

INVESTIGACION Y DESARROLLO DE MATERIALES ARCILLOSOS

PARTE I: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, MINERALÓGICA Y ESTRUCTURAL DE ARCILLAS DE VIACHA Y KELLANI

Ticona Wilma^(a), Blanco Mario^(b), Ticona Julian^(a), Cabrera Saúl^(a)

^(a) Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), UMSA, La Paz, Bolivia. ^(b) Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), UMSA, La Paz, Bolivia.

Accepted: 21/11/12

Published: 09/12/12

Keywords: *arcilla, glicolación, caracterización, estructural*

ABSTRACT

It has been developed the chemical, mineralogical and structural analysis of two clay deposits in the department of La Paz, first in the area of Viacha (VIA-AMA), and the other one in the area of Kellani (KEL-PLO and KEL-ROJ). Both deposits have similar composition; clay material is in the order of 44 to 52 %, and granular material type quartz and - feldspar is in the order of 56 to 48 %. Additionally, it has been identified the important presence of iron, these materials are appropriate for red ceramic industry.

Corresponding author: wilma.ticona@gmail.com

RESUMEN

Se ha desarrollado la caracterización química, mineralógica y estructural de dos yacimientos de arcillas del departamento de La Paz, uno en la localidad de Viacha (VIA-AMA), y el otro en la localidad de Kellani (KEL-PLO y KEL-ROJ). Ambos yacimientos presentan composiciones similares, material arcilloso en el orden de 44 a 52 %, y material granular tipo cuarzo - feldespático en el orden de 56 a 48 %. Adicionalmente, se identificó la presencia importante de hierro, estos materiales son aptos para la industria de cerámica roja.

INTRODUCCIÓN

Bolivia es un país con importantes recursos minerales no metálicos S. Rivas (1) existiendo yacimientos de este tipo en la cordillera occidental y el precámbrico oriental. De hecho, en Bolivia históricamente se ha desarrollado una minería tradicional alrededor de estos yacimientos, orientada a su aplicación en la producción de materiales cerámicos (R.D. Torrez, 2001), en este proceso, inicialmente estos materiales solo eran producidos a partir solo de arcillas plásticas naturales única materia prima para la alfarería, si bien hoy en día existe un cambio en la cerámica moderna, con la incorporación de nuevos materiales para alcanzar la composición adecuada para diferentes productos de variada calidad, la arcilla es todavía el insumo que juega el rol principal. Existen arcillas en depósitos de naturaleza muy variable en muchas partes del mundo, y realmente no existen dos depósitos que tengan exactamente la misma composición de la "arcilla" y frecuentemente se encuentra diferencias dentro del mismo depósito en función del tamaño y su origen (ref. 6 C. W. Parmelee y L.R. Barrett, Some pyrochemical properties of pyrophyllite. J. A. Cer. S. 21 (11), 388 (1938)). Los minerales arcillosos son filosilicatos laminares de "filo"= hoja, cuyas láminas están compuestas por agrupaciones 1;11 ó T:0, 2;1 ó T:0:T, 2:1:1 ó T:0:T:0, (donde T es la capa tetraédrica y 0 es la capa octaédrica), con tamaño de partícula < a 2 µm, de diámetro (4×10^{-9} m o 2×10^{-9} m), estos materiales tiene la capacidad de absorber agua entre sus laminas lo que le da la propiedad de su plasticidad, adecuada para su aplicabilidad industrial, de hecho esta propiedad depende de la variedad de laminas y de los cationes inter laminares existentes, por lo que es necesario identificar adecuadamente estas características para su aplicación industrial. El presente estudio se caracteriza estructuralmente dos yacimientos de materiales arcillosos, los cuales están actualmente siendo utilizados para la producción de cerámicos a nivel microindustria.

SECCION EXPERIMENTAL

Identificación de áreas de estudio y muestreo

Las muestras fueron tomadas de dos depósitos, Kellani y Viacha, ubicadas en la provincia Murillo, distante a unos 25 Km de la ciudad de La Paz y entre ambas localidades hay una distancia de 10 Km de distancia. (Figura N°1).



