

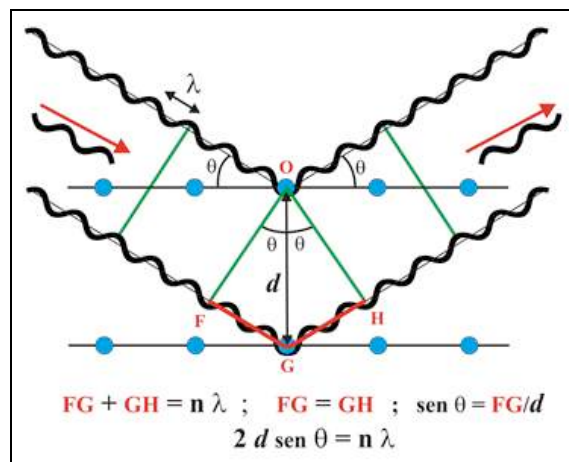
## CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

La caracterización mineralógica de los materiales arcillosos se puede realizar mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), con el fin de identificar y cuantificar las fases cristalinas arcillosas y no arcillosas, y determinar los principales grupos funcionales. Estas técnicas se aplican tanto al polvo de arcilla como al material calcinado.

### 1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen y son un tipo de radiación electromagnética con intervalo de longitud de onda aproximado de 10 Å hasta 100 Å; se producen por el frenado de los electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas en los orbitales internos de los átomos (Roquet, 2012).

Los rayos X son ampliamente utilizados en el análisis por difracción, donde se hace incidir sobre un sólido un haz de rayos X, variando el ángulo de incidencia para medir la intensidad de los rayos reflejados (Figura 3). Mediante el uso de esta técnica se pueden realizar caracterizaciones estructurales e identificaciones de fases cristalinas, tanto arcillosas y no arcillosas. El análisis cualitativo se puede realizar mediante el método denominado de identificación, comparando el espectro de difracción de la muestra desconocida con el de una conocida (Eloussaief et al., 2011; Fadil-Djenabou et al., 2015; Kubiliūtė & Kaminskas, 2013; Mahmoudi et al., 2016; Mattioli et al., 2016).



**Figura 3.** Ley de Bragg

Fuente: Museo Virtual de la Ciencia del CSIC, 2014.

Para los análisis de difracción de rayos X se emplea el método de polvo a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas, con el fin de identificar los minerales presentes en

la muestra en estado natural, las fases formadas en el proceso de cocción y la fracción arcillosa.

En la formulación de la pasta cerámica para elaborar productos cerámicos, la composición mineralógica es muy importante, ya que se convierte en un factor determinante en la selección de los materiales arcillosos con el fin de obtener las propiedades deseadas, tales como: contracción en cocido, absorción de agua, coeficiente de expansión y contracción, color en cocido, resistencia a la flexión, entre otras (Chin et al., 2017; Selmani et al., 2015).

### **1.1 Método de polvo desorientado**

El tratamiento para la muestra normal (fracción arcillosa y no arcillosa) se realiza mediante las muestras Bulk (polvo desorientado) para esto se pesa de 3 a 5 g de material, se macera en un mortero de ágata, se reduce a un tamaño de partícula menor a 38  $\mu\text{m}$  (malla ASTM 400) y se le adiciona una cantidad conocida de un estándar interno (óxido de aluminio, corindón, fase  $\alpha$ ) correspondiente al 20 %, con el fin de cuantificar las fases cristalinas encontradas en la muestra. Posteriormente la muestra se monta mediante la técnica de llenado frontal en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA), el cual se limpia previamente con alcohol.

Este procedimiento se realiza para las muestras a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas, para estas últimas se tiene en cuenta la curva de cocción diseñada que se muestra en la Figura 73.

La identificación y cuantificación de las fases cristalinas de la muestra se puede realizar porque en los difractogramas queda reflejada la desorientación relativa que existe en los diferentes cristales que componen la muestra. Debido a que las muestras analizadas contienen minerales arcillosos y estos tienen baja cristalinidad, se realiza una ordenación adicional a los minerales lo cual se consigue gracias a su estructura laminar que al orientarse pueden disponerse en haces paralelos, la familia de planos reticulares (001) generan periodicidades perpendiculares al plano situado a lo largo del eje  $c$  produciendo picos de difracción muy relevantes. Los espaciados entre los planos pueden variar con la humedad, deshidratación, glicolación, los cationes situados entre las capa (Na, K, Mg, Ca y Li), tratamientos con ácidos, entre otros (Brime, n.d.; Llevat, Cros, & Manent, n.d.).

### **1.2 Método de agregados orientados**

El análisis de la fracción arcillosa de las muestras se realiza por el método de agregados orientados, inicialmente se disgrega la muestra para esto se pesa 50 g de muestra y en una probeta se le adiciona agua hasta completar un volumen de un litro, se agita y se le adiciona una pequeña cantidad (pizca) de pirofosfato de sodio (agente disgregante), se

agita constantemente durante 15 a 20 minutos, se realiza la prueba de carbonatos con ácido clorhídrico al 5 %, si es positiva (genera  $\text{CO}_2$ ) se le adiciona HCl hasta que la producción de gas desaparezca. Mediante la Ley de Stokes se calcula el tiempo que se debe dejar la muestra en disgregación. Posteriormente se toman los 250 mL iniciales de la fracción arcillosa (aprox. 2  $\mu\text{m}$ ) usando una manguera fina, por último, se procede a realizar la respectiva orientación (tratamientos químicos y térmicos) y el montaje en portamuestra de vidrio (portaobjetos).

Para el análisis de la fracción arcillosa por agregados orientados se realizan los siguientes montajes:

Normal: se toman 20 mL de la fracción arcillosa y se filtran en una membrana de filtración de 0,45  $\mu\text{m}$ , se monta la muestra en el portamuestra, se deja secar al aire libre y se realiza la medición.

