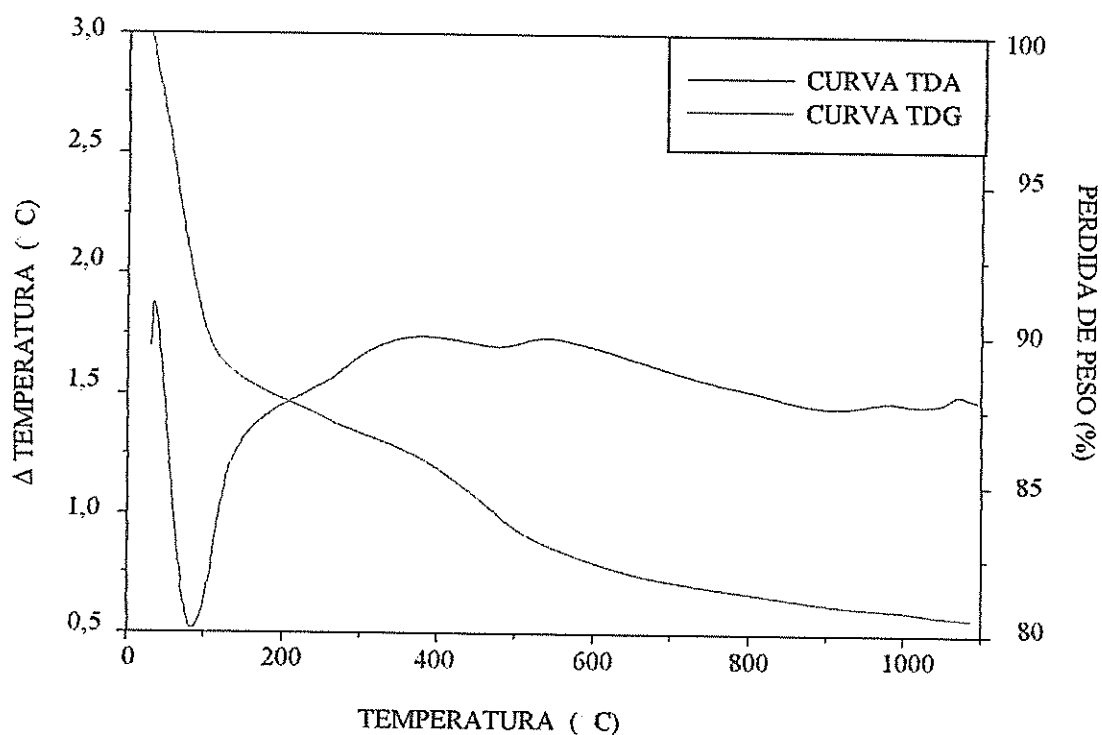


Figura 4.8.2 – Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y análisis térmico gravimétrico (TDG) de la fracción arcilla de la muestra activada AP0305 – Perfil 03.

Asociado a la difracción de rayos X, en estos análisis térmicos se confirma el predominio de la montmorillonita, menores porcentajes de caolinita y trazos de illita.

4.9 – ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA EN INFRARROJO.

La espectroscopía en infrarrojo también fue realizada en la fracción arcilla de las 05 muestras naturales y activadas. Los espectros obtenidos por transmisión y reflexión difusa, asociados a la difracción

Tabla 4.9.1 – Valores de las bandas de la muestra AP0306 – Perfil 03 natural y activada en cm^{-1} , obtenidos por transmisión en infrarrojo y su identificación mineralógica.

Bandas de la muestra AP0306 natural	Bandas de la muestra AP0306 activada	Identificación mineralógica (Wilson 1994, Marel & Beutelspacher 1976)
527	527	Illita + montmorillonita
695	695	Cuarzo + illita + montmorillonita + caolinita
779	779	Cuarzo
800	800	Cuarzo
835	835	Illita
887	887	Dolomita
915	915	Montmorillonita + trazos de illita y illita/montmorillonita + caolinita
1035	1039	Montmorillonita + trazos de illita/montmorillonita + caolinita
1108	1108	Caolinita + illita
1165	1165	Illita
1426	1426	Dolomita
1641	1643	Agua absorbida en la montmorillonita – vibración de deformación O-H
2855	2855	Materia orgánica
2932	2932	Materia orgánica
3250	3250	Agua firmemente ligada a la superficie del mineral como monocapa típica en montmorillonita
3435	3429	Agua absorbida en la montmorillonita – vibración de estiramiento O-H
3622	3622	Montmorillonita + illita/montmorillonita + caolinita + illita
3698	3696	Caolinita

Los espectros obtenidos por reflexión difusa en la muestra AP0306 – Perfil 03 natural y activada, están representados en la Figura 4.9.2 y, los espectros de las otras 04 muestras naturales están en el Anexo 37 y de las activadas en el 38. Los espectros por reflexión difusa presentaron una mineralogía semejante a la obtenida en los espectros por transmisión. La banda a 1013 cm^{-1} está relacionada a la vibración de deformación O-H de la montmorillonita, de la misma manera que fue mostrado en los espectros por transmisión de la muestra natural y de la activada. La caolinita presenta las bandas principales a 1.108 y 3.698 cm^{-1} . La illita e interestratificados illita/montmorillonita se presentan en pequeños porcentajes. Minerales no arcillosos, como cuarzo y dolomita, además del agua superficial y estructural y materia orgánica, también fueron identificados.

Las otras 04 muestras (AP0103, AP0104, AP0304 y AP0305) naturales y activadas presentaron una mineralogía semejante a la identificada en la muestra AP0306 obtenidas por reflexión y transmisión. La materia orgánica no está presente en la muestra AP0103 y en la AP0104 activada, fue eliminada.

4.10 – ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Estos análisis fueron realizados en la fracción total y en la fracción arcilla de 05 muestras de la arcilla del área CENACA. La fracción arcilla fue analizada en el estado natural y activada. Las observaciones vía microscopía electrónica de barrido permitieron determinar la morfología, la distribución granulométrica, la presencia de agregados de mineral de arcilla y el tamaño de las partículas.

En la Figura 4.10.1, representando la muestra AP0104 en la fracción total, puede observarse la predominancia de cristales de montmorillonita debido a la estructura laminar típica de las esmectitas. Estos pequeños cristales se presentan aglomerados y compactos. La presencia de esos aglomerados de minerales arcillosos puede explicar el alto porcentaje de limo obtenido en los análisis granulométricos.

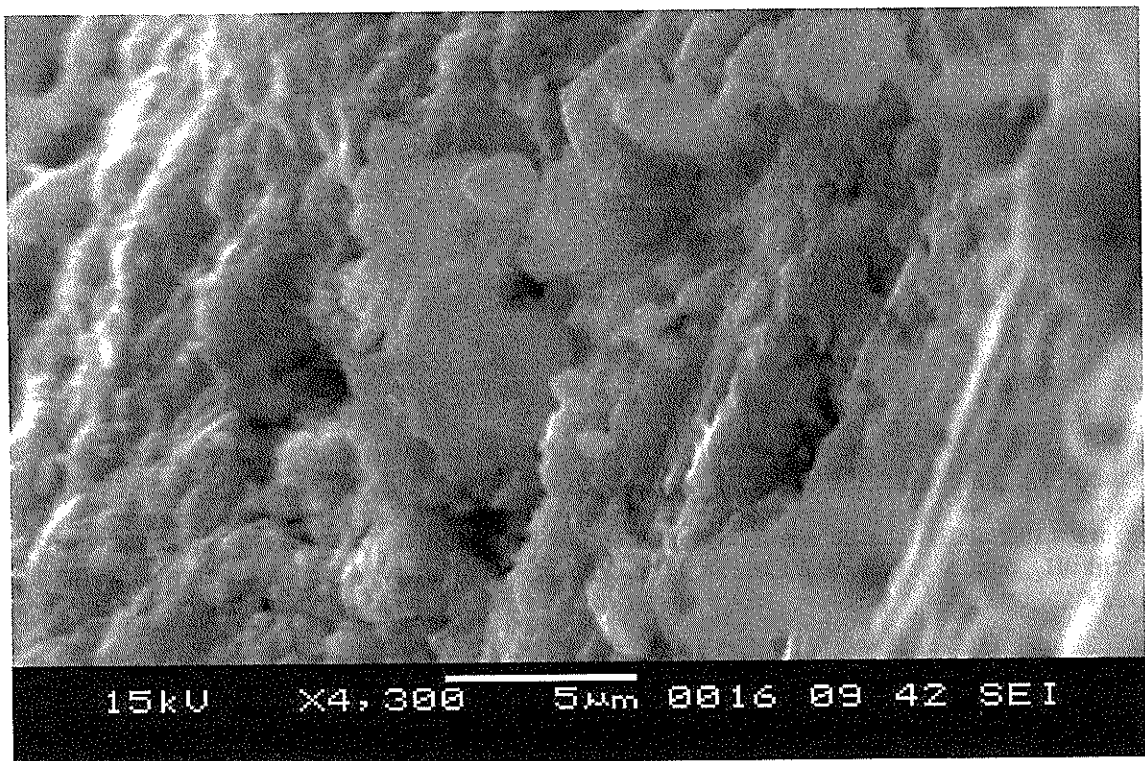


Figura 4.10.1 – Cristales de montmorillonita en la fracción total de la muestra natural AP0101 – Perfil 01, mostrando una morfología laminar, aglomerada y compacta.

En la Figura 4.10.2, obtenida con un aumento de 2.000x, se tiene la muestra AP0104 en su fracción arcilla natural. En esta figura, es posible observar la morfología laminar de la montmorillonita, con la presencia de cristales dispuestos paralela y perpendicularmente a la sección basal. Esos cristales se

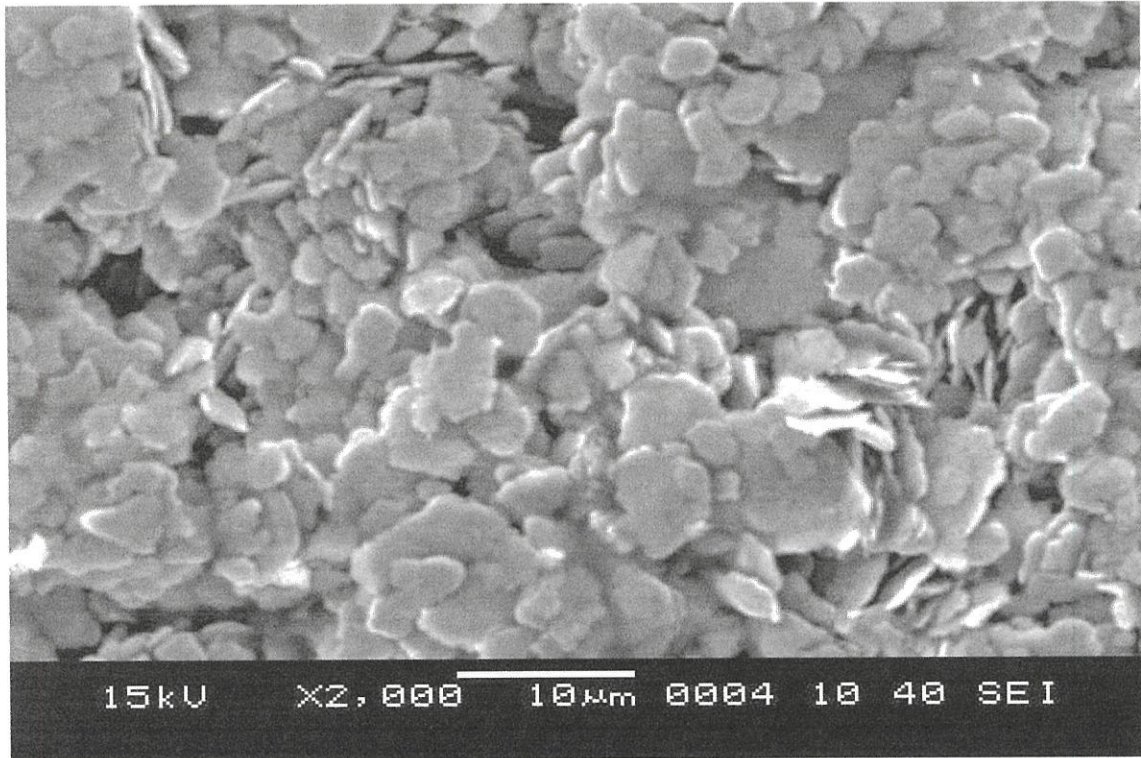


Figura 4.10.3 – Montmorillonita activada de la muestra AP0104 – Perfil 01, mostrando los cristales laminares dispersos de la arcilla CENACA.