Figura. 1.- Ubicación de las áreas de estudio del proyecto.

Viacha (v)

Actualmente el municipio de Viacha presenta un alto nivel de degradación de suelos fundamentalmente por una explotación irracional y desordenada del materiales arcilloso (Figura N° 2), hoy existen más de una cincuentena de ladrilleras, cuya producción, por cada fabrica, oscila entre las diez mil y quince mil piezas por día, es decir la demanda de material arcilloso es alta.

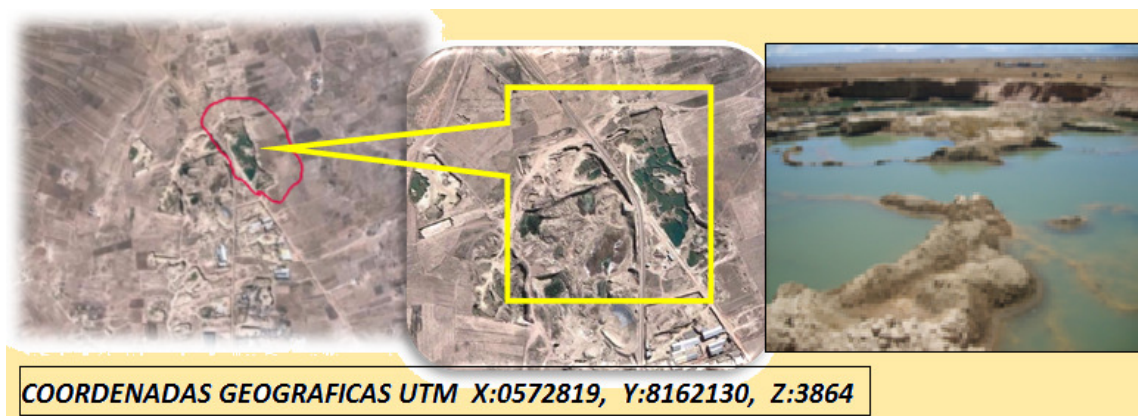


Figura N° 2. Uno de los frentes de explotación de material arcilloso en la zona de Viacha que ha creado una "fosa de por lo menos 9 Km² por 2 a 10 metros de altura.

Dadas las características homogéneas en estos yacimientos se tomo 16 muestras en diferentes lugares del yacimiento, por los procesos de explotación a cielo abierto, se identifica una fosa de forma irregular de una extensión de aproximadamente 9 Km² con una profundidad variable desde zonas de 2 metros hasta 12 metros.

Kellani (k)

Kellani, al encontrarse cerca de las fabricas de ladrillo emplazadas en Viacha, también se han utilizado como materia prima, fundamentalmente porque muchos de los productores tienen propiedades en el sector para su explotación, este sector es una gran meseta, la cual tiene bancos de arcilla del orden 10 a 12 metros de profundidad (Figura N° 3). En este yacimiento se identifico dos materiales arcillosos, diferenciados fundamentalmente por el color, uno amarilloploro en la parte superficial del depósito con un ancho promedio de 2 a 3 metros, y el otro de color rojo en la

parte más profunda con un alto 10 metros, por lo tanto se realizó un muestreo respetando ambos estratos identificados.



Figura N° 3. Uno de los frentes de explotación de material arcilloso en la zona de Kellani que aprovecha el escarpe de una terraza de 8 a 10 metros de altura.

Método de muestreo e identificación.

El muestreo se realizó aprovechando los frentes de trabajo o explotación actuales, abriendo 40 canales de 10 cm x 20 cm x 10 cm perpendiculares a los estratos, obteniéndose entre 10 a 12 Kg en cada estrato estudiado. Las muestras se sometieron a procesos de cuarteo trituración, molienda y clasificación por tamaño (Tyler). Las muestras han sido identificadas por su lugar de origen y color (Tabla N° 1).