Saturación con iones de  $\text{K}^+$ : se toman 50 mL de la fracción arcillosa y se le adicionan unas gotas de solución de cloruro de potasio a 1 M, se filtran en una membrana de filtración de 0,45  $\mu\text{m}$ , se monta la muestra en tres portamuestras y se realiza la medición; a) se deja secar al aire libre, b) se calcina a 350 °C por una hora (5 °C/min) y c) se calcina a 550 °C por una hora (5 °C/min).

Saturación con iones de  $\text{Mg}^{+2}$ : se toman 50 mL de la fracción arcillosa y se le adiciona unas gotas de solución de cloruro de magnesio a 0.1 M, se filtran en una membrana de filtración de 0,45  $\mu\text{m}$ , se monta la muestra en dos portamuestras y se realiza la medición; a) se deja secar al aire libre y b) se solvata con etilenglicol.

### 1.3 Condiciones de las mediciones

Las mediciones por difracción de rayos X se realizan en un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones que se mencionan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de las mediciones de DRX de las muestras

Parámetro	Descripción
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Rendija de divergencia	0,6 mm
Rendijas Soller primario	2,5°
Muestreo	0,01526° 2 $\theta$
Rango de medición	Arcillas: 2-40° 2 $\theta$ y Bulk: 3.5-70° 2 $\theta$

Radiación	CuK $\alpha$ 1
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,4 segundos

---

#### 1.4 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realiza mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

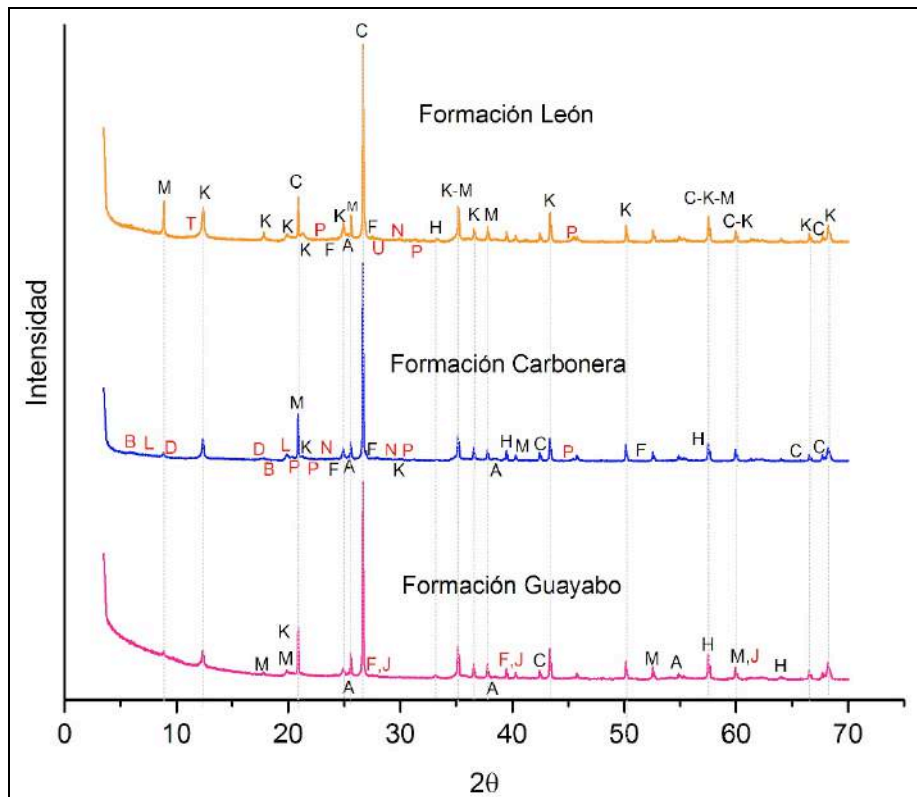
#### 1.5 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo de las fases encontradas en la muestra se realiza mediante el refinamiento por el Método de Rietveld del perfil observado al agregarle a la muestra el 20% del estándar interno (óxido de aluminio).

#### 1.6 Patrones de DRX por el método de polvo desorientado

Los patrones de DRX de las muestras de material arcilloso en estado natural y durante el proceso de cocción, se obtienen mediante el método de polvo desorientado (Bulk).

En la Figura 4 se muestran los patrones de DRX de los materiales arcillosos analizados en estado natural, es decir, a temperatura ambiente. En el patrón de DRX de la muestra de la Formación León se puede observar que las fases cristalinas que se identifican son cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita, microclina, calcita, albita, rancieita y rutilo; las fases cristalinas identificadas en la muestra de la Formación Carbonera son cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita, microclina, halloisita, calcita, sepiolita, albita y montmorillonita; finalmente en la muestra de la Formación Guayabo se encuentra el cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita, microclina y anortoclasa. De lo anterior se puede deducir que las fases cristalinas identificadas en todas las muestras son el cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita y microclina; los resultados indican que los minerales arcillosos de las muestras analizadas están constituidos por aluminosilicatos hidratados con presencia de algunas impurezas como sodio, hierro, potasio, calcio, titanio, entre otros, los cuales se ratifican con los resultados obtenidos por FRX (V. I. Cáceres, Sánchez Molina, & Chaparro García, 2017). Estudios anteriores realizados para muestras arcillosas concuerdan con las fases cristalinas obtenidas en este trabajo, tanto para la Formación Guayabo (J. F. Gelves et al., 2013; Mora Basto, 2015) como para la Formación León (J. F. Gelves et al., 2013; Quintero Lemus & Gallardo Amaya, 2015).