BIBLIOTECA FICT
ESPOL

CAPÍTULO 5

DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

En esta tesis de maestría se caracterizó la arcilla del área CENACA (Guayaquil, Ecuador), utilizando técnicas analíticas, con el objetivo de tener un perfecto conocimiento de su mineralogía y de sus características tecnológicas, resultando en una contribución para el creciente sector ecuatoriano de minerales y rocas industriales. A continuación se presentan algunas discusiones y conclusiones sobre este estudio de caracterización.

El trabajo de campo incluyó la recolección de 32 muestras de arcilla en tres depósitos del área CENACA, posibilitando realizar una comparación mineralógica y química entre los materiales muestreados. En esta etapa, se observó la presencia de niveles de arena y limo, finas vetas de caolinita y yeso, hidróxido de hierro, cuarzo y mica, además de minerales arcillosos.

Trabajos anteriores de mapeamiento de la geología regional y local, sirvieron de base geológica necesaria para conocer las varias litologías y la génesis de esa arcilla del Grupo Ancón y de edad Eoceno medio (Bristow & Feininger 1977). La génesis del depósito está relacionada a la alteración de cenizas originadas del volcanismo andino.

Análisis de laboratorio mostraron que la humedad higroscópica promedio o agua absorbida a una temperatura entre 15 y 25°C, es de 13 %, la que es considerada normal para una explotación de arcilla. Para Santos (1989), las arcillas esmectíticas pueden alcanzar hasta 30 % de humedad hidrosférica. Debe ser tomado en consideración que, este valor fue obtenido durante los meses lluviosos en el Ecuador. Comparando la humedad del yacimiento con el promedio de 15 % en el depósito del canal y de 20 % en el de la laguna, estas regiones que presentan valores más altos por ser áreas de retención y almacenamiento de agua, aún así, permanecieron dentro del límite aceptable.

A continuación se realizó la cuantificación de las fracciones arena, limo y arcilla en dos perfiles representativos del yacimiento. El promedio para la fracción arena fue de 5 %, considerado un valor aceptable para las aplicaciones industriales actuales, como en la fabricación de cemento. Se considera que una arcilla es de buena calidad para la obtención del clínquer portland, cuando tiene porcentajes menores a 40 % de arena, debiendo ser considerados valores de Na₂O menores a 1 % y K₂O menores a 3 % (Centurione 1993). En otras aplicaciones, gran parte de esta arena puede ser eliminada por tamizado. El valor de 5 %, fue obtenido considerando tres muestras que presentaron resultados anómalos, pero el

65,8 % de SiO_2 sería debido a la presencia de cuarzo y feldespato, mientras que 1,12 % de K_2O , la presencia de mica y 1,68 % de CaO de la calcita y yeso. Comparando la composición química promedio del yacimiento con la de las áreas del canal y de la laguna, los resultados de la laguna son los más próximos a los del yacimiento. Pero en el yacimiento se tiene más MgO , CaO , K_2O y menos Na_2O . La composición química de las muestras en la área del canal, contienen más Fe_2O_3 y CaO , mientras que los demás óxidos son menores que los del yacimiento.

En la fracción arcilla, los difractogramas de las muestras saturadas con soluciones de MgCl_2 y KCl , permitieron verificar el mineral arcilloso predominante y perteneciente al grupo de las esmectitas. Los difractogramas de las muestras saturadas con MgCl_2 , también permitieron observar la mineralogía de los minerales arcillosos ya identificados en la fracción total y mostraron bandas que corresponden a illita, esmectita e interstratificados.

Después de la saturación con solución de LiCl , se identificó la montmorillonita como el mineral de arcilla predominante. Por lo tanto, la difracción de rayos X y los datos de geología regional y génesis del yacimiento, permitieron concluir que se trata de una bentonita. En los análisis de capacidad de intercambio iónico, se identificó el calcio como principal catión intercambiable en esta bentonita.

A partir de estos resultados de difracción de rayos X, fueron escogidas 05 muestras y tratadas con H_2SO_4 y HCl . Los difractogramas obtenidos en la activación con H_2SO_4 a 50 %, fueron los mejores resultados obtenidos, porque en ellos aún fue preservada la mineralogía de la arcilla natural. A partir de esto, los análisis posteriores en la fracción arcilla, fueron realizados en las muestras naturales y en las activadas con H_2SO_4 .

Los análisis térmicos diferenciales y gravimétricos, confirmaron los análisis de difracción de rayos X, en que los tres grupos de minerales arcillosos fueron caracterizados. Se observaron picos endotérmicos dobles de la montmorillonita cálcica natural en temperaturas menores a 200°C , que desaparecieron en las activadas. La Illita fue caracterizada por los picos endotérmicos próximos a 150 y 500°C , sumándose a los picos de la montmorillonita. A 500°C aparece el pico endotérmico de la caolinita y próximo a 1000°C su pico exotérmico, juntamente con el de la illita. En cuanto a la pérdida de masa, se observó en las curvas termogravimétricas, que fue de 15 a 20 % del peso total. Después de la activación, hubo poca variación en la posición de los picos, confirmando así la permanencia de la mineralogía original.

Los análisis por espectroscopía en infrarrojo, por transmisión y reflexión, confirmaron la presencia de diferentes fases cristalinas de los minerales arcillosos, como montmorillonita, illita y caolinita y de los no arcillosos como cuarzo y dolomita. Después de la activación, las bandas varían poco, verificando la



de rocas y fibras de asbesto), en raciones de animales en forma de granulados y en la peletización de menas. Una especificación química norteamericana para la utilización de la bentonita cálcica en arenas de moldeado, muestra SiO_2 variando entre 47 y 56 %, Al_2O_3 entre 15 y 20 %, CaO pudiendo alcanzar un mínimo de 1 %, Na_2O un máximo de 0,7 % y Fe_2O_3 un máximo de 8 % en peso, y el tenor de humedad variando entre 6 y 12 % (USA Military SP 1958, *in Santos 1992*). Los valores promedios de los óxidos en las muestras naturales (fracción total) de la bentonita estudiada, son de 65,8 % de SiO_2 ; 15,3 % de Al_2O_3 ; 5,2 % de Fe_2O_3 ; 1,68 % de CaO y 0,84 % de Na_2O . En cuanto al tenor de humedad, el promedio en el yacimiento fue de 13 %. Los porcentajes de SiO_2 , CaO , y Na_2O son poco superiores a estas especificaciones, mientras que Al_2O_3 , Fe_2O_3 y la humedad están situados dentro de los límites.

La bentonita del área CENACA presenta resultados favorables en la activación con H_2SO_4 , pues aún conserva de la mineralogía y un aumento de la superficie específica. Estos resultados sugieren la activación para su aplicación industrial. La bentonita activada es utilizada en la clarificación de aceites comestibles y minerales, solventes y productos químicos utilizados en tintas, barnices, parafinas, ceras y solventes para limpieza. También es utilizada en la refinación de derivados del petróleo como ceras parafinadas o líquidas. Trabajos posteriores podrán ser realizados para determinar una metodología adecuada para la activación de la bentonita ecuatoriana y su viabilidad de utilización en este campo industrial.

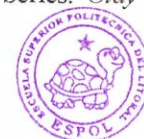
La bentonita sódica es la que posee las mayores aplicaciones industriales. En los países donde no existe la montmorillonita sódica natural, es común tratar una cálcica o magnésiana con carbonato de sodio para obtener bentonita sódica, con propiedades iguales o próximas a las de la bentonita sódica de Wyoming (Fahn 1964, *in Santos 1992*). La transformación en montmorillonita sódica es obtenida por medio de una reacción química de doble intercambio y reversible, ya sea por el aumento de concentración de una sal de sodio en el desplazamiento del equilibrio, o ya sea por la formación de un carbonato insoluble, utilizando carbonato de sodio (Santos 1992). En el tratamiento de transformación de la bentonita en sódica, la arcilla con humedad natural, es sometida a procesos de tratamiento con carbonato de sodio, que relacionan secado, trituración, humedecimiento, utilización de Na_2CO_3 , reposo por 05 días (tiempo de cura), molienda y obtención de la viscosidad ideal. El compuesto utilizado en el tratamiento es carbonato de sodio, que además de ser uno de los más baratos, satisface las condiciones de pH deseadas, en la faja de 8 a 10 (Zandonadi *et. al.* 1970, *in Santos 1992*). Este tratamiento, podría ser implementado para la transformación de la bentonita cálcica ecuatoriana en sódica y así ampliar su campo de aplicación industrial.

Después de realizado todo el estudio de caracterización mineralógica y tecnológica, se puede decir

Referencias

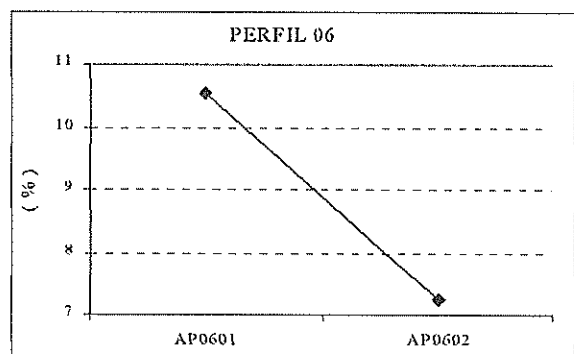
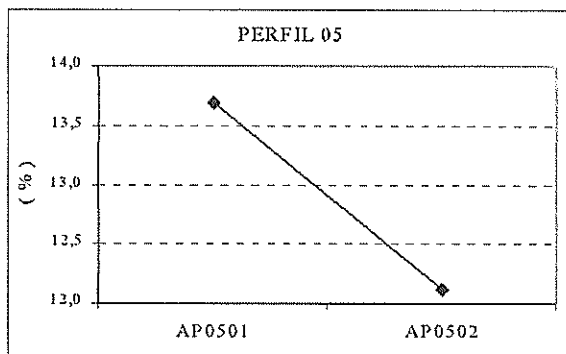
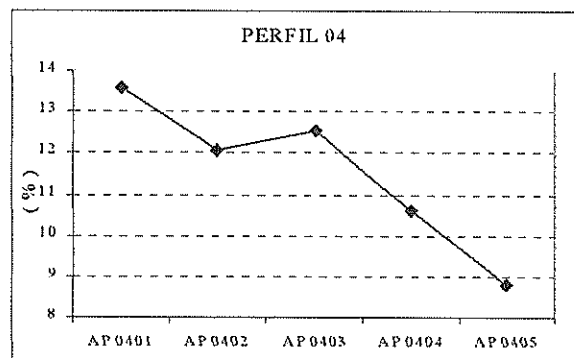
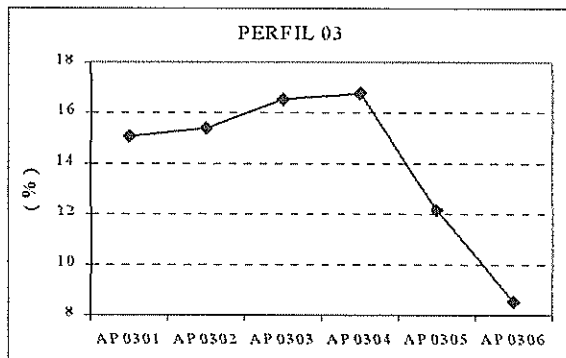
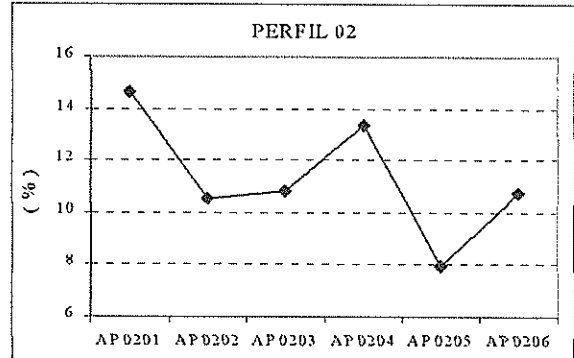
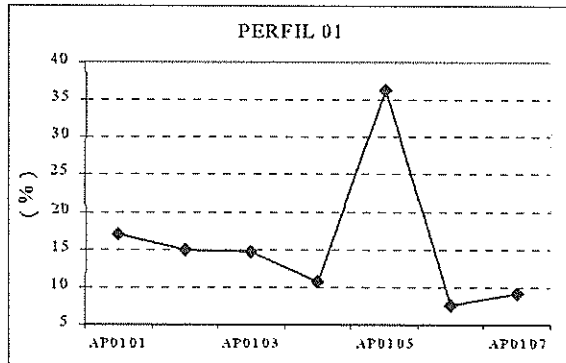
- Almeida J. P. 1980. *Mapa Geotectónico y Cuencas Sedimentarias del Ecuador*. México, Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana, 24 p. (Informe Técnico).
- Anglo-Ecuadorian Oilfields. 1970. *Guidebook to the Geology of the Santa Elena Peninsula*. Santa Elena-Ecuador Ecuadorian Geological and Geophysical Society, 36 p. (Informe Técnico).
- Baldock J. W. 1982. *Geología del Ecuador. Boletín de la Explicación del Mapa Geológico de la República del Ecuador. Escala 1:1'000.000*. Quito - DDGGM (hoje CODIGEM), Londres - IGS, 66 p. (Boletim).
- Brindley G. W. & Brown G. 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X - Ray Identification*. 2^a Ed. London, Mineralogical Society, 495 p.
- Bristow C. R. & Feininger T. 1977. *Léxico Estratigráfico del Ecuador*. 2^a Ed. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 412 p.
- Brown G. 1961. *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. London, Mineralogical Society, 453 p.
- Brusewitz A. M. B. 1975. Studies on the Li test to distinguish between beidellite and montmorillonite. In: Proceedings of the International clay conference, México, 419-438.
- Centurione S. L. 1993. *Influencia das Características das Matérias Primas no Processo de Sinterização do clínquer Portland*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 155 p.
- Clarke G. M. 1985. Special clays. *Industrial Minerals*, 216: 25-51.
- Clem A. G., Doehler R. W. 1963. Industrial applications of bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 10: 272-283.
- CLIRSEN - Centro de Levantamientos Integrados de Recursos Naturales por Sensores Remotos. 1998. *Diagnóstico Físico del cantón Guayaquil*, Guayaquil, 150 p (Memoria Técnica).
- CODIGEM - Corporación de Desarrollo e Investigación Geológico - Minero - Metalúrgica. 1974. *Mapa Geológico del Ecuador - Folha No 16, Chongón, escala 1:100000*, Quito (Informe Técnico).
- CODIGEM - Corporación de Desarrollo e Investigación Geológico - Minero - Metalúrgica. 1997. *Diagnóstico Ambiental en la Explotación de Canteras de Materiales de Construcción*, Guayaquil, 60 p (Informe Técnico).
- Curtin D. & Smillie G. W. 1981. Composition and origin of smectite in soils derived from basalt in northern Ireland. *Clays and Clay Minerals*, 29: 277-284.
- Del Arco E. N. & Dugas F., 1985. *Guía Geológica del Suroeste de la Costa Ecuatoriana*, Guayaquil, 160 p.
- Del Arco E. N. , Dugas F., Labrouse B. 1983. *Contribución al Conocimiento Estratigráfico, Sedimentológico y Tectónico 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, p. 1-32.
- Del Arco E. N., 1987. *Levantamiento de trece cartas geológicas escala 1:50.000 de las provincias del Guayas y Manabí P.I. 320-05*. Guayaquil, 22 p.
- Diamond S. & Kinter E. B. 1956. Surface areas of clay minerals as derived from measurements of glycerol retention. *Clays and Clay Minerals*, p. 334-347.
- Dorfman M. H. 1976. *A Plate Tectonic Model for Development of the Geology and Estimation of Potential Petroleum Reserves in Ecuador*, Zagreb, 35 p. (Informe Técnico).
- Dugas F., 1986. Sedimentación y eventos tectónicos en el suroeste del Ecuador. IV Congreso Ecuatoriano de Geología, Minas y Petróleos, Quito, p. 1-17.
- Eberl D. 1978. Reaction series for dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 5: 327-340.
- EMBRAPA - Pesquisa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. *Manual de Métodos de Análises de Solo*. 2 ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 212 p.
-

- Parker J. C., Zelazny, L. W., Amos D.F. 1980. Swelling components of compacted Ca-montmorillonite. *Clay Minerals*, **28**:135-141.
- Parra M., Delmont P., Ferragne A., Latouche C., Pons J. C., Puechmaille C. 1985. Origin and evolution of smectites en recent marine sediments of the NE Atlantic. *Clay Minerals*, **20**: 335-346.
- Reynolds R. C. Jr. 1992. X-Ray Diffraction studies of illite/smectite from rocks, <1 μm randomly oriented powders, and <1 μm oriented powder aggregates: the absence of laboratory – induced artifacts. *Clays and Clay Minerals*, **40**: 387-396.
- Rollins M. B. 1969. Sealing propperties of bentonite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, **16**: 415-423.
- Santos P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 802 p.
- Santos P. S. 1992. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. Revisada e ampliada São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1089 p.
- Schulz R. A. 1964. An apparatus for differential thermal analysis. *Clay MineralsBull.*, **5**: 279-289.
- Seidov. A. G., Alizade A. 1966. The formation and mineralogy of bentonites in Azerbaijan. *Clay Minerals*, **6**: 157-167.
- Środoń J. 1980. Precide identification of illite/smectite interstratification by x-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, **28**: 401-411.
- Stawiński J., Wierzchoś J., Gonzalez M. T. G. 1990. Influence of calcium and sodium concentration on the microestuture of bentonite and kaolin. *Clays and Clay Minerals*, **38**: 617-622.
- Thorez J. 1975. *Phyllosilicates and Clay Minerals - A laboratory handbook for their X-ray diffracton analis.* Bélgica. G. Lelote, 581p.
- Tkáč I., Komadel P., Müller D. 1994. Acid-treated montmorillonites – A study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. *Clay Minerals*, **29**: 11-19.
- Van Marel, H. W. & Beutelspacher, H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clar Minerals and treir Admixtures*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, Inc., 396 p.
- Van Olphen, H. & Fripiat, J. J. 1979. *Data Handbook for Clays Materials and other Non-Metallic Minerals*. New York. Pergamon Press Inc., 436 p.
- Virta R. L. 2000. Clays. Desenvolvida pela U.S. Geological Survey. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/190400.pdf>>. Acesso em jun. 2002.
- Watson I. 1981. US Bentonite markets - One up, two down. *Industrial Minerals*, **160**: 37-41.
- Weaver C. E. 1958. A Discussion on the origin of clay minerals in sedimentary rocks. *Clays and Clay Minerals*. p. 159-173.
- Wilson M. J. 1994. *Clay Mineralogy*. London, Chapman & Hall, 367 p.
- Wright F. B. 1992. Bentonite markets. *Industrial Minerals*, **294**: 43-52.
- Yamada H., Nakazama H., Yoshioka K., Fujita T. 1991. Smectites in Montmorillonite-Beidellite Series. *Clay Minerals*, **26**: 359-369.
- Zhu G. 1985. The bentonite industry in China. *Industrial Minerals*, **12**: 53-59.



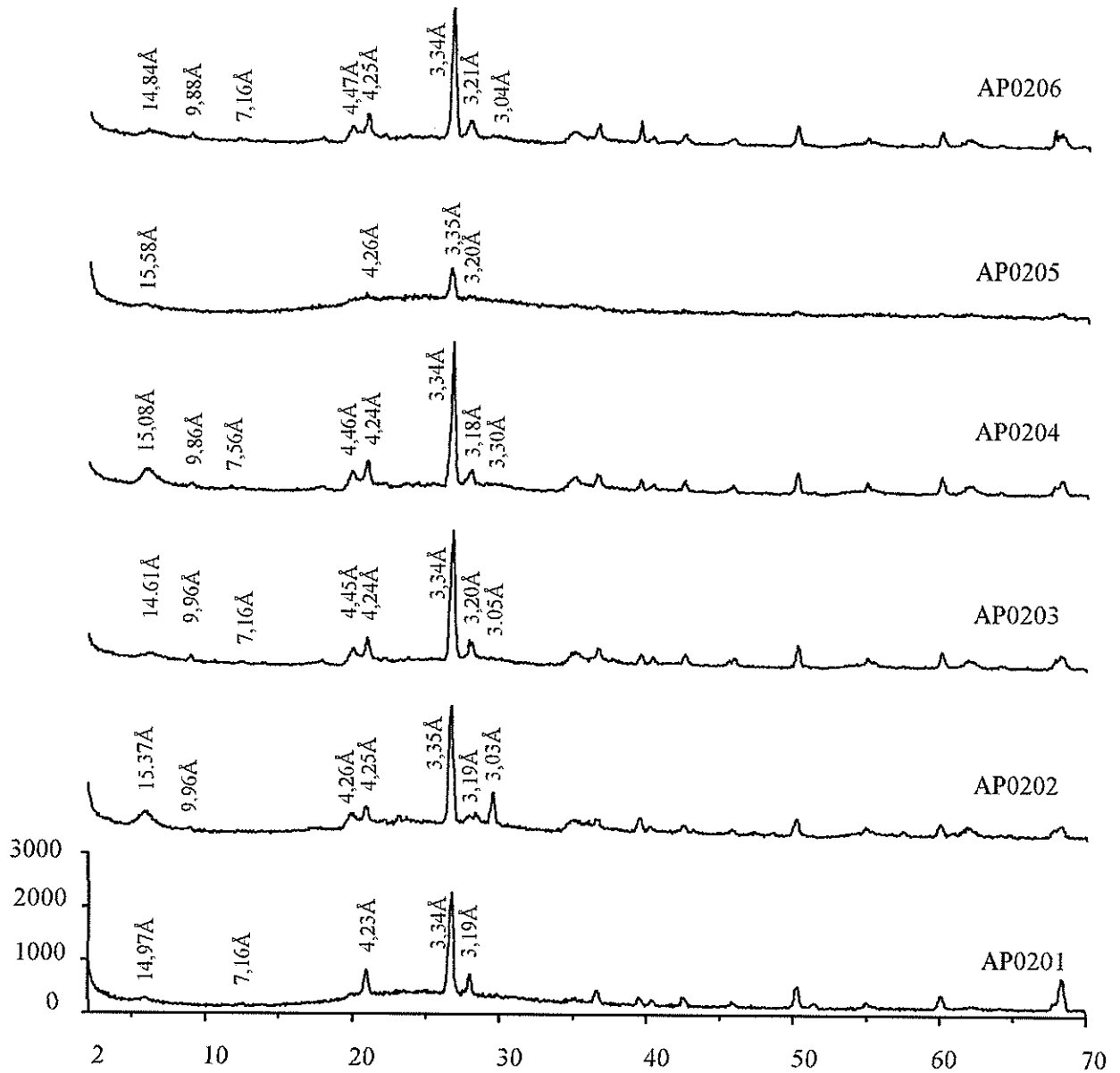
BIBLIOTECA FIC
ESPOL

ANEXO 01



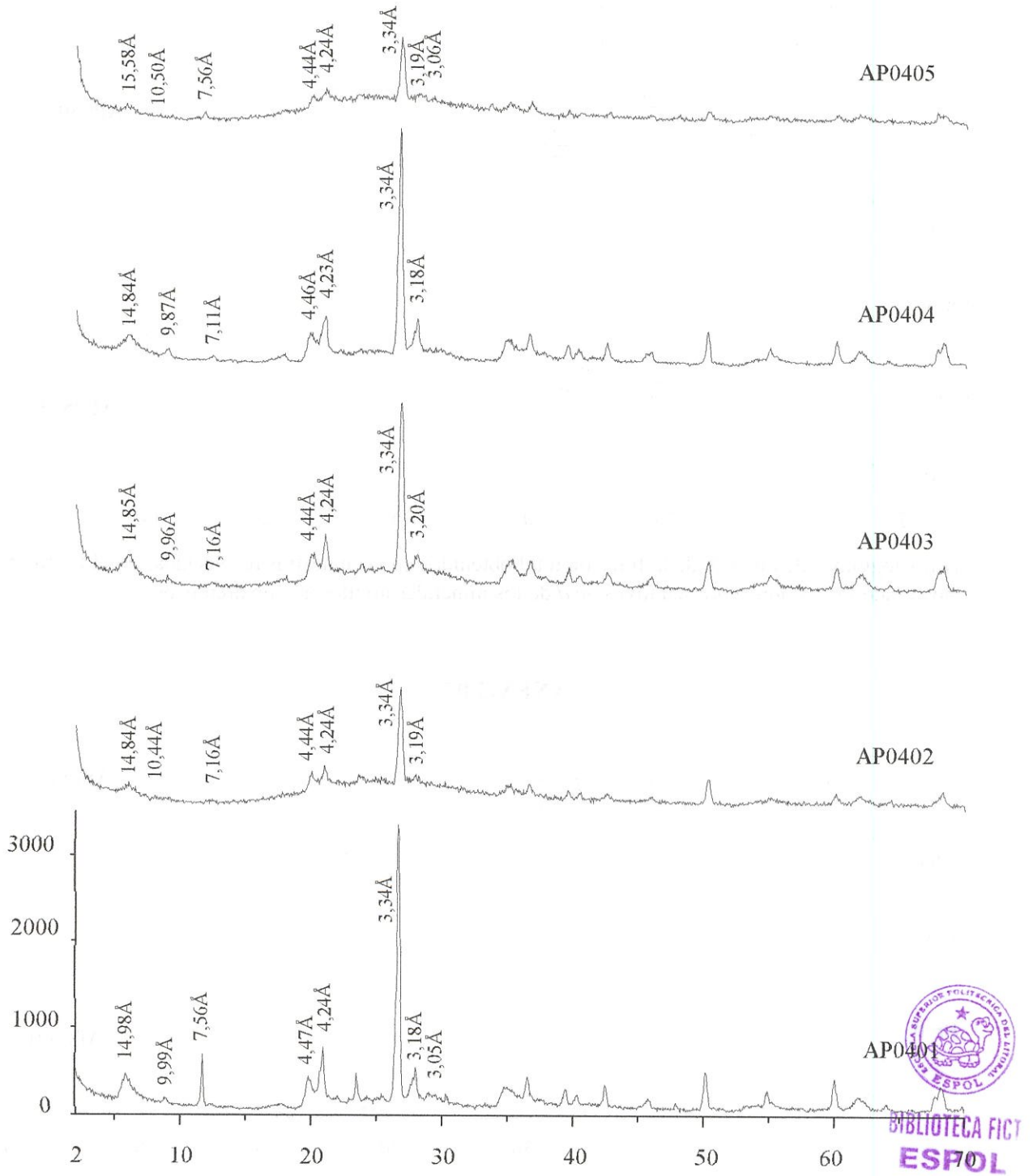
Variación de los porcentajes de humedad obtenidos en la arcilla recolectada en 06 perfiles del yacimiento de arcilla del área CENACA, en Guayaquil, Ecuador.

ANEXO 03



Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 02, mostrando los valores representativos de *d* de los minerales arcillosos y no arcillosos.

ANEXO 05

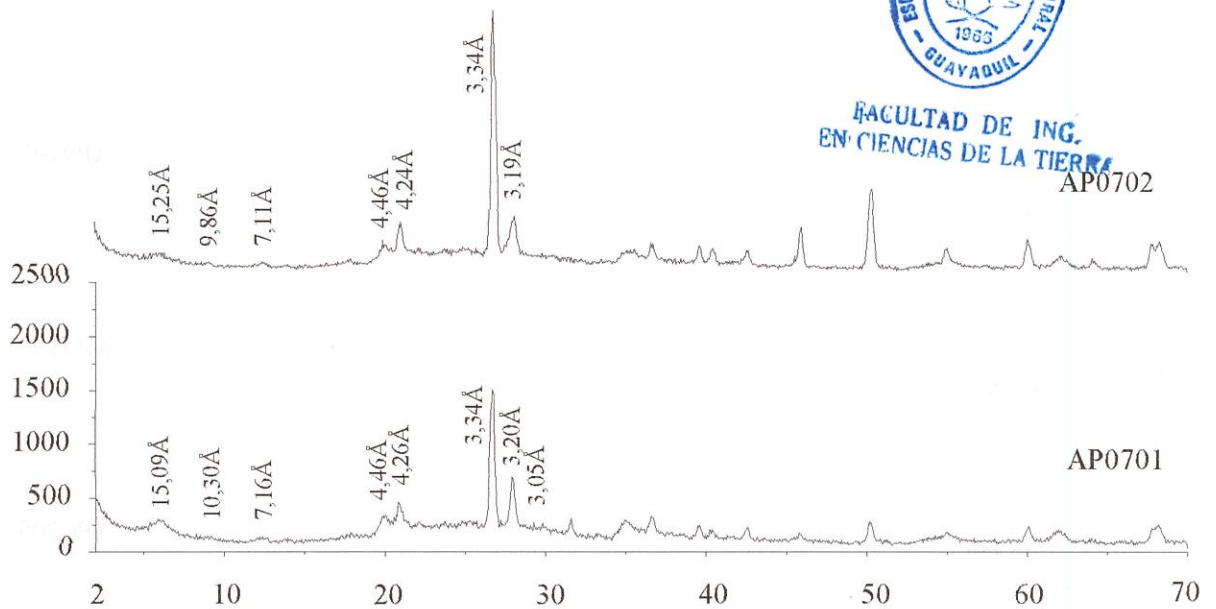


Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 04, mostrando los valores representativos de d dos minerales arcillosos y no arcillosos.

ANEXO 08

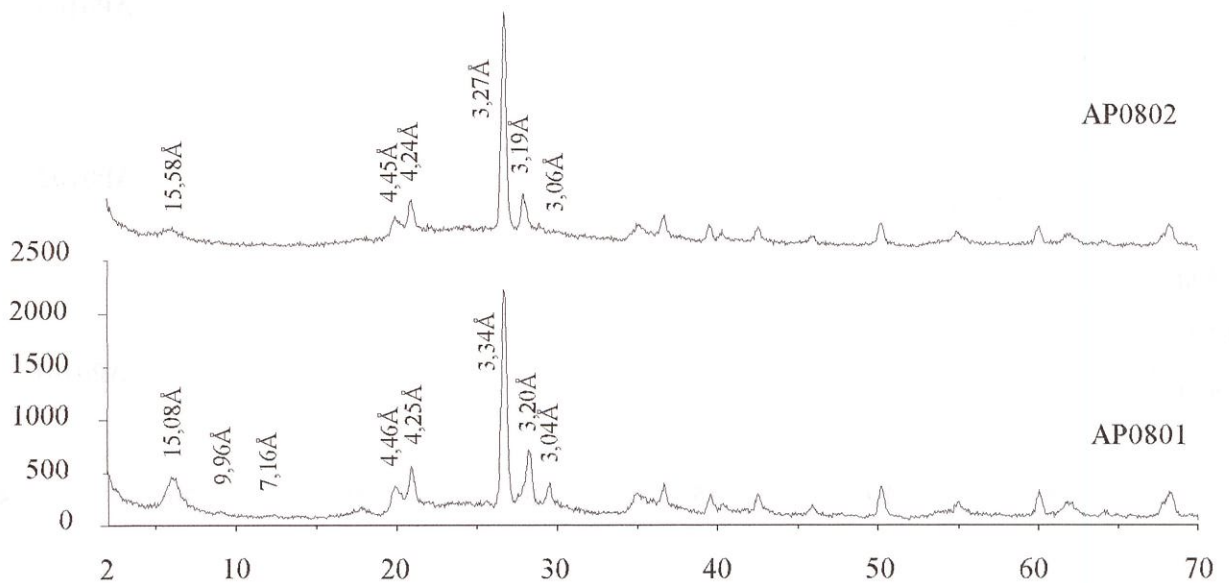
FACULTAD DE ING.
EN CIENCIAS DE LA TIERRA

AP0702



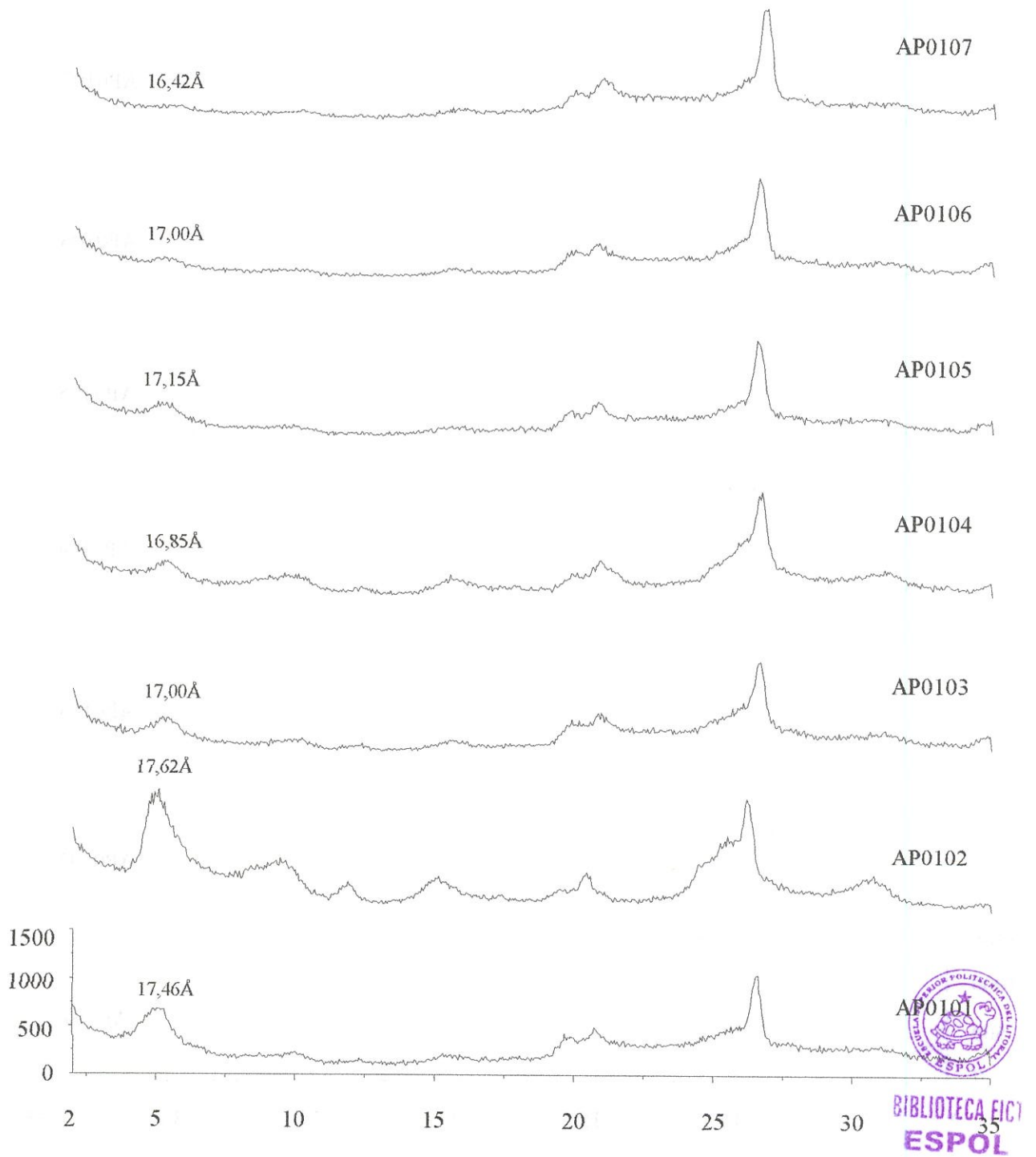
Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 07, mostrando los valores representativos de d de los minerales arcillosos y no arcillosos

ANEXO 09



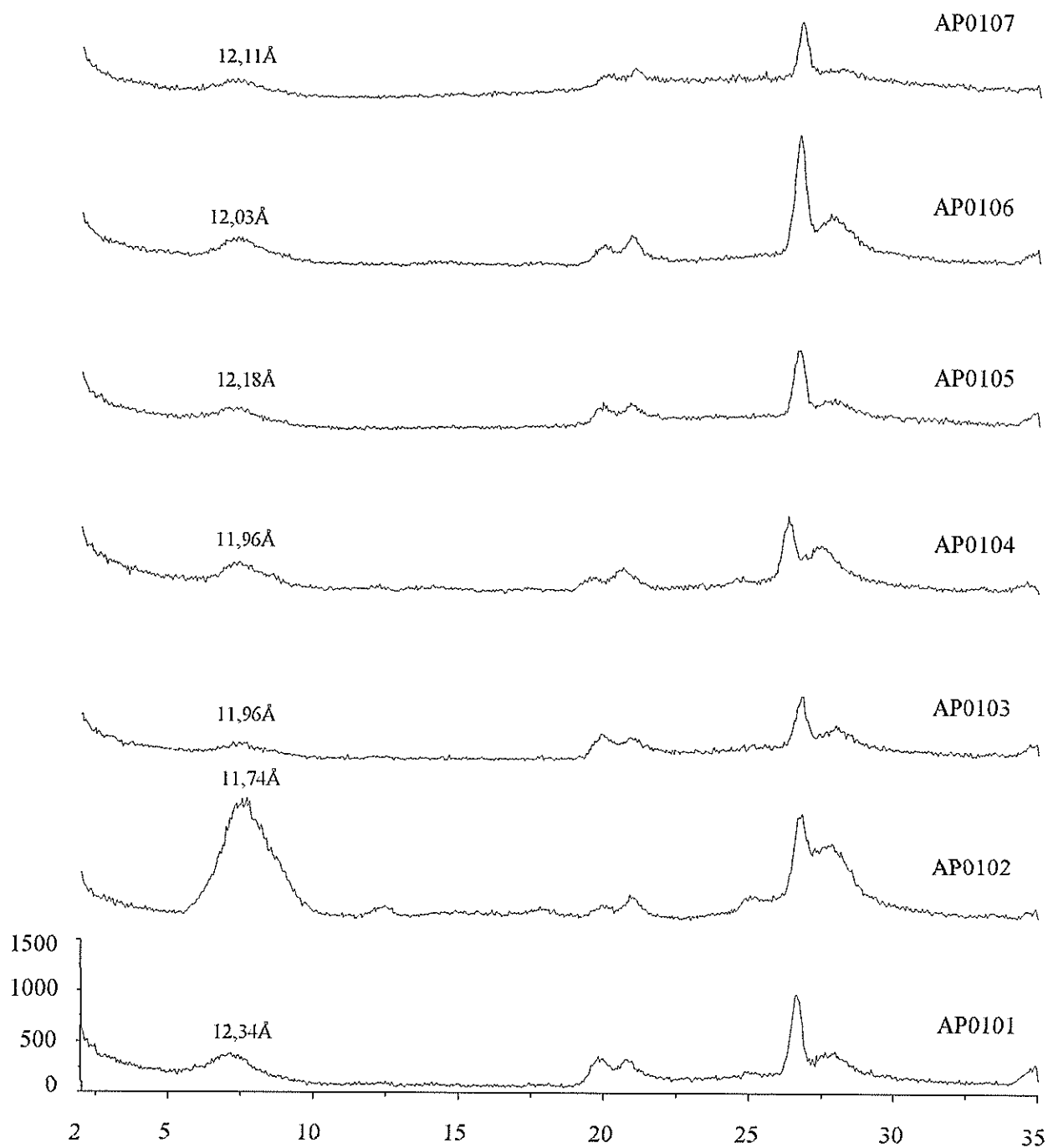
Difractogramas de rayos X de la fracción total obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 08, mostrando los valores representativos de d de los minerales arcillosos y no arcillosos.

ANEXO 11



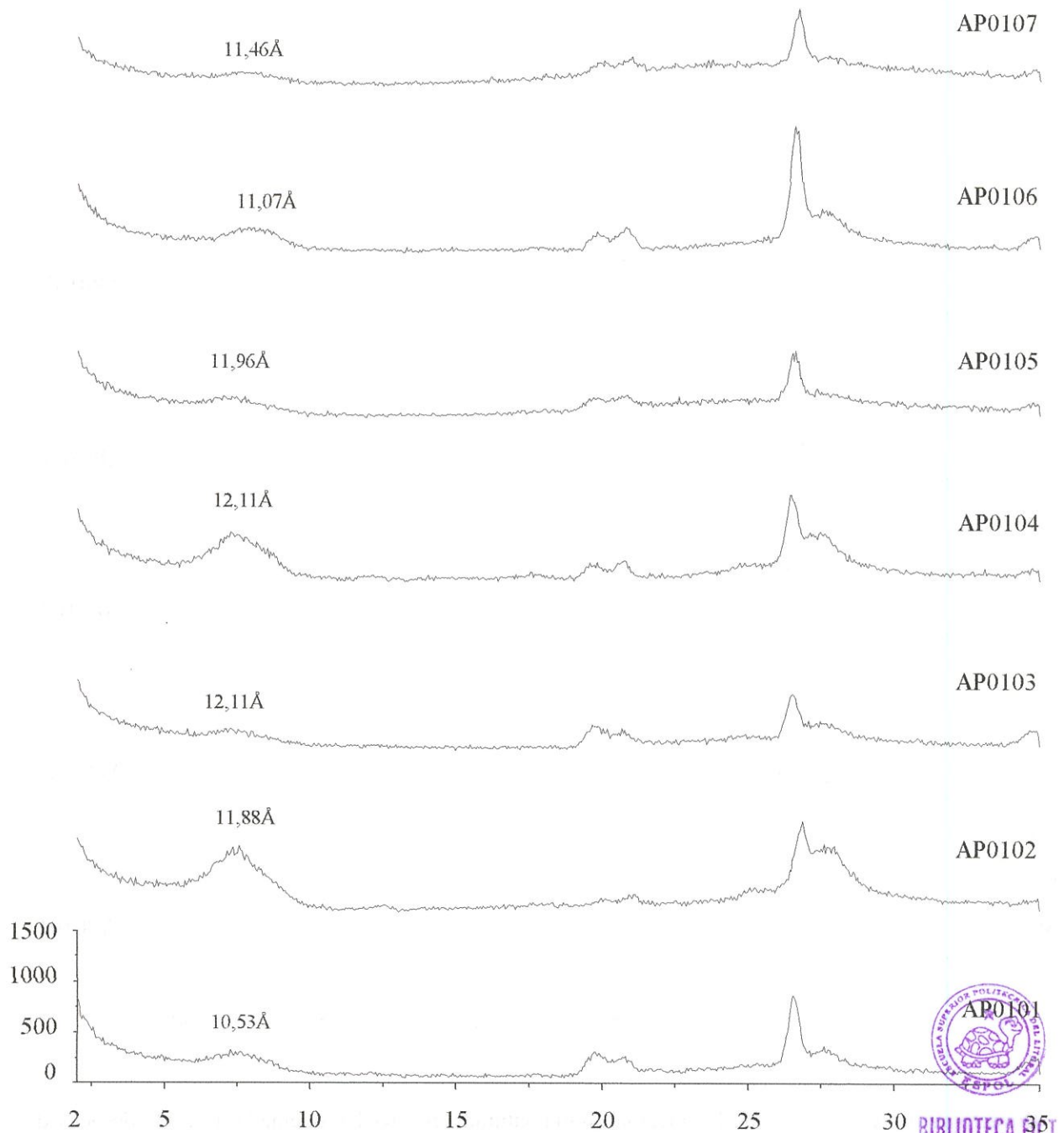
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con $MgCl_2$ y con etileno glicol obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de d .

ANEXO 13



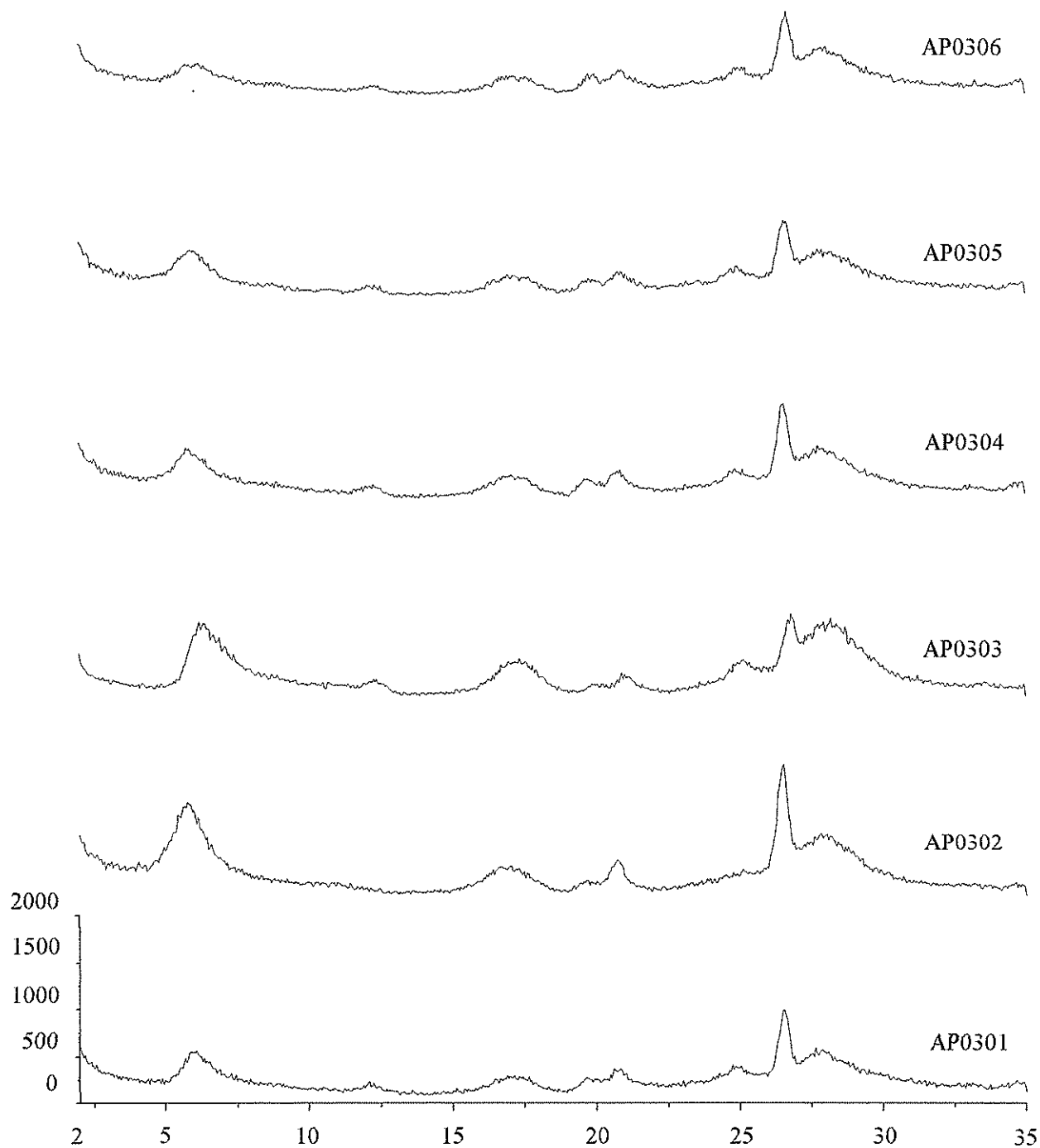
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y secada a temperatura ambiente, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de *d*

ANEXO 15



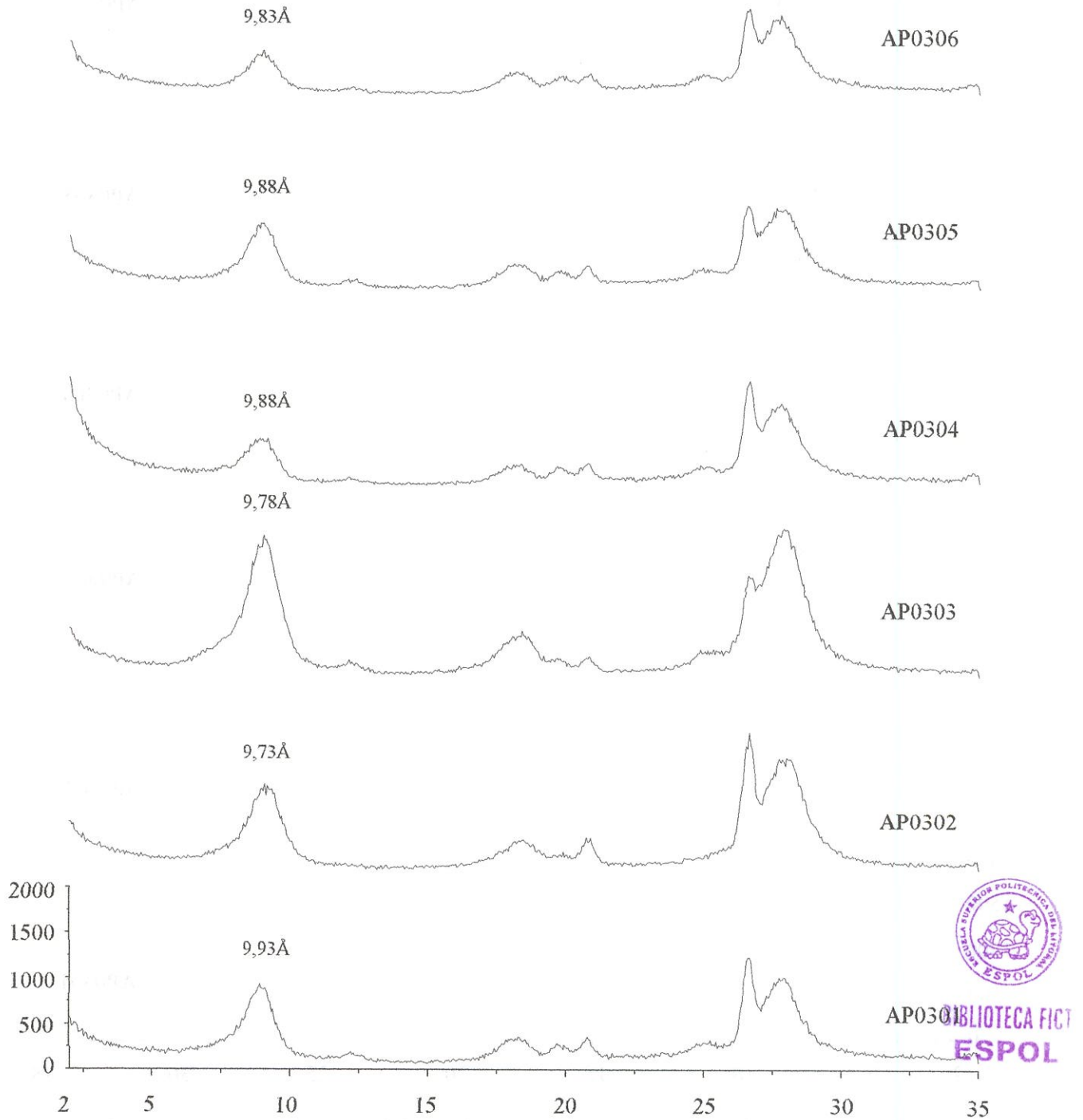
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y calentada a 300°C después de glicolada, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 01, mostrando los valores representativos de d .

ANEXO 17



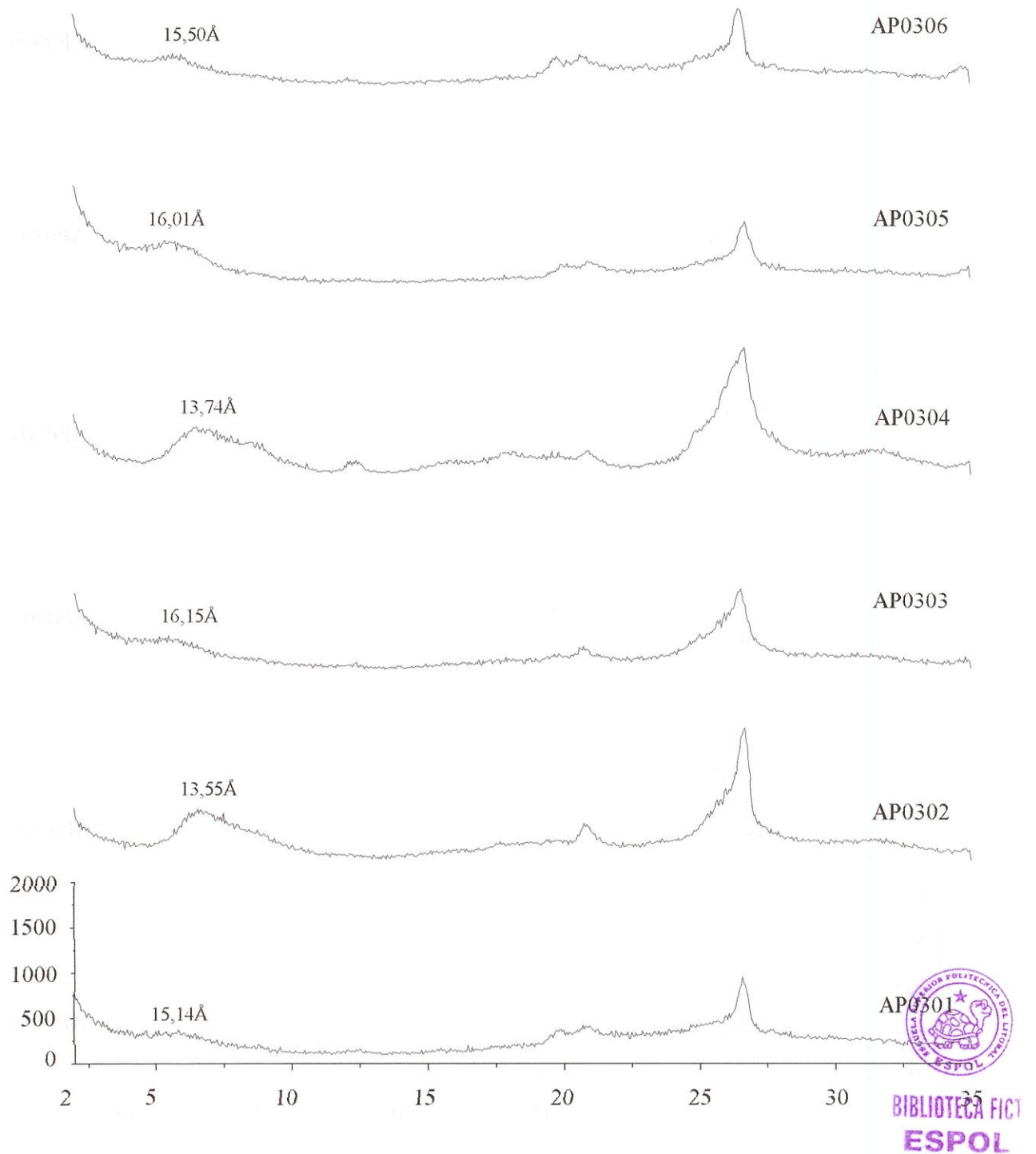
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con $MgCl_2$ y secada a temperatura ambiente, obtenidos en las muestras recolectadas en el Perfil 03, mostrando los valores representativos de d .

ANEXO 19



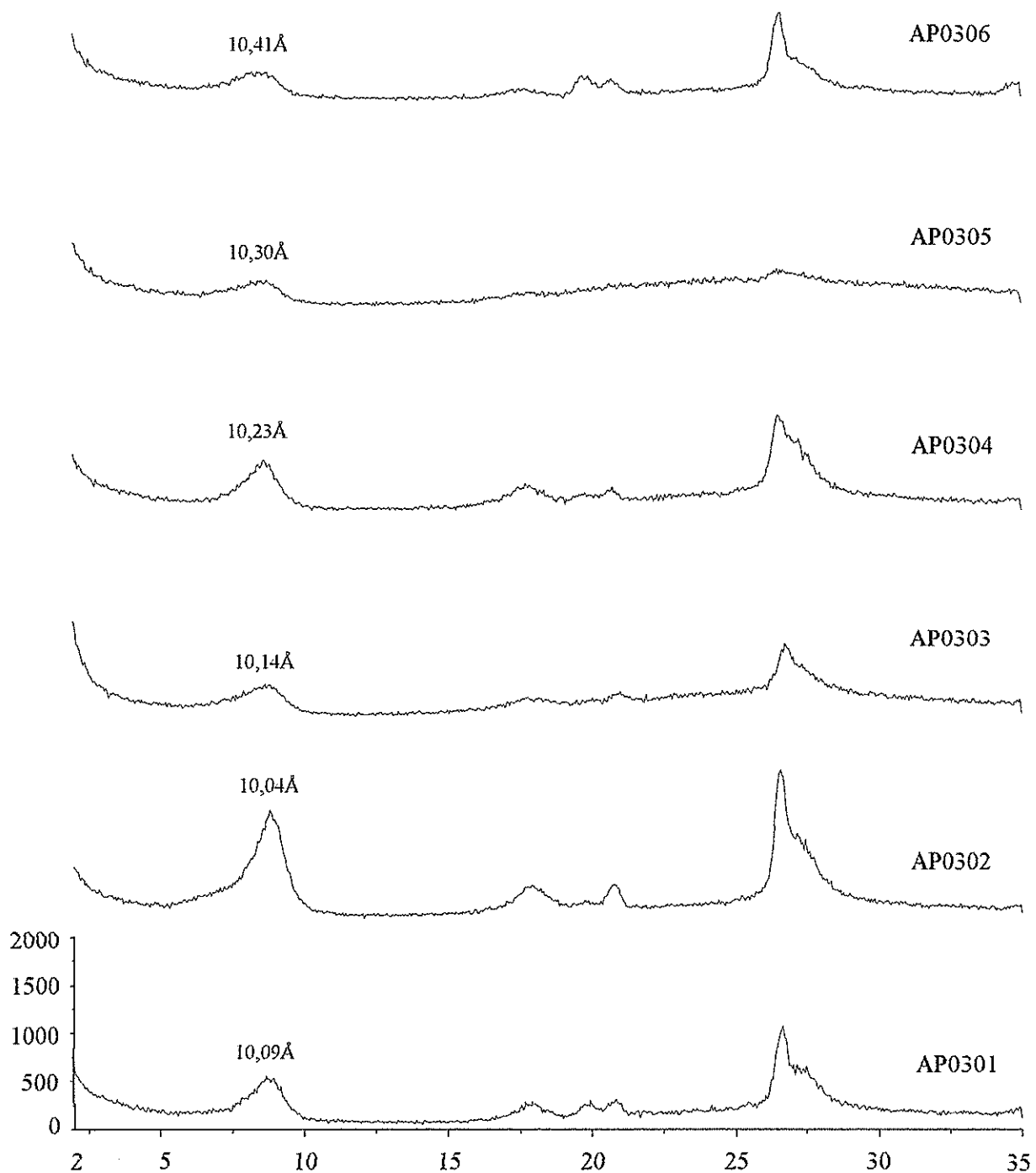
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con $MgCl_2$ y quemada después de glicoladas en las muestras recolectadas en el Perfil 03, mostrando los valores representativos de d

ANEXO 21



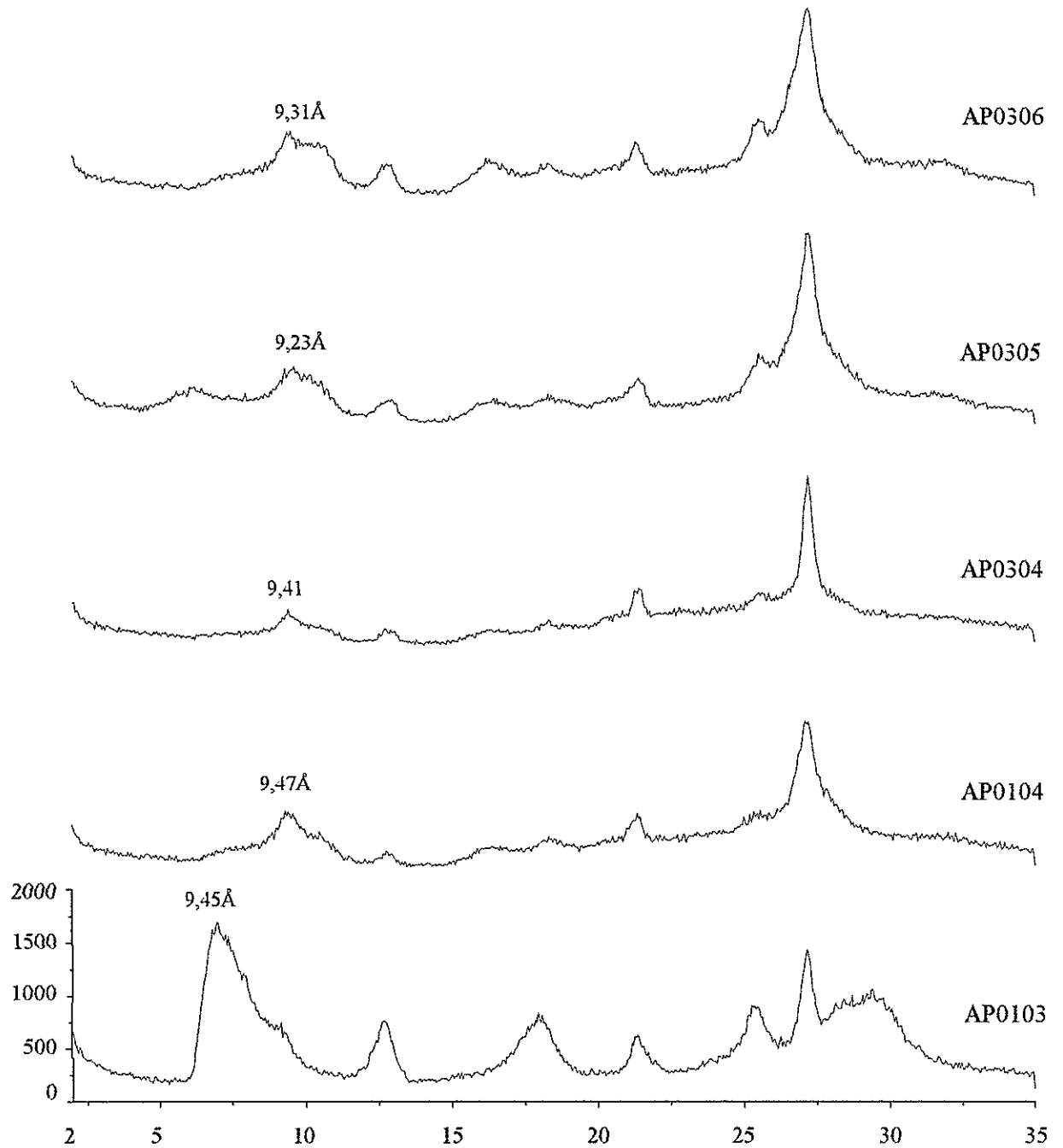
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y con etileno glicol en las muestras recolectadas en el Perfil 03, mostrando los valores representativos de d

ANEXO 23



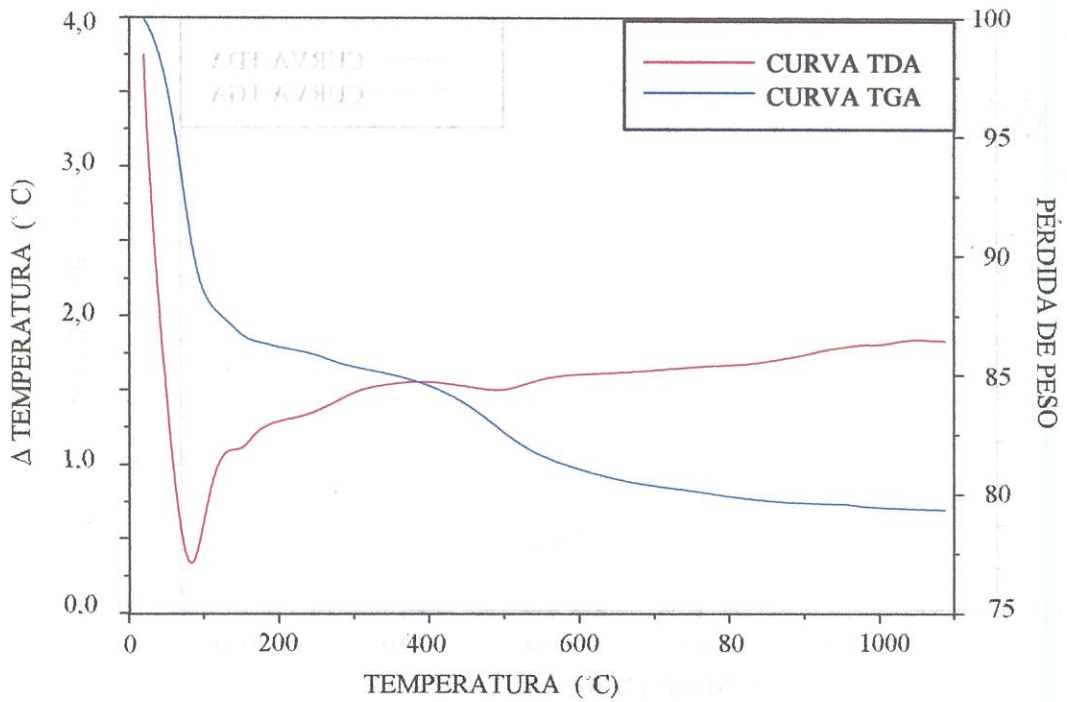
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla saturada con KCl y quemada a 500°C después de glicolada, en las muestras recolectadas en el Perfil 03, mostrando los valores representativos de *d*

ANEXO 25



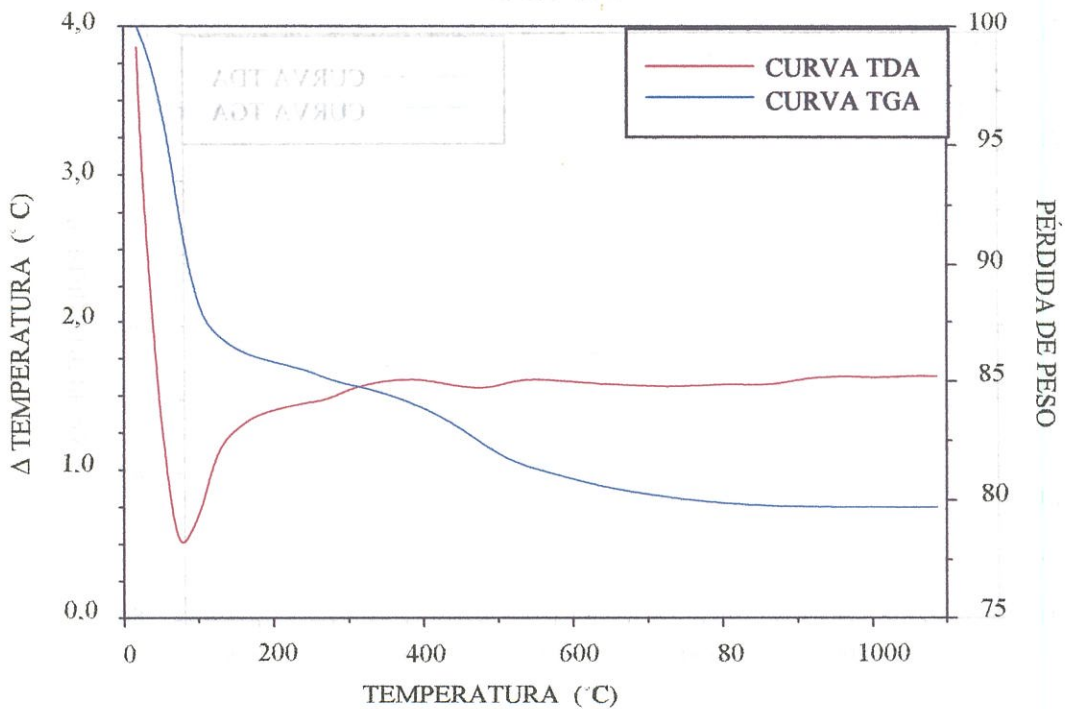
Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla de la montmorilonita saturada con LiCl y glicolada después de quemada a 300°C, mostrando los valores representativos de $d(001)$

ANEXO 27



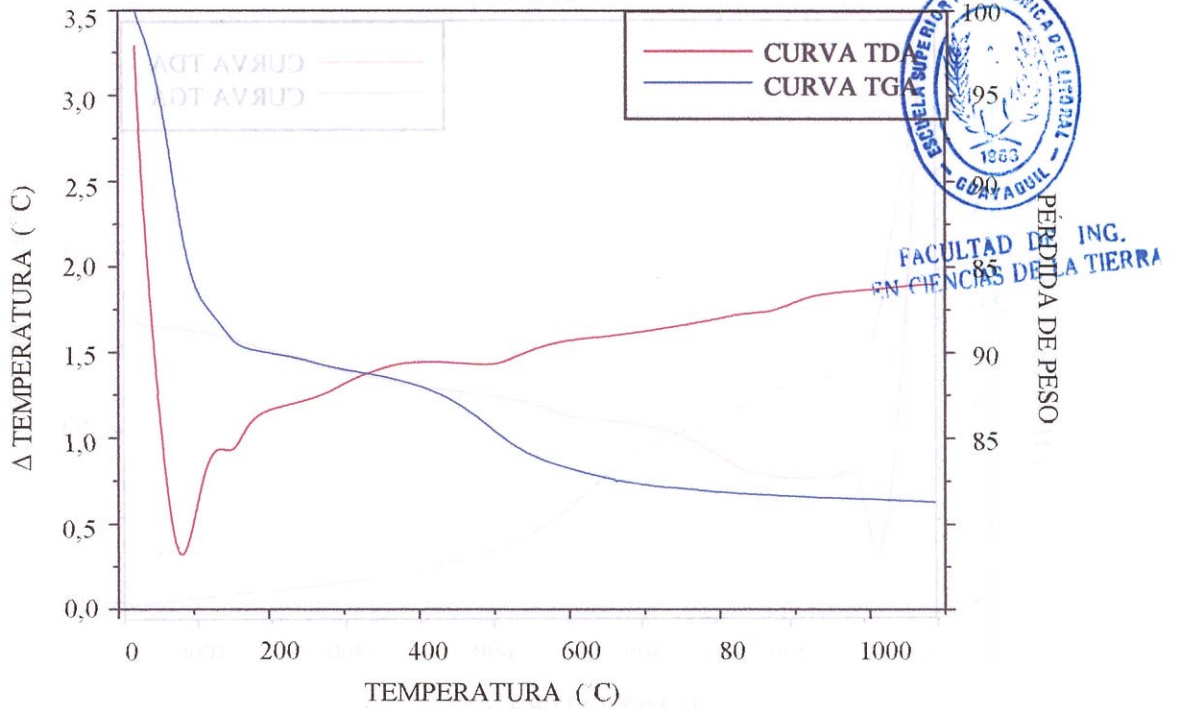
Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y térmico gravimétrico (TGA) de la fracción arcilla de la muestra natural AP0103 – Perfil 01.

ANEXO 28



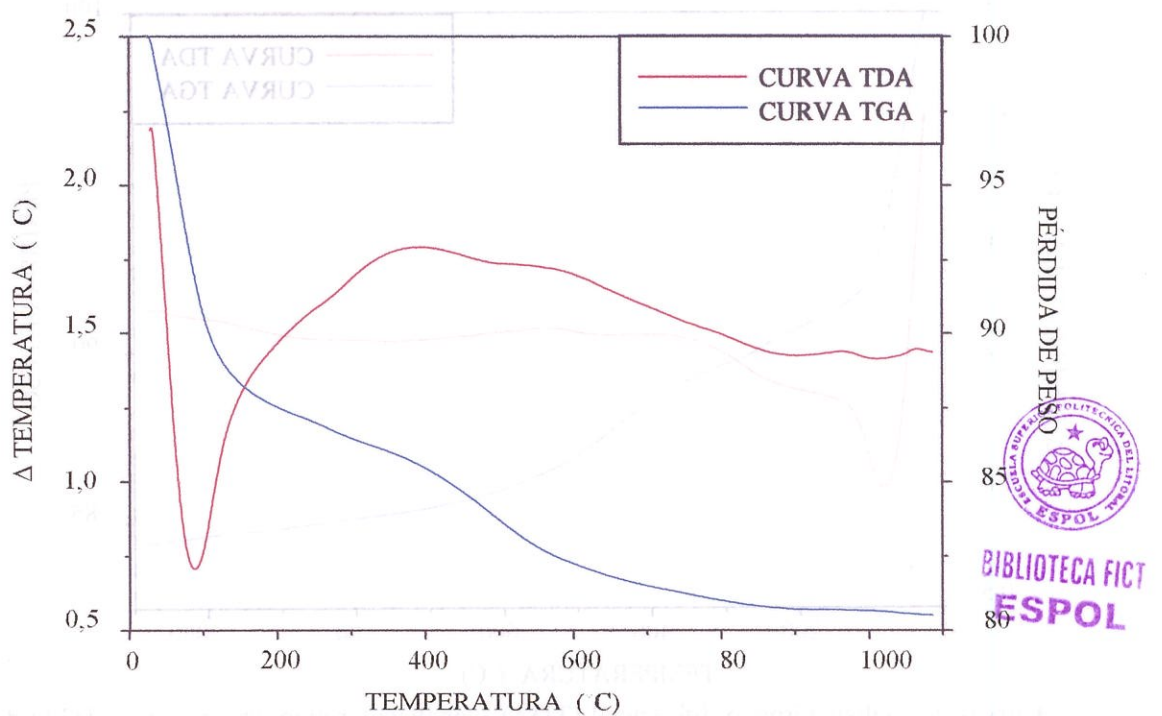
Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y térmico gravimétrico (TGA) de la fracción arcilla de la muestra activada AP0103 – Perfil 01.

ANEXO 31



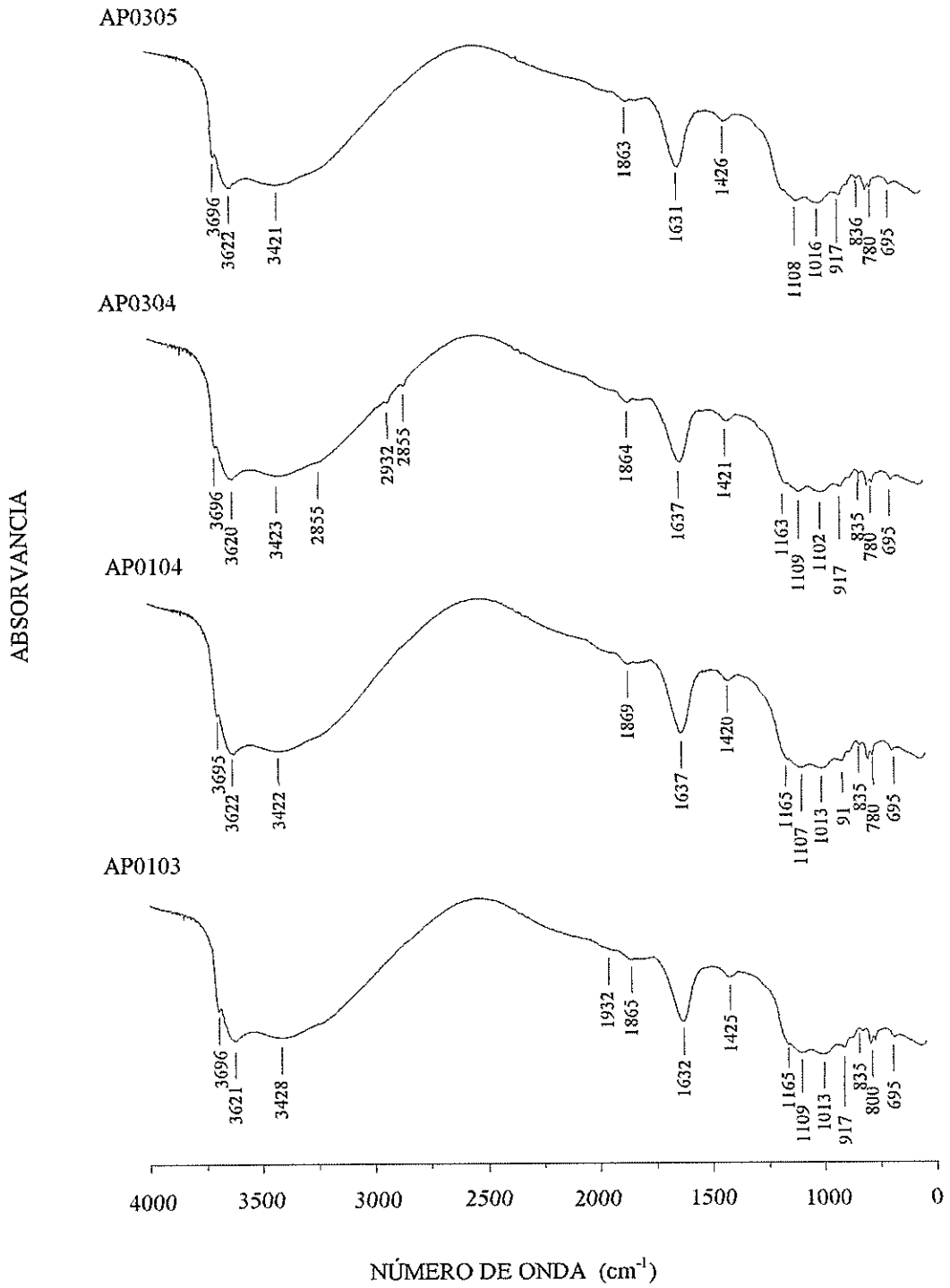
Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y térmico gravimétrica (TGA) de la fracción arcilla de la amostra natural AP0304 – Perfil 03

ANEXO 32



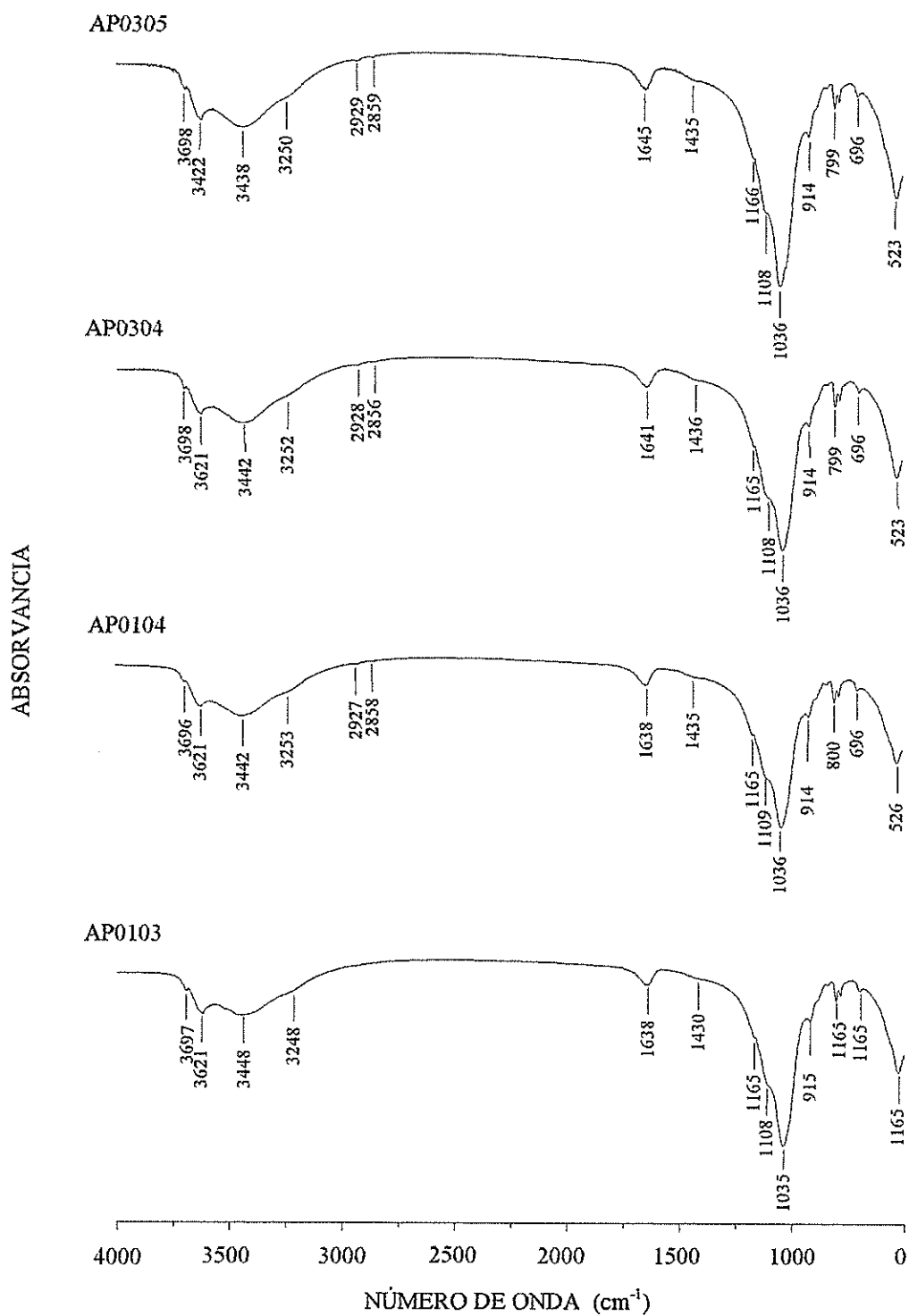
Curvas de análisis térmico diferencial (TDA) y térmico gravimétrico (TGA) de la fracción arcilla de la muestra activada AP0304 – Perfil 03

ANEXO 35



Espectros de infrarrojo por reflexión difusa obtenidos en 04 muestras naturales de la arcilla del área CENACA

ANEXO 37



Espectros de infrarrojo por transmisión en 04 muestras naturales de la arcilla del área CENACA.

Ficha de Aprobación

TESIS DE MAESTRÍA

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y TECNOLÓGICA DE LA ARCILLA DE GUAYAQUIL, ECUADOR.

AUTORA: ANA MERCEDES MORALES CARRERA

TUTOR: Júlio César Mendes

CO-TUTORA: Angélica Fortes Drummond Varajão

Aprobada en: 07 / 02 / 2003

PRESIDENTE: Júlio César Mendes

JURADO CALIFICADOR

Prof. Dr. Júlio César Mendes _____ DEGEO/UFOP

Prof. Dr. Paúl César Carrión Mero _____ FICT/ESPOL

Prof. Dr. Marcos Andrade Gonçalves _____ DEQUI/UFOP

Ouro Preto, 14 / 03 / 2003