Tabla N°1. Identificación y caracterización geomorfológica de las muestras

Código de Muestra	Procedencia	Características Geomorfológicas
VIA-AMA	Viacha, La Paz	Sedimento arcilloso de color amarillo.
KEL-PLO	Kellani, La Paz	Sedimento arcilloso, untuoso al tacto, de color plomo.
KEL-ROJ	Kellani, La Paz	Aspecto de sedimento arcilloso de color rojo.

Métodos de Caracterización Química y Estructural.

Espectroscopia de fluorescencia de rayos X, obtenidos con un equipo Rigaku, donde el generador de rayos X primario es de Cr y la dispersión λ fue regulada con varios cristales (LiF, Ge, EDDT, ADP, TAP) según el elemento a registrar. El análisis químico cuantitativo fue realizado con la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente IPC –Plasma, de marca, Perkin Elmer, modelo, Optima 5300 DV, Tiempo de integración 2 s.; con 3 réplicas; flujo de gas argón 15 L/min; flujo de nebulizador 0,8 L/min; con auto - muestreador. Difracción de rayos X (Rigaku – Geigerflex), los espectros fueron obtenidos en un rango de $2\theta = 3^\circ$ a 60° , con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$. El difractograma obtenido ha sido ajustado y comparado con modelos “estándares” de los patrones de difracción provenientes de la base de datos X-PERT. El análisis térmico Diferencial y Termo gravimétrico, TG – ATD, se llevó a cabo en un equipo Netzsch, mod. STA 409C, hasta 1450°C . Método de caracterización de muestra orientada: En esta metodología es necesario separar la fracción arcilloso por el método gravimétrico, que consiste en dispersar la muestra en agua, decantación por 4 horas, y separación del líquido sobrenadante y su centrifugación, en el cual se encuentra la fracción arcillosa. El producto pasa por un tratamiento auxiliar deglicolación y calcinación. Ambos tratamientos causan expansión distintiva o reducción de los planos $hkld_{(001)}$ (parámetro de celda unidad c) que es mensurable en el difractograma.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización química

Fluorescencia de rayos X

El análisis semi - cuantitativo por FR – X permite identificar la composición elemental en cada muestra (Tabla N° 2).

Tabla N° 2. Elementos identificados por FRX en las muestras en su estado natural.

MUESTRA	MAYORITARIOS	MINORITARIOS	TRAZAS
VIA-AMA	K, Si, Al, Fe	Ti, Ca	P, Mg, Ba, Sr, Rb Zr, Mn, Na
KEL-PLO	K, Si, Al, Fe	Ti, Ca	P, Mg, Zr Ba, Sr, Rb, Zn, Na
KEL-ROJ	K, Si, Al, Fe	Ti, Ca	P, Mg, Ba, Sr, Rb, Zr, Cu, Na

IPC-Plasma

La composición elemental cuantitativa que se muestra en la tabla N° 3, establece una correlación cercana a los resultados obtenidos mediante FR – X. Se destaca los elevados contenidos de sílice y alúmina presentes en las muestras estudiadas consistentes con la presencia de material arcilloso, así como el alto porcentaje de óxido de hierro, lo que justifica la presencia de color.

Tabla N° 3.- Resultados del análisis químico de ICP.

% ÓXIDOS	MUESTRA		
	VIA-AMA	KEL-PLO	KEL-ROJ
SiO ₂	50,56	52,12	49,68
Al ₂ O ₃	25,88	29,91	27,9
Fe ₂ O ₃	7,65	6,50	8,74
K ₂ O	5,92	6,38	5,75
MgO	2,00	2,03	1,97
CaO	1,33	0,69	0,23
Na ₂ O	0,35	1,00	0,70
MnO	0,04	0,04	0,06
SO ₄	0,200	1,71	0,28
P ₂ O ₅	0,00	9,29	0,11
Cu ppm	61,02	76,58	61,00
Zn ppm	206,96	209,19	86,59
Co ppm	24,27	24,53	29,16
B mg/kg(ppm)	<0,1 ppm	<0,1 ppm	142,2
Humedad	0,85	1,12	0,926