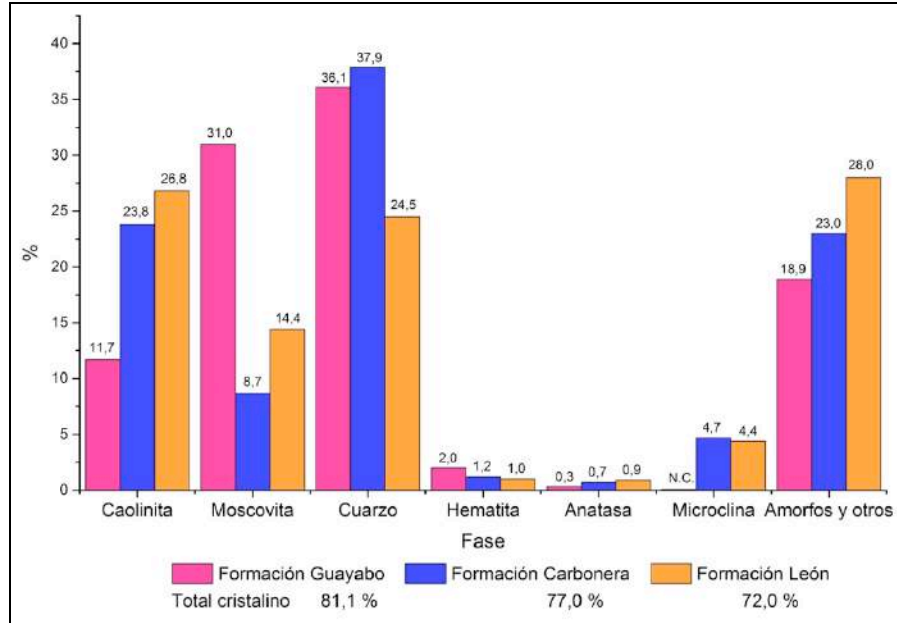
**Figura 4.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a temperatura ambiente  
 Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasita (A); Microclina (F); Anortoclasa (J);  
 Halloisita (D); Calcita (N); Sepiolita (L); Albita (P); Montmorillonita (B); Rancieita (T); Rutilo (U).

Las muestras analizadas presentan un pico en  $21^\circ 2\theta$  ( $4,23 \text{ \AA}$ ) y uno más agudo a  $26,7^\circ 2\theta$  ( $3,34 \text{ \AA}$ ) que son característicos de la presencia de sílice libre en forma de cuarzo, el plano de reflexión para el pico más agudo fue (101). El pico  $12,3^\circ 2\theta$  ( $7,17 \text{ \AA}$ ) y  $24,8^\circ 2\theta$  ( $3,56 \text{ \AA}$ ) corresponde a la caolinita, y son caracterizados en el plano (001) y (002), respectivamente (Chin et al., 2017; Eloussaief et al., 2011; Mora Basto, 2015). La conversión de  $2\theta$  a  $\text{Å}$  se realiza mediante la Ley de Bragg.

En la Figura 5 se muestra el análisis cuantitativo de las fases cristalinas, como se indicó anteriormente en las muestras analizadas se identifican diferentes fases, pero no es posible cuantificarlas todas debido a la baja concentración que presentan en las muestras. Los compuestos amorfos, las fases cristalinas de baja concentración u otros componentes de la muestra se agrupan en la cuantificación.

La muestra de la Formación León es la que mayor concentración de caolinita y anatasita ( $\text{TiO}_2$ ) presenta; la muestra de la Formación Guayabo presenta el mayor contenido de moscovita y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), lo que justifica el color rojo característico de las arcillas de esta formación en su estado natural y cocido. La muestra de la Formación Carbonera

contiene la mayor concentración de cuarzo, lo que significa que es la muestra más arenosa; el cuarzo suele utilizarse en las pastas cerámicas como material desgrasante o no plástico, con el fin de controlar la plasticidad en la pasta (Santos Amado et al., 2011).

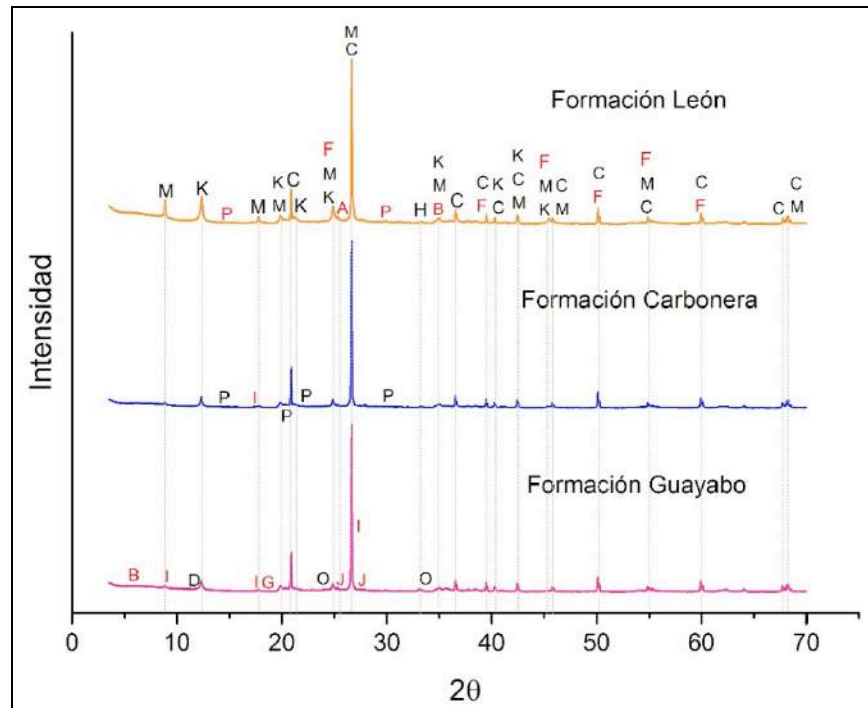


**Figura 5.** Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a temperatura ambiente (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

La fase de microclina es identificada en las tres muestras, pero sólo se puede cuantificar en la muestra de la Formación León y Carbonera, siendo esta última en presentar la mayor concentración, por ende, es el único feldespato que se puede cuantificar. La muestra de Formación Guayabo es la que presentó el mayor contenido de fases cristalinas con un 81,1 %; la Formación León presenta el menor valor en el total de cristalinos con un 72,0 %, lo que indica que es la muestra que más tiene amorfos y fases no cuantificables. Aunque la fase de anatasa se puede cuantificar en las tres muestras, presentan bajas concentraciones.

La muestra en estado natural se calienta hasta 200 °C siguiendo la curva de calentamiento de la Figura 73. En la Figura 6 y 7 se presentan los resultados que se obtienen en el análisis de DRX, tanto la identificación como la cuantificación. En el patrón de DRX se observa la identificación de nuevas fases con respecto a la muestra en estado natural. En la muestra de la Formación Guayabo se identifica la fase de gibsita que es la forma más estable del aluminio (Gallardo Lancho, Sanchez Camazano, Saavedra Alonso, & García Sanchez, 1976) y suele hacer parte de las estructuras de otros minerales intercalándose entre las láminas de estos, el feldespato anortoclasa nuevamente se identifica, el óxido de hierro y halloisita se cuantifica obteniéndose el 1,0 % y 21,5 %,

respectivamente. El aumento de la fase de halloisita se puede relacionar con la formación de aluminosilicatos.

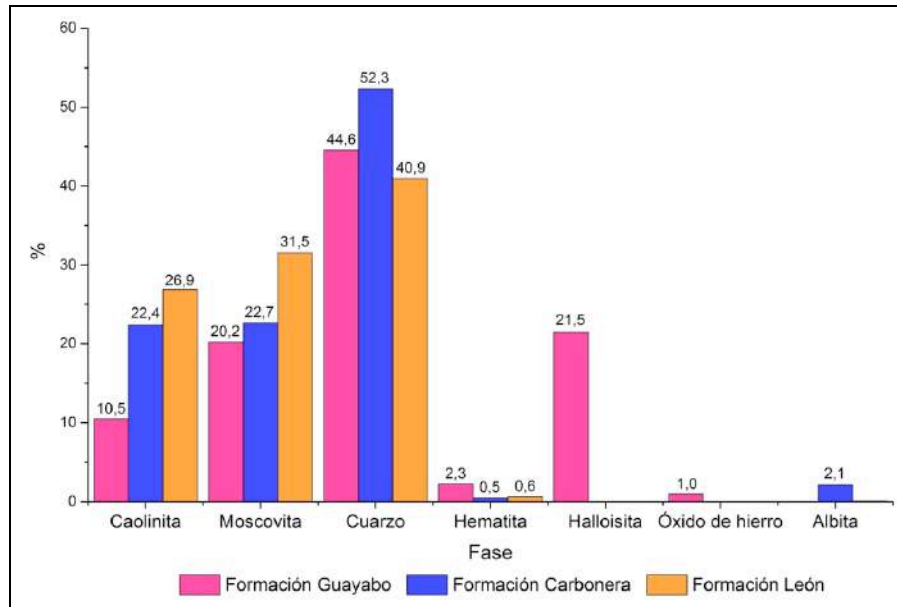


**Figura 6.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 200 °C  
Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Anortoclasa (J); Halloisita (D); Albita (P); Montmorillonita (B); Illita (I); Óxido de Hierro (O); Gibsita (G).

El feldespato microclina se identifica en todas las muestras, pero no se puede cuantificar, ya que su concentración disminuye respecto a las muestras a temperatura ambiente; lo mismo le ocurre a la fase de anatasa. En todas las muestras se identifica montmorillonita; en las muestras de la Formación Guayabo y Carbonera se identifica la fase cristalina illita presentando un pico  $8,93^\circ 2\theta$  (9,9 Å) y otro en  $27^\circ 2\theta$  (3,3 Å) (Chin et al., 2017). En la muestra de la Formación carbonera se cuantifica la fase del feldespato albita obteniéndose 2,1 %, este aluminosilicato de sodio le confiere a la muestra resistencia a altas temperaturas, es decir, se hace difícil la fusión.

La concentración de caolinita en la muestra de la Formación Guayabo y Carbonera disminuye, pero en la Formación León aumenta. La concentración de moscovita en la muestra de la Formación Carbonera y León aumenta considerablemente, pero en la Formación Guayabo disminuye. El cuarzo aumenta en todas las muestras. La fase de hematita disminuye en la muestra de la Formación León y Carbonera, pero en la Formación Guayabo aumenta; además en esta muestra se forma óxido de hierro que cristaliza en forma diferente a la hematita. Todas las fases que se identificaron a temperatura ambiente para la muestra de la Formación Guayabo se encontraron el patrón

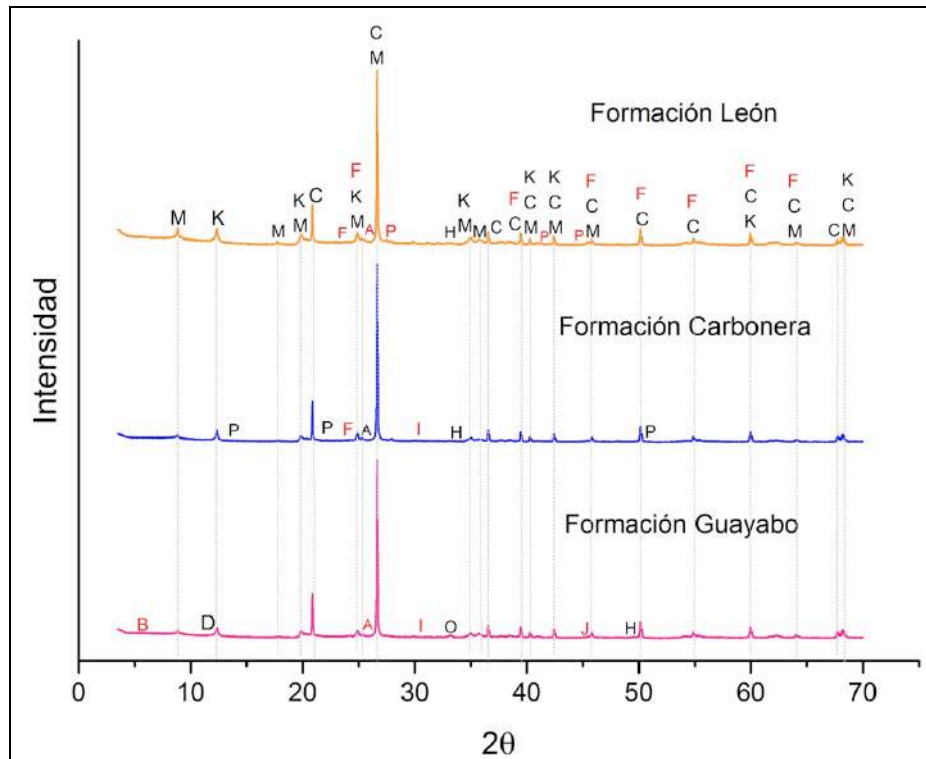
DRX a 200 °C, pero para las muestras de la Formación Carbonera y León no sucede lo mismo, las fases de calcita, sepiolita, rancieita y rutilo no se pueden identificar.



**Figura 7.** Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 200 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

La Figura 8 corresponde al patrón de DRX de las muestras analizadas a 500 °C y en esta se puede evidenciar las fases cristalinas identificadas, en común las muestras analizadas presentan caolinita, moscovita, cuarzo, hematita, anatasa y microclina.

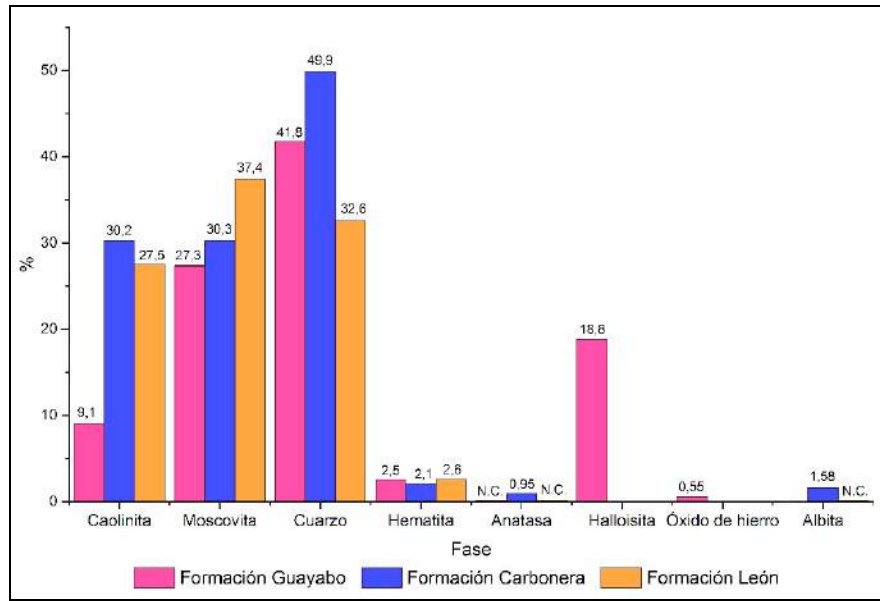




**Figura 8.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 500 °C  
 Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Anortoclasa (J);  
 Halloisita (D); Albita (P); Montmorillonita (B); Illita (I); Óxido de Hierro (O).

La concentración de caolinita en las muestras no varía drásticamente, excepto en la muestra de la Formación Carbonera que aumenta casi en un 8 % (Figura 9). La concentración de moscovita sigue aumentando en todas las muestras, mientras que el cuarzo disminuye levemente. Así mismo, la fase de hematita se acentúa en todas muestras desarrollándose un poco más en la Formación León, lo que explicaría que el mayor contenido de hierro este asociado a esta muestra.

En todas las muestras se identifica la fase de anatasa, pero sólo es cuantificable en la muestra de la Formación Carbonera y corresponde al 0,95 %. En la formación Guayabo la concentración de halloisita y óxido de hierro disminuye con respecto a la muestra cocida a 200 °C. La fase albita se identifica en la muestra de la Formación León y Carbonera, pero sólo en esta última se logra cuantificar obteniéndose 1,58 %.



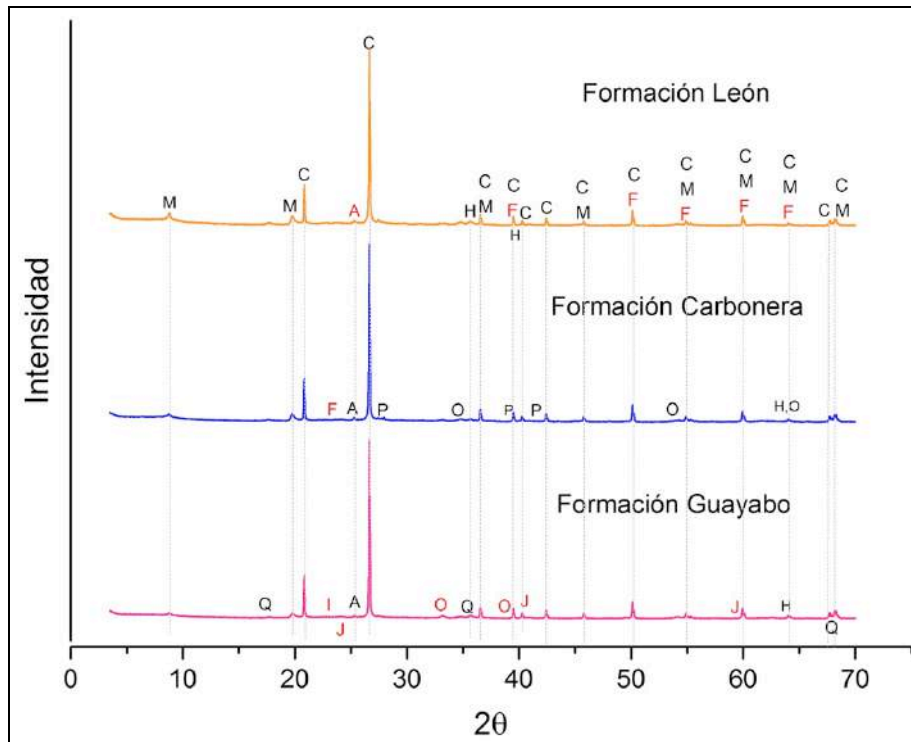
**Figura 9.** Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 500 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

En el patrón de DRX a 700 °C (Figura 10) se observa que los picos de caolinita desaparecen, esto se debe al proceso de deshidroxilación que le ocurre; mientras que la fase de cuarzo, moscovita y hematita aumentan en todas las muestras. La moscovita que es un aluminosilicato de sodio y aluminio no expandible alcanza la máxima concentración de todo el proceso de cocción analizado (Figura 11).

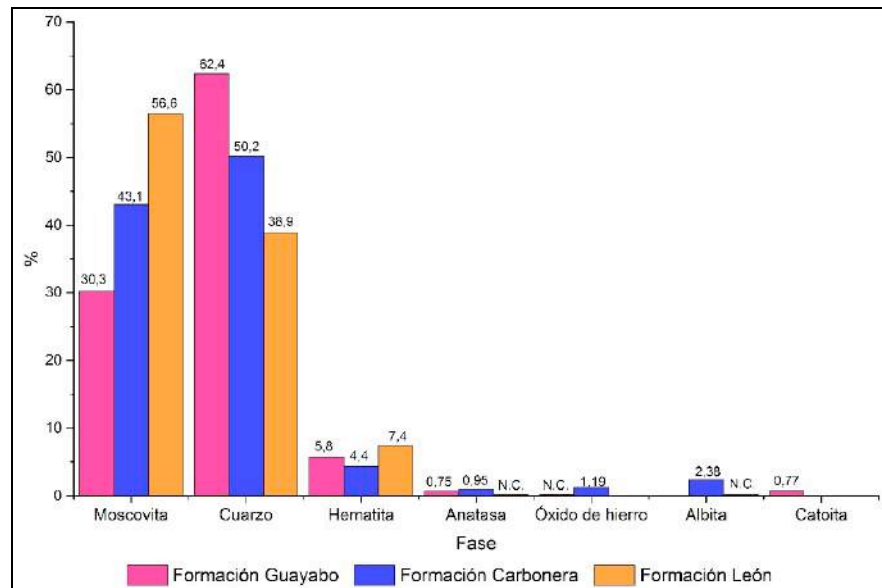
Para las muestras de la Formación Guayabo y Carbonera el contenido de anatasa aumenta a 700 °C, en la muestra de la Formación León sólo es posible identificarla.

En la Figura 12 se observa que a partir de 1000 °C se puede identificar la fase de mullita en todas las muestras, pero no se logra cuantificar por la baja proporción que presenta. La fase de moscovita disminuye en su concentración, ya que a esta temperatura ocurren procesos donde el material se está sinterizando (Rossini R., Mennucci, & Figueras, 1970); la fase de cuarzo sigue aumentando.

En la Figura 12 y 13 se observa que en la Formación León y Carbonera se encuentra la fase de paragonita que es un filosilicato de sodio que pertenece a la familia de las micas, la concentración obtenida es de 15,1 % y 14,8 %, respectivamente.

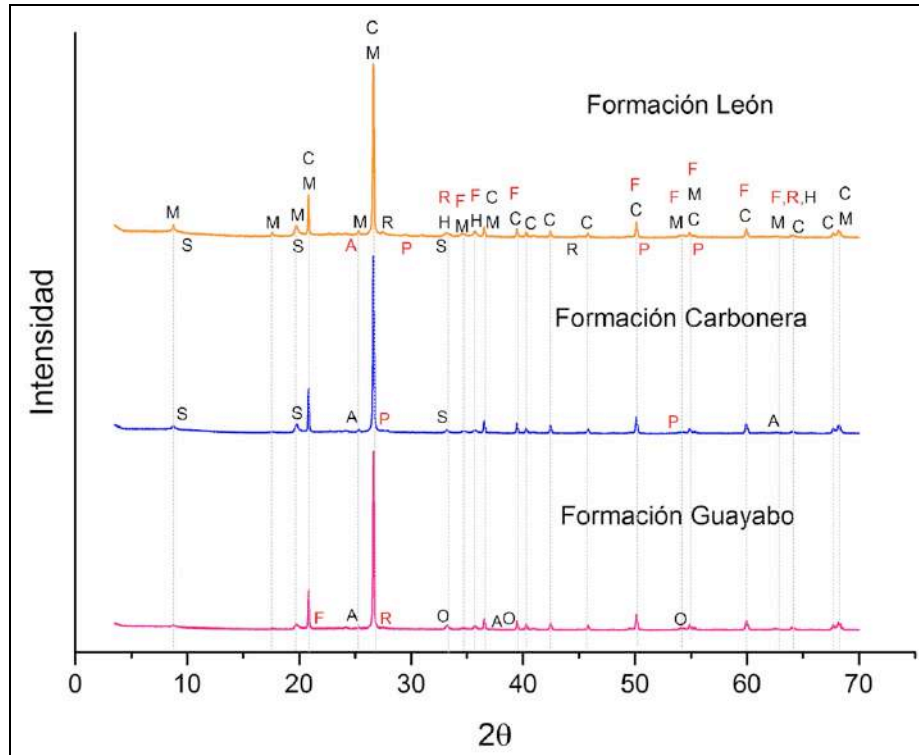


**Figura 10.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 700 °C  
 Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Anortoclasa (J); Albita (P);  
 Illita (I); Óxido de Hierro (O); Catoita (Q).



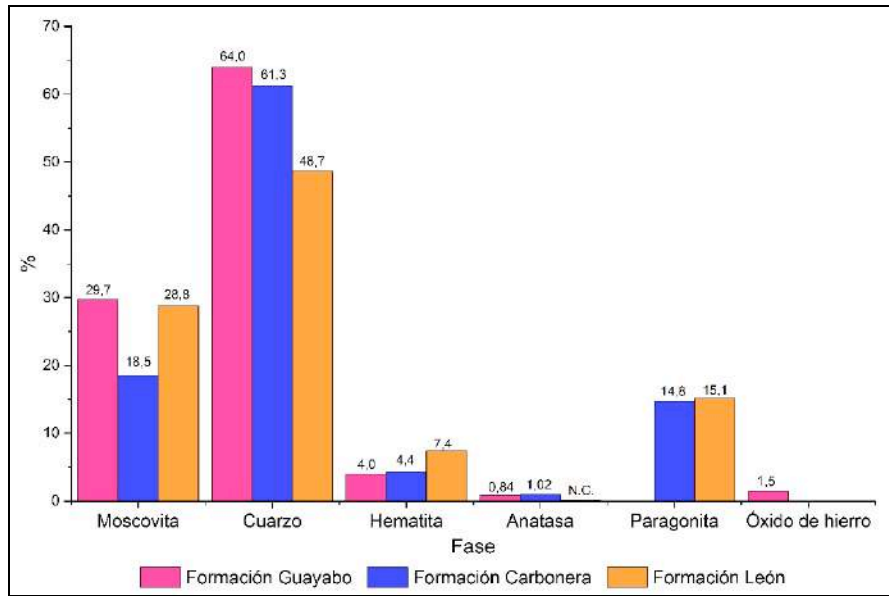
**Figura 11.** Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 700 °C  
 (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

A esta temperatura la fase de anatasa obtiene el máximo valor de contenido en las muestras de la Formación Guayabo y Carbonera (0,84 % y 1,02 %, respectivamente), mientras que en la Formación León sólo se identifica; esta fase tiene propiedades interesantes como antibacterial.

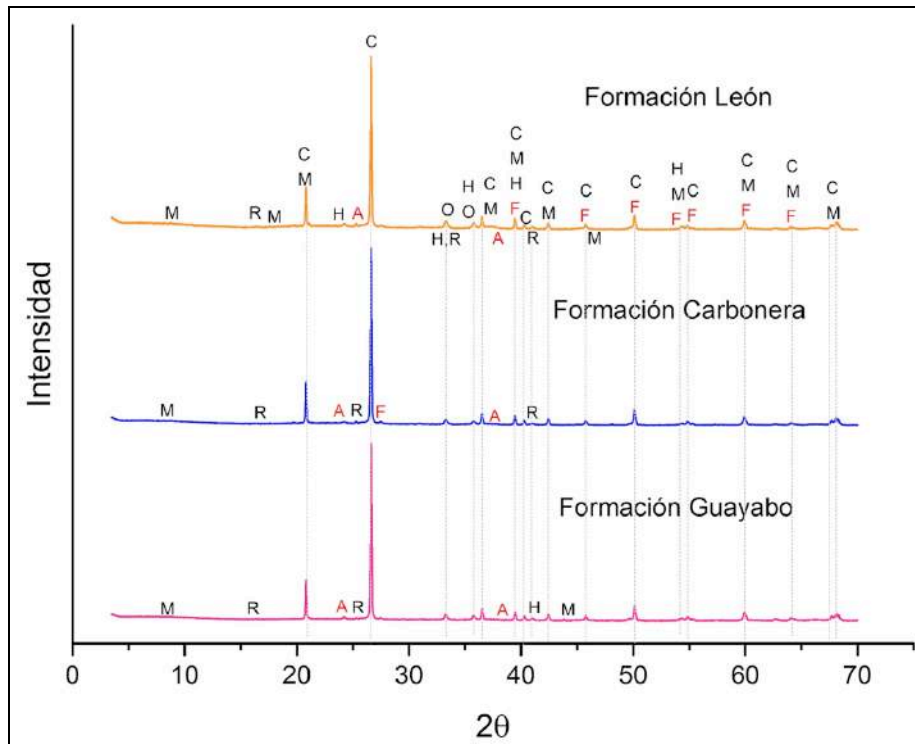


**Figura 12.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1000 °C  
Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Albita (P); Mullita (R);  
Paragonita (S); Óxido de Hierro (O).

A la temperatura de cocción de 1100 °C la fase de mullita no sólo se identifica sino además se puede cuantificar, tal como se muestra en la Figura 14 y 15; esto se debe a que su concentración aumenta por el incremento de la temperatura (Chin et al., 2017). La muestra de Formación Carbonera y León es en la que mayor proporción se forma, esto se debe a que estas dos muestras son las que presentan mayor contenido de caolinita en estado natural.



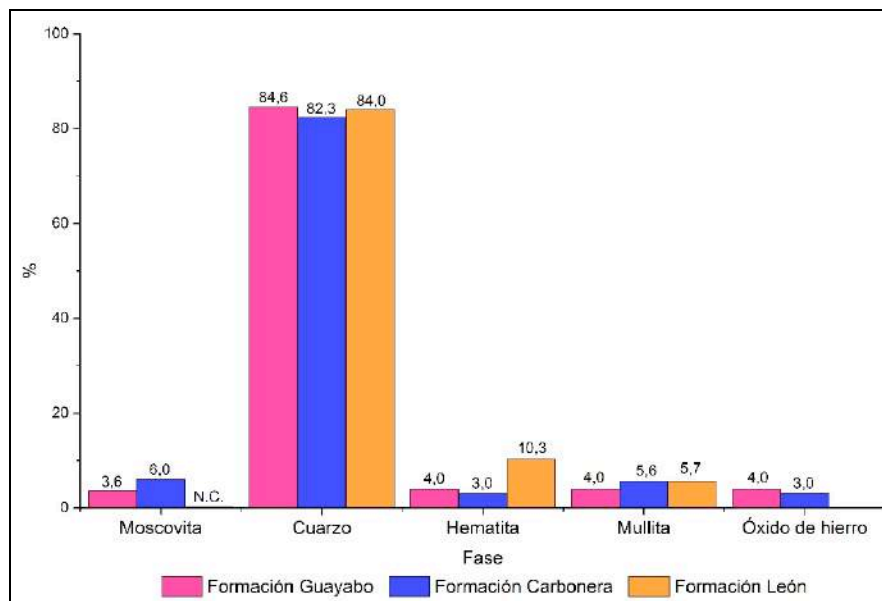
**Figura 13.** Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1000 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)



**Figura 14.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1100 °C  
 Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Óxido de Hierro (O); Mullita (R).

Así mismo, en la Figura 15 se evidencia que la fase de cuarzo en todas las muestras aumenta, pero a esta temperatura es donde se obtiene el mayor contenido durante el proceso de cocción; en la muestra de la Formación León aumenta en un 35,3 % con respecto al contenido encontrado a 1000 °C.

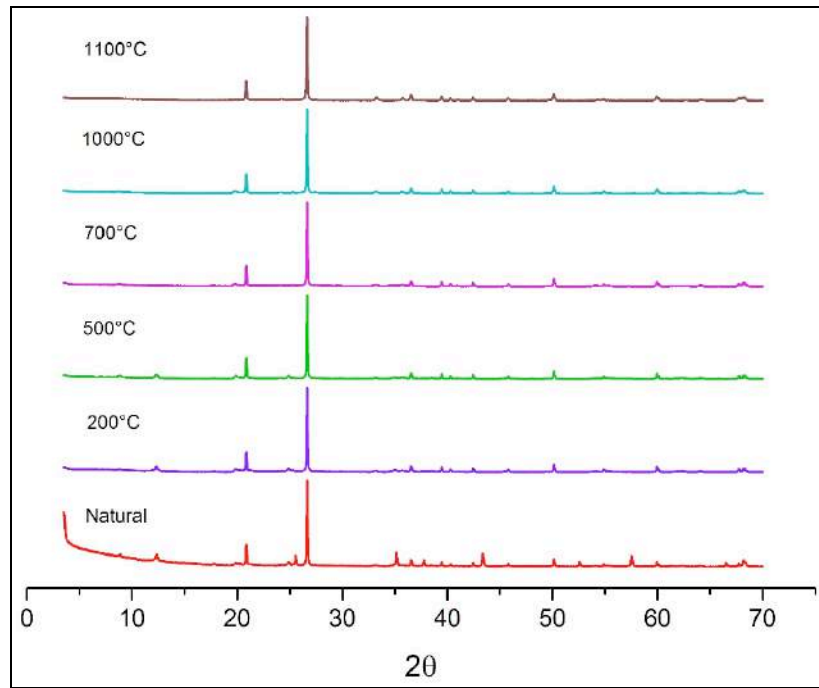
Es importante resaltar que en la muestra de la Formación León se obtiene 10,3 % de hematita, lo que comprueba que esta fase es la responsable de la coloración roja de los productos cerámicos, las piezas en cocido de este material arcilloso son las más oscuras con respecto a las otras dos muestras. A 1100 °C la fase anatasa se logra identificar en todas las muestras, pero no se puede cuantificar.



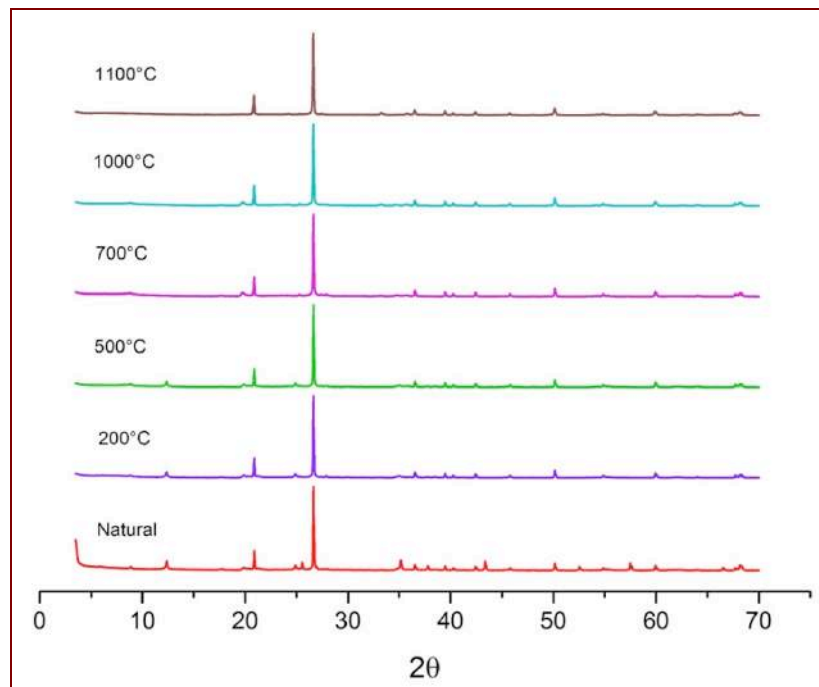
**Figura 15.** Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1100 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

Es importante resaltar que la fase anatasa se puede identificar en todo el proceso de cocción al igual que la microclina. Otro feldespato que predomina en las muestras de la Formación León y Carbonera es la albita que funde a 1090 °C, principalmente en la carbonera, lo que comprueba la resistencia al calor (Barba et al., 2002). La anortoclasