

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA MINERALÓGICA ESTRUCTURAL DE DOS ARCILLAS BOLIVIANAS

Ticona Wilma⁽¹⁾, *Blanco Mario*⁽²⁾, *Cabrera Saúl*⁽¹⁾

¹Laboratorio Sólidos y Química Teórica, Instituto de Investigaciones Químicas UMSA, Campus Universitario, Cota – Cota. Calle Nro. 27. P. O. Box: 303, La Paz (Bolivia), ² Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), Campus Universitario, Cota – Cota, Calle No. 27, UMSA, La Paz (Bolivia).
Autor corresponsal: wilma.ticona@gmail.com

Key words: montmorillonita, arcilla, esmectitas, caracterización, estructura, ph'asa

ABSTRACT

The present article summarizes the chemistry, mineralogical and structural characterization of two “phasas” (clays montmorillonite type) strongly utility in traditional medicine in the “Altiplano” region of Bolivia, one from to Achocalla locality (La Paz) and other Andamarca (Oruro), Bolivia. Both present how phases of interest the clay montmorillonite, but the La Paz clay have more impurity (pheldespatate phases), in the other the minor phase impurity is the silice quartz type. The more Sodic – Potasic character of La Paz clay, in front of the calcic character of Oruro clay, this favoured the glycol and water adsorption, hydration end acid neutralization properties in the La Paz clay. In this sense this clay has better properties to your application in traditional medicine.

RESUMEN

El presente artículo resume la caracterización química, mineralógica y estructural de dos phasas (arcillas tipo montmorillonita) ampliamente utilizadas en el campo de la medicina tradicional en la región altiplánica de Bolivia, una de la localidad de Andamarca (Departamento de Oruro) y otra de Achocalla (Departamento de La Paz), Bolivia. Las dos presentan como fase de interés la arcilla tipo montmorillonita, siendo la de La Paz con un mayor contenido de impurezas fundamentalmente tipo feldespáticos, en la otra se presenta fundamentalmente como impureza pero minoritaria sílice tipo cuarzo. El mayor carácter Sódico – Potásico de la arcilla de La Paz, frente al carácter Cálxico del de Oruro, favorece en gran medida su capacidad como adsorbente de glicol o agua, de hidratación e hinchamiento, o neutralizante de un medio ácido. Por lo que la Arcilla de la localidad de Achocalla

presenta mejores características para su aplicación tradicional.

INTRODUCCIÓN

En Bolivia las palabras PHASA, p'asa, pasa, passa, pahsa, p'asalla, phasalla son diferentes formas en aymara (lengua local de la región Andina) o ch'aqo, ch'aqu, chaco, ch'ako, ch'aquo, chhacco, ch'akko, chachakko en quechua (lengua local de la región del valle de Bolivia)⁽¹⁾, que se utilizan para nombrar un material de grano muy fino, con características coloidales, compuesto de un mineral arcilloso o filossilicatos que pertenece al grupo de las esmectitas⁽¹⁾.

La caracterización Geológica de esmectitas define cuatro especies de arcillas: Montmorillonita, Vercullita, Illita y Caolinita, todas aluminosilicatos laminares⁽²⁾. Las phasas son materiales, cuyo aspecto macroscópico es consistente con las arcillas, han sido utilizados desde tiempos preincaicos para diferentes aplicaciones, entre ellas: en el consumo alimenticio como salsa agregada a papas amargas, en el campo medicinal los kallawayas (médicos naturistas aymaras) lo recomiendan para aliviar úlceras y dolores estomacales, tratar quemaduras y hemorragias persistentes, en el campo de materiales cerámico como materia prima para la fabricación de piezas de alfarería tradicional, lozas y azulejos. Otras aplicaciones de interés industrial extendidas en el mundo para materiales esmectíticos son como blanqueador en la fabricación de papel, componentes de pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos, farmacéuticos y agricultura, etc⁽³⁾. En el presente estudio se desarrolla la caracterización mineralógica, química y estructural de dos phasas, tradicionalmente consumidas en el mercado nacional en los departamentos de Oruro y La Paz - Bolivia.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización Química

ELEMENTO	MUESTRA W-4	MUESTRA W-5	MUESTRA W-4T	MUESTRA W-5T
	MAYORITARIOS (> a 5%)			
Si	XX	XXX	XX	XXX
Al	XX	X	XX	X
K	XXX	XX	XXX	XX
Fe	XXX	X	XXX	X
Ca	XX	XXX	XX	XXX
Ti	XXX	-	XXX	-
MINORITARIOS (1% a 5%)				
Ti	-	X	-	X
Sr	XXX	X	XXX	X
Zr	XXX	X	XXX	X
TRAZAS (< a 1%)				
Mg	XXX	XX	XXX	XX
Zn	XX	X	XX	X
P	X	X	X	X
Na	XXX	X	XXX	X
Rb	XXX	X	XXX	X
Cu	X	XX	X	XX
Ba	X	XX	X	XX
Ga	XX	XX	XX	XX
Nb	X	XX	X	XX

Tabla N° 1. Resultados semicuantitativos de la composición elemental de las muestras de partida W-4 y W-5 y de las muestras tratadas W-4T y W-5T, obtenidos por FRX. "x" indica una abundancia relativa de cada elemento dentro su categoría.

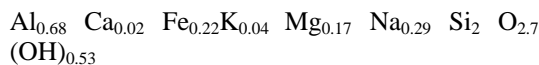
Los espectros de FRX permiten hacer una identificación semicuantitativa de la concentración de los diferentes elementos constituyentes de los materiales muestreados y los materiales tratados (W - 4, W - 5, W - 4T y W - 5T) (Tabla No 1). Permittiendo identificar la presencia de mayor contenido de Al, Fe, Sr, Zr Zn, Na, K y Rb en las muestras W-4 y W-4T, encontrándose fundamentalmente mayores contenidos de Si, Ca en las muestras W-5 y W-5T. La composición elemental cuantitativa obtenida por IPC, establece una correlación cercana a los resultados obtenidos mediante FRX.

COMPUESTO	MUESTRA W-4 T	MUESTRA W-5T
SiO ₂	62,15	77,38
Al ₂ O ₃	18,33	12,94
Fe ₂ O ₃	9,15	3,32
MgO	3,55	2,27
Na ₂ O	4,66	1,91
K ₂ O	0,99	0,60
CaO	0,59	1,43
TiO ₂	0,47	0,12
P ₂ O ₅	0,09	0,01
MnO	0,01	0,003
TOTAL	99,9	99,9
COD. LAB.		TMB4

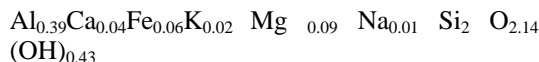
Tabla N° 3. Composición química cuantitativa de las muestras en la fracción menor a 2 µm: W - 4T y W - 5T obtenidas con IPC.

A partir de la composición química cuantitativa se puede determinar la formula estructural de las muestras tratadas⁽⁸⁾.

Muestra W - 4T



Muestra W - 5T



Caracterización Estructural

Los espectros de DRX de las muestras de partida W - 4 y W - 5 (Figura N° 1) permiten determinar como fase mayoritaria a esmectitas del tipo montmorillonita (MONTMOR). La muestra W - 4 presenta mayor impurezas, estimada en un 50 ± 5 % de: feldespatos de tipo albíta y sanidina (F), cuarzo (Q) y micas de tipo sericita (S). La muestra W - 5 se compone casi exclusivamente de esmectitas del tipo montmorillonita con un bajo contenido de sílice tipo cuarzo.

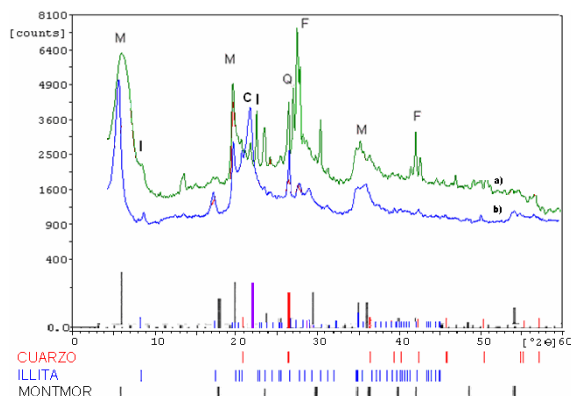


Figura N° 1. Espectros de DRX de las muestras a) W - 4 y b) W - 5.

El tratamiento de separación gravimétrica de las muestras ha permitido separar fundamentalmente la fase esmectítica, (Figuras N°2a) y 3a)). Para verificar el tipo de esmectita se ha empleado el método de muestra orientada en la fracción < 2 µm. Las figuras N° 2 y 3 exhiben tres difractogramas cada una correspondientes a las muestras W - 4T y W - 5T respectivamente, se muestra los espectros de DRX para las muestras tratadas por el método de muestra orientada, el comportamiento en estos difractogramas permite identificar que la muestra W-4T presenta un mayor desplazamiento de su señal 001 (de 12,0 Å a 17,0 Å) que la muestra W-5T (de 14,8 Å a 16,2 Å) cuando es tratada con glicol, sugiriendo su mayor capacidad de adsorción de glicol, al

mismo tiempo las muestras calcinadas a 500°C presentan espectros de difracción muy similares, cuyas señales son consistentes con una eliminación de aguas de hidratación de una arcilla tipo montmorillonita. Esta evaluación, como las formulas estructurales propuestas (obtenidas a partir del análisis químico ⁽⁸⁾) verifican en ambos casos la ocurrencia de montmorillonita como especie mineralógica mayoritaria.

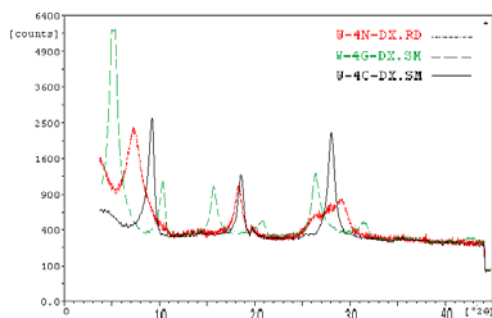


Figura N° 2. Espectros de DRX para el estudio de muestra W-T4: a) W-4N: muestra tratada W-T4, b) W-4G: muestra glicolada y c) W-4C: muestra calcinada.

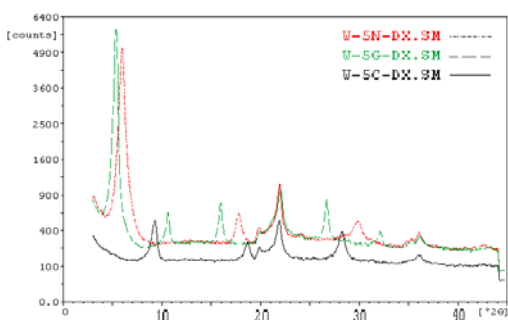


Figura N° 3. Espectros de DRX para el estudio de muestra W-T5: a) W-5N: muestra tratada W-T4, b) W-5G: muestra glicolada y c) W-5C: muestra calcinada.

Las microimágenes de SEM obtenidas para la muestra W - 4T permite verificar la textura tipo laminares y su disposición en hojas de los agregados característicos de materiales arcillosos (Figura N° 4.), las microimágenes obtenidas para la muestra W-5T muestra una morfología similar

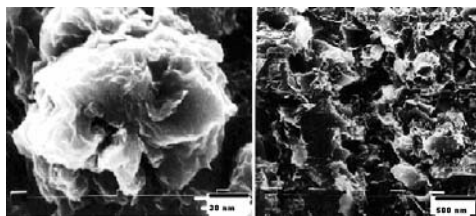


Figura N° 4. Microfotografías de las muestra W - 4T.

Evaluación de su capacidad de hidratación e Hinchamiento

La evaluación de su capacidad de hidratación e hinchamiento ha demostrado que la muestra W-4T presenta una mayor capacidad, observándose que fácilmente adsorbe agua generándose una gran hinchazón del material, y que a altas cantidades de agua este se comporta como gel. En cambio la muestra W-5T presenta una baja capacidad de hidratación e hinchamiento, no llegándose al estado gelificado.

Evaluación preliminar de neutralización de medio ácido

La muestra W-4T presenta una mayor capacidad de neutralización (Figura N°. 5) de un medio ácido, esto esta en consistencia con su mayor capacidad de hidratación e hinchamiento, lo que permite un intercambio de protones del medio con iones alcalinos y alcalinos térreos interlaminares del material arcilloso.

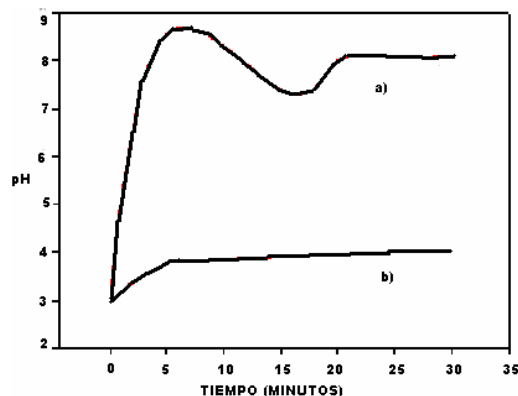


Figura N° 5. Comportamiento del pH en función del tiempo para las muestras: a) W-4T y b) W-5T.

La montmorillonita es una arcilla del grupo de las esmectitas, componente principal de las bentonitas, estructuralmente son aluminosilicatos laminares bidimensional. Su estructura básica es del tipo 2:1 formada por dos capas de tetraedros de Si⁴⁺ (con Al³⁺ como sustituyente isomórfico) en la parte externa, generando internamente una capa octaédrica de Al³⁺ (con Mg²⁺ o Fe²⁺, Fe³⁺ como sustituyente isomórfico) (capas T-O-T) ⁽⁹⁾. Estas capas, por causa de los sustituyentes, presentan déficit de carga eléctrica, por ello, estas unidades estructurales se unen unas a otras mediante cationes que entran en la estructura (Figura N° 5). Para la muestra W-4T la carga total de las capas T-O-T es -0.73 uaq, con un calculo equivalente en carga positiva de +0.72

uaq en cambio para la muestra W-5T es -0.45 uaq y +0.44 uaq respectivamente (Tabla N° 4), esto sugiere una mayor interacción iónica en la montmorillonita W-4T, permitiendo su mayor capacidad de interacción con agua, por otro lado esto es consistente con la presencia de un mayor contenido de Na^+ y K^+ en la muestra W-4T y Ca^{+2} en la muestra W-5T, donde la mayor energía de solvatación para el Ca^{+2} (-1650 KJ/mol) que la de Na^+ (-435 KJ/mol) o K^+ (-351 KJ/mol) permite también sugerir su difícil intercambio con moléculas de agua⁽¹⁰⁾. Estos resultados son consistentes con la mayor capacidad de adsorción de glicol, mayor hidratación e hinchamiento, y mayor capacidad de neutralización de medios ácidos de la muestra W-4T. Finalmente, a partir de estos resultados se puede sugerir que la muestra W-4T presenta las mejores características para su aplicación en el campo de la medicina o cerámica tradicional Boliviana.

MUESTRA	CARGA CAPA T-O-T (uaq)	CARGA CATIONES (uaq)
W-4T	-0,73	+0,72
W-5T	-0,45	+0,44

Tabla N° 4. Cargas calculadas para la capa T-O-T y de los cationes de acuerdo (uaq: unidades atómicas de carga)⁽⁸⁾.

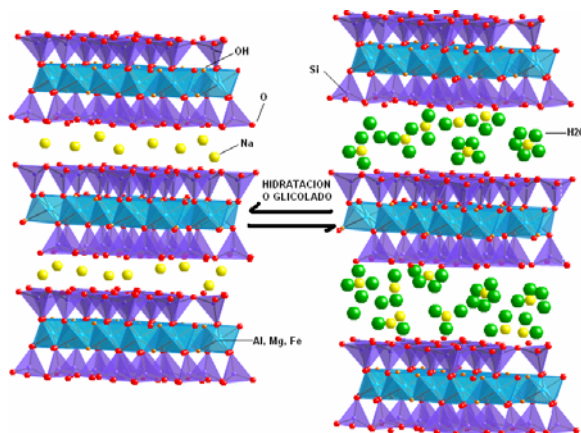


Figura n° 5. Diseño del proceso de hidratación e hinchamiento en la arcilla montmorillonita. (Programa Crystalmaker)

EXPERIMENTAL

Muestreo y tratamiento gravimétrico

El muestreo ha sido desarrollado en dos yacimientos de ocurrencia natural, ubicados en la

localidad de Achocalla (definida como W-4), la muestra de la región de Achocalla corresponden a un depósito cercano a la localidad homónima. En esta región ocurren sedimentos cuaternarios que corresponden al gran “flujo de barro de Achocalla”⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Estos materiales incluyen desde fragmentos de tamaños variables de una unidad de tobas volcánicas, denominada “Cinerita Chijini” que posiblemente al intemperizarse da origen a fracciones arcillosas de esmectitas, pero también, a sedimentos de la Formación La Paz, que es esencialmente limo arcilloso en sus niveles basales, con cuarzo, feldespatos, illita, caolinita y montmorillonita como componentes⁽⁶⁾ y en Andamarca (definida como W-5) ubicada en la parte norte del lago presenta serranías interaltiplánicas, están formadas por sedimentos terciarios, con algunos afloramientos de rocas cretácicas y muy esporádicamente por rocas paleozoicas. Andamarca presentan suelos salinos, sobre sedimentos arcillosos o arenosos, los suelos arcillosos son muy compactos y los arenales son sedimentos de arena fina, todas estas zonas no tienen vegetación o presentan ocasionalmente un tipo de vegetación herbácea latifoliada de hábito estacional⁽⁷⁾.

Estos yacimientos han sido originados a partir de sedimentos cuaternarios. Seleccionados a partir de encuestas realizadas a kallawayas (médicos tradicionales) de la región y a una evaluación de compra y venta de estos productos en mercados tradicionales del departamento de La Paz y Oruro. Las phasas han sido recuperadas de lentes muy irregulares donde afloran las fracciones más finas y de sedimentos depositados en pequeñas charcas superficiales, haciéndose el cuarteo correspondiente.

El proceso de separación de la fracción arcillosa ha sido desarrollado por un tratamiento gravimétrico (muestra tratada W - XT con X = 4 o 5), dispersando el material en una relación estándar de masa de muestra/agua, posterior a la agitación y reposo por 4 hora, se ha separado el líquido sobrenadante, del cual por centrifugación se ha obtenido la fracción arcillosa menores a 2 micras. El proceso ha sido desarrollado por dos veces, obteniéndose un orden de rendimiento promedio total de $6 \pm 2\%$ en relación peso/peso al material de partida.

Caracterización Química - Estructural

La caracterización química y estructural ha sido desarrollada por fluorescencia de rayos X (FRX), Inductively Plasma Coupled (ICP), difracción de

rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Los espectros de FRX fueron obtenidos en un equipo Rigaku, donde el generador de rayos X primario es de Cr y la dispersión λ fué regulada con varios cristales (LiF, Ge, EDDT, ADP, TAP) según el elemento a registrar.

El análisis por ICP fue desarrollado en un equipo IPC-OPTICOP PERKIN ELMER 53000 DV a un tiempo de integración 2 seg.; con 3 réplicas; flujo de gas argón 15 L/min; flujo de nebulizador 0.8 L/min; con automuestreador y un tiempo de lectura total de 3 minutos.

Los espectros de DRX fueron obtenidos en un equipo Rigaku Geigerflex, en un rango de $2\theta = 3^\circ$ a 60° con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

La verificación estructural del tipo de arcilla fue desarrollada por el método de "muestra orientada" que consiste en la deposición de material arcillosos sobre tres portamuestras a partir de una suspensión acuosa, por lo cual se recupera partículas con tamaños menores a 2 micras, la primera es simplemente secada (a), la segunda es tratada en atmósfera de glicol por 4 horas (b) y la tercera es calcinada a 500°C por una hora (c)., posteriormente cada muestra es sometida a espectroscopia de DRX.

Las micrografías de SEM han sido obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de marca Jeol T-100 con un Voltaje a 20.0 KV, Det Type. SUTW + Resolución; 136 Tiempo de corrido; 40.00 segundos.

Evaluación de la capacidad de hidratación e hinchamiento

La evaluación de la capacidad de hidratación e hinchamiento fue desarrollada de la siguiente manera: se realizo el secado de los productos W-4T y W-5T a 100°C por dos horas, a masas definidas de cada producto (1 gr) se le adiciono micro volúmenes de agua en función del tiempo, en un cada caso con amasamiento de la muestra y en otro por simple deposición, en ambos casos se evaluó el cambio de volumen del material y su comportamiento a la formación de geles.

Evaluación preliminar de su capacidad de neutralización.

A 0.3 gr. de la muestra tratada se adiciono 25 ml de una disolución acuosa de acido clorhídrico

con un pH de 3, previa agitación fue controlándose la variación del pH en el tiempo.

CONCLUSIONES

Las muestras estudiadas corresponden a sedimentos arcillosos que proceden de las regiones de La Paz (Achocalla) y Oruro (Andamarca), Bolivia. Estos sedimentos contienen una fracción fina compuesta esencialmente por esmectitas del tipo montmorillonita, la muestra de Achocalla es principalmente sódica – potásita, caso contrario la de Andamarca presenta un carácter cálcico, esta diferencia composicional favorece en el material arcilloso de Achocalla las propiedades de adsorción de glicol o agua, la hidratación e hinchamiento y la neutralización de medios ácidos, en este sentido se puede sugerir que esta ultima debería ser la mas recomendable para su utilización en medicina tradicional o cerámica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se esta desarrollando en el marco del proyecto interinstitucional "Estudio de minerales no-metálicos y su aplicación industrial" desarrollado entre el Instituto de Investigaciones Químicas (IQ) y el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), ambos de la UMSA. Los análisis han sido efectuados en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Geológicas.

REFERENCIAS

1. BROWMAN, David L. "Tierras Comestibles de la Cuenca del Titicaca: Geofagia en la Prehistoria Boliviana". Estudios atacameños. No.28, p.133-141. ISSN 0718-1043. 2004.
2. BESOAIN, E. "Mineralogía de arcillas de suelos" Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA. San José. Costa Rica. 1985
3. HRACHOVÁ Jana, Peter Komadel, Vladimír Stefan Fajnor, "The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite" ScienceDirectMaterials Letters 61, 3361–3365, November. 2006.
4. DOBROVOLNY, E. "Geología del Valle de La Paz". Publ. Min. Minas y Petróleo, N° 3 (especial). 153 p. 1962.
5. SERVANT, M. "Cuadro Estratigráfico del Plio-Cuaternario del Altiplano de los Andes

- Tropicales de Bolivia". Rev. De Geociencias. Vol. 1 N° 1. La Paz, 1977.
6. BLANCO Cazas M. "Consideraciones sobre la Contaminación Atmosférica de las Ladrilleras de la Ciudad de La Paz" Rev. de Geología, (En prensa)
 7. MARIN, Quintanilla Área de estudio y Proyecto de Manejo de Recursos Hídricos Hidroquímica, 2002.
 8. GALLAGA Ortega Yolanda G., Salvador Aguilar Beserra, Estela Ramos Ramirez "Determinación y análisis de formulas estructurales de esmectitas del estado de Guanajuato" vol 12, N°3, 2002 Mexico pp 70-75.
 9. LÓPEZ-LARA, Teresa "Mineralogical Characterization of Stabilized Soils". Postgrado de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro Cerro de las Campanas SN, CP 76010 México. 2004.
 10. FASSBENDER Hans W "Química de suelos", San Jose, Costa Rica 1986.