*Caracterización estructural**Difracción de Rayos (DRX)*

Las señales del espectro de Difracción de Rayos – X, para la muestra proveniente de Viacha (Figura N° 4) (mostrada a modo de ejemplo) corresponde al difractograma interpretado de la de la muestra de Viacha (VIA-AMA), en la que se destaca las fases mayoritarias de arcillas (Vermiculita, Illita, y Caolín ≈ 44 %), identificándose también la fase característica del Cuarzo y feldespatos (≈56 %). Estos porcentajes son consistentes con el análisis químico cuantitativo realizado por ICP, donde se sustenta los altos porcentajes de Si, Al, y Fe. Las señales del espectro de Difracción de Rayos – X, para las muestras proveniente de Kellani (KEL-PLO, KEL-ROJ) (Figura N° 5), permite identificar similar composición en estas especies de silicoaluminosa presentando fases cristalográficas como material arcilloso Clorita, Caolín e Illita (≈49%- 52%), también hay que destacar la presencia de un contenido importante de cuarzo y feldespato del tipo Albita, estos resultados son consistente con el alto contenido de Si y Al que presentan en la tabla N° 3.

Muestra orientada

Para una identificación precisa del tipo de mineral arcilloso presente en estas muestras, se ha empleado los productos arcillosos obtenidos a partir del proceso gravimétrico de separación (partículas de tamaño < 2 μm) a tratamientos de muestra orientada (Normal=N, Glicolada=G, Calcinada=C).

Los espectros de Difracción de Rayos X de los tres estados en que se analizaron una misma muestra son individualizados como registro: Normal (trazo verde), Glicolada (trazo azul), y Calcinada (trazo rojo) (Figuras N° 6 a, b, y c), en ninguna de las tres muestras se identifica desplazamiento de la señal d_{001} , entre la muestra Normal y Glicolada, en consistencia que en todos los casos se hace imposible la incorporación de glicol en el espaciado interlaminar.

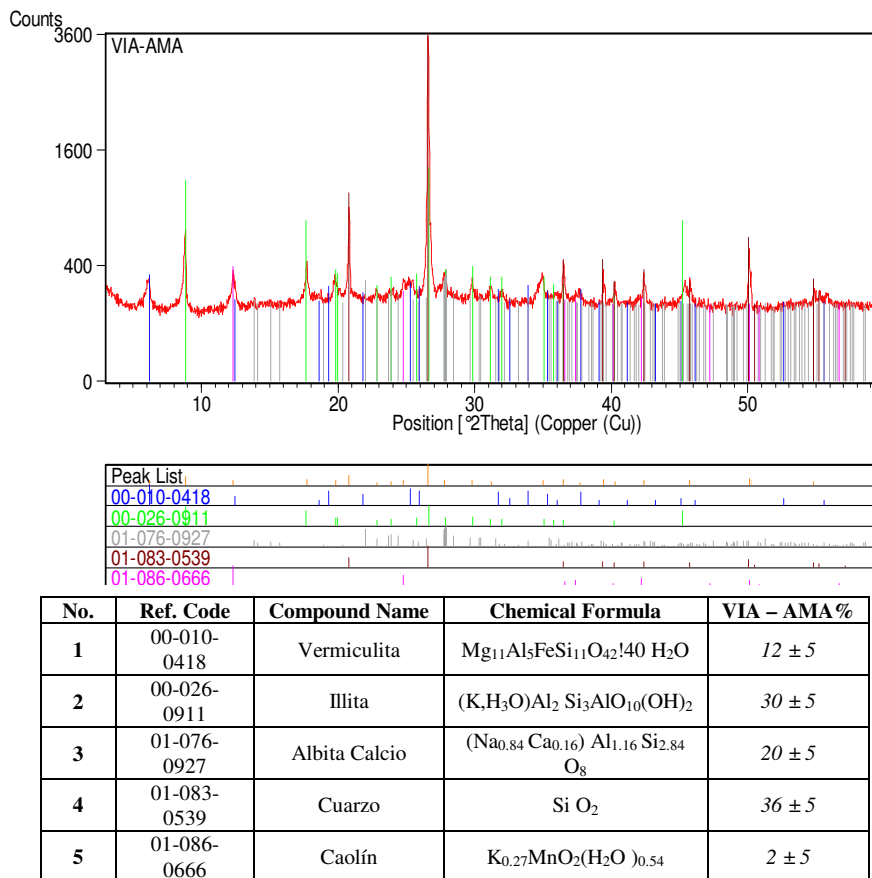
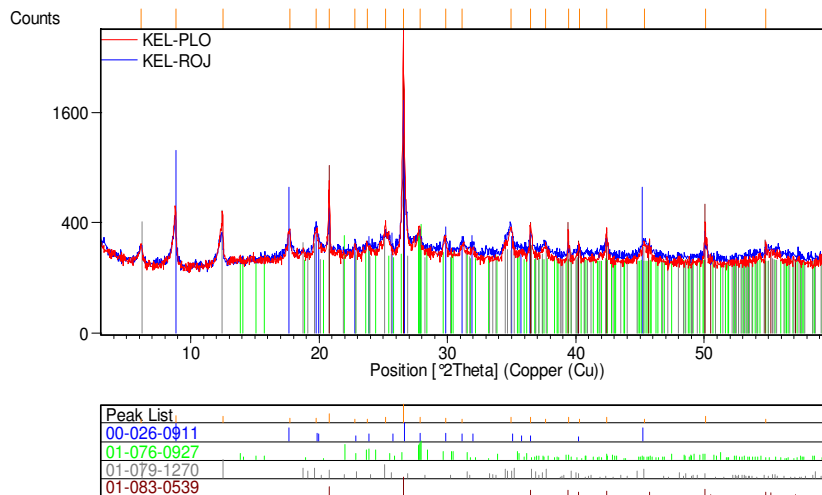


Figura N° 4. Espectro de Difracción de Rayos – X e identificación de los minerales presentes de las muestras de Viacha.

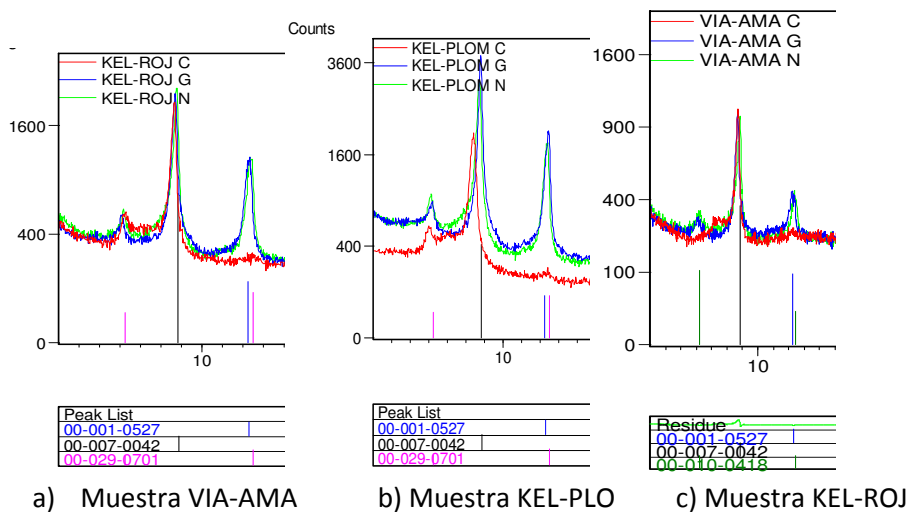
Se pudieron verificar que las muestras KEL-PLO y KEL-ROJ no presentan una disminución e incremento del espacio interlaminar de la reflexión d_{001} , con el tratamiento de etilenglicol y calcinado, este comportamiento es característico de la Clorita e Illita (Tabla N°4). Con respecto a la muestra VIA –AMA presenta un comportamiento diferente, con el tratamiento térmico ya que existe una disminución del espaciado interlaminar ($d=13,90\text{Å}$ a $d=12,03\text{Å}$), este comportamiento es característico de la arcilla Vermiculita. A $d_{001}=7\text{Å}$ en las tres muestras presenta una destrucción de estructura al ser calcinados confirmando la presencia del Caolín (Tabla N°4).

En las tres muestras se genera un pico endotérmico que aparecen entre 95 a 250°C correspondiendo a la pérdida de agua de humedad (secado de la muestra) lo cual implica una pérdida de masa entre ≈ 4 y 5 %: a 210°C se advierte una débil reacción endotérmica solo en la muestra VIA-AMA que representa la salida de agua adsorbida por la Vermiculita en los bordes de sus cristales, la pérdida de masa es poco significativa (menos del 0.1%). El agua atrapada en la superficie de los cristales de la Illita, Caolín y Clorita, es expulsada entre 180 – 190°C produciendo una reacción endotérmica y una pérdida de masa en aproximadamente 0,2 a 0,3%. Finalmente, una reacción endotérmica importante común en las tres muestras, se produce a 540°C, reacción que corresponde al colapso de las estructuras de la Caolín Clorita y Vermiculita, implicando la salida de elementos volátiles, incluyendo al agua de cristalización, dando una pérdida de masa entre 8 y 10 %. A temperaturas superiores y de manera diferenciada para cada muestra, se observan débiles reacciones endotérmicas y exotérmicas producto de la destrucción total de las estructuras arcillosas, la formación de óxidos, espinela y alúmina, reacciones que no tienen mayor trascendencia en la pérdida de masa de la muestra.



No.	Ref. Code	CompoundName	Chemical Formula	KEL-ROJ %	KEL-PLO %
1	01-083-0539	Quartz	Si O ₂	20 ± 5	28 ± 5
2	00-026-0911	Illite	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ Al ₀ 10(OH) ₂	40 ± 5	36 ± 5
3	01-079-1270	Clorita	(Mg _{2.96} Fe _{1.55} Fe _{.136} Al _{1.275})(Si _{2.622} Al _{1.376} O ₁₀)(OH) ₈	8 ± 5	7 ± 5
4	01-076-0927	Albite	(Na _{0.84} Ca _{0.16})Al _{1.16} Si _{2.84} O ₈	28 ± 5	23 ± 5
5	00-001-0527	Caolín	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	4 ± 5	6 ± 5

Figura N°5. Espectro de Difracción de Rayos – X e identificación de los minerales presentes de las muestras de Kellani.



No.	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
1	00-001-0527	(Caulinita)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
2	00-007-0042	(Illita)	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3.1} Al _{0.9})O ₁₀ (OH) ₂
3	00-029-0701	(Clorita)	(Mg,Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (O H) ₈
4	00-010-0418	(Vermiculita)	Mg ₁₁ Al ₅ Fe Si ₁₁ O ₄₂ ·40H ₂ O

Figura N° 6.- Registros DRX en “muestra orientada”: Normal (azul), Glicolado (verde), y Calcinada a 550°C 1 hora (rojo), correspondiente a las muestras: a) KEL-PLO; b) KEL-ROJ y c) VIA-AMA, para evaluar en comportamiento en el espacio basal “d” a 14, 10 y 7Å.

Tabla N° 4. Comparación de las señales características d_{001} de los espectros de DRX de las muestras normales (N), glicolada (G), y calcinada (C).

Mineral	Espacio basal de d (001)	Efecto de la glicolación a 1hora	Efecto a una temperatura de 550°C durante 1hora
Vermiculita	14-15 Å (001)	No cambia	Disminuye en etapas hasta 9-9,5 Å
Micas (Illita)	10 Å (002)	No cambia	No cambia
Cloritas	13 -14 Å (001)	No cambia	No cambia
Caolín	10 Å (001)	No cambia	Destruye

ATD – TG

En la Figura N°7 se presenta los termogramas ATD -TG para cada uno de las muestras estudiadas.

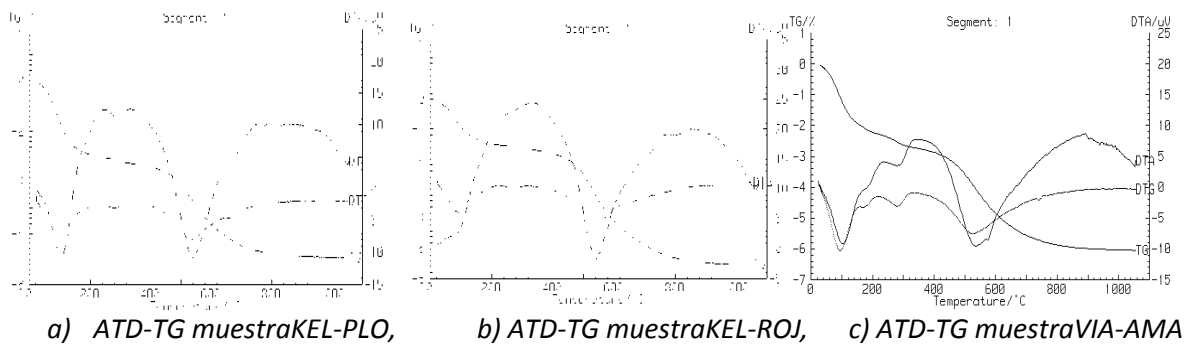


Figura N° 7. Termogramas de Análisis térmico diferencial y termo gravimetría a) muestra KEL-PLO, b) muestra KEL-ROJ, c) muestra VIA – AMA.

Caracterización morfológica

Las microimágenes de SEM que se muestran en la Figura N° 8 (a), permite verificar la textura tipo laminar de los agregados característicos de materiales arcillosos. Esta estructura laminar se debe a la conformación estructural de las unidades tetraédrica y octaédrica del tipo T-O-T en el caso de las Illitas y Vermiculitas, y T-O-T-O en el caso de la Cloritas Figura N° 8 (b).

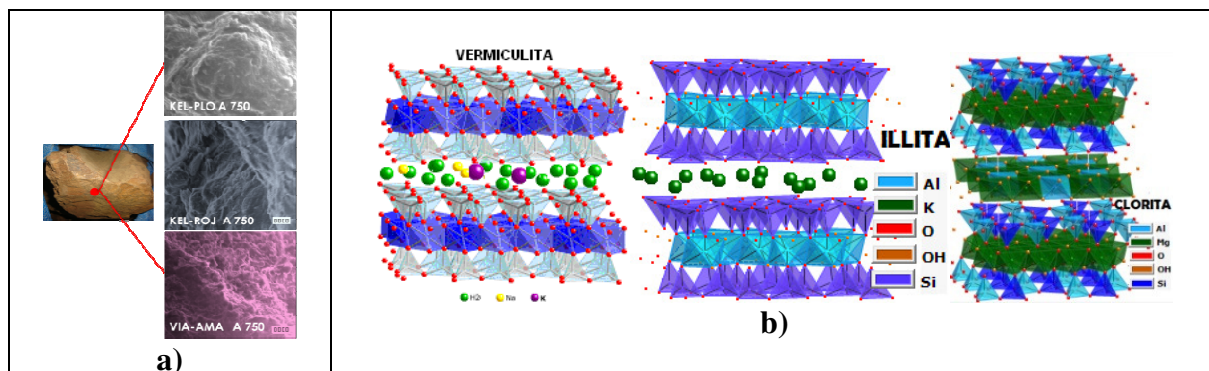


Figura N° 8. a) Microfotografías SEM que muestran la estructura laminar de los agregados en las muestras KEL-PLO, KEL-ROJ y VIA-AMA. b) estructuras laminares T-O-T y T-O-T-O de las arcilla que compones esas muestras

CONCLUSIONES

En el área de Kellani afloran sedimentos arcillosos de origen lacustre denominados Formación Ulloma de edad pleistocena antigua, mientras que en el área de Viacha los sedimentos de igual carácter, pertenecen al Lago Ballivián

de edad pleistocena reciente. Las arcillas identificadas para la muestra de Viacha (VIA-AMA) son un 44 % del mineral, se ha identificado una mezcla de tres fases arcillosas: Illita (30 %), Vermiculita (12%), y Caolinita (2 %), así mismo el material granular está constituido de Cuarzo (36 %) y algo de Feldespato de la variedad Albita (20 %), haciendo un total de 56 % del mineral. Las arcillas identificadas en las muestras de Kellani (KEL-ROJ y KEL-PLO) corresponden a 52 % y 49 % respectivamente, con la presencia de Clorita (8 %, y 7 %), Illita (40 %, y 36 %), y Caolín (4 %, y 6 %), así mismo el material granular está constituido de Cuarzo (20 %, y 28 %), y el feldespato de tipo Albita (28 %, y 23 %), haciendo un total del mineral de 48 %, y 51 %, respectivamente para cada muestra. Los resultados de análisis químico por ICP muestran consistencia con las fases identificadas, así mismo se ha verificado confirmado las fases arcillosas presentes a través del método de muestra orientada y los resultados de ATD – TG. Las composiciones identificadas muestran materiales promisorios para su aplicación en el campo cerámico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se está desarrollando en el marco del proyecto interinstitucional “Estudio de los Recursos No-Metálicos en el Área de Viacha y otras Localidades aptos para aplicaciones Cerámicas e Industriales” desarrollado entre el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), y el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), ambos de la UMSA. Los análisis de ATD-TG han sido efectuados en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicas (CETMIC) - La Plata-Argentina. Agradecer al proyecto “MINERALES NO METÁLICOS COMO RECURSOS PARA EL DESARROLLO DE ZONAS POBRES DEL ALTIPLANO DE LA PAZ Y EL CHAPARE CBBA” desarrollado dentro de un proyecto conjunto del Instituto de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigaciones Geológicas, Instituto de Investigaciones Físicas, y el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales de la U.M.S.A.

REFERENCIAS

- BLANCO CAZAS M. “Consideraciones sobre la Contaminación Atmosférica de las Ladrilleras de la Ciudad de La Paz” Rev. De Geología, IGEMA, UMSA. (En prensa).
- CAMPOS LUÍS, Seminario I, “Caracterización de las Propiedades Térmicas e Hídricas de Ladrillos Cerámicos Locales”, año 2002.
- DELGADO, M., “Análisis químico de arcillas”. Tesis de bachiller en Ciencias Químicas de la Pontificia Universidad Católica, 1990.
- DOMÍNGUEZ, JOSÉ MANUEL; SCHIFTER, Isaac “Las arcillas: el barro noble”, México, 1995.
- DOROTHY CARROLL, “Clay minerals: a Guide to their X-ray identification”, the geological society of America, 1974. McGraw Hill.1968.
- GÖKÇE, G., MUSTAFA, A. “THERMAL REACTION OF ANTIGORITE: A XRD, DTA-TG WORK”, Mineral Res. Exp., 2006, Bull., 133, 41-49.
- GRIM, R. E. “Clay Mineralogy” International series in the Earth and Planetary Sciences 2 da. Ed. USA: JOHN WILEY & SONS “Thermal methods of analysis” second edition, 1974, chemical analysis vol. 19,
- MONTOYA, D., GARCÍA, R., LUQUE DEL VILLAR, J., VIVALDI, C. M., RODAS, G. M., “Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones”. En: Yacimientos Minerales. Editores: R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramon Areces, S. A. Madrid,1991, pgs 582-608.
- MOORE, D., REYNOLDS, R., “X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clays Minerals” 2da ed. USA, Oxford University Press. 1997.
- Parmelee y L.R. Barrett, Some pyro chemical properties of pyrophyllite. J. A. Cer. S. 21 (11), 388 (1938)).
- Rivas S V. S. 2002. Minerales No-Metálicos, Rocas Industriales y Gemas de Bolivia.- s/Editorial. 355p. Santa Cruz de la Sierra-Bolivia.
- Torrez R.D., Arzabe, J. O., Sanzeteña R., Pereyra D.,2001, “History of Ceramics in Bolivia”, INTERCERAM Vol. 50 N° 4, 248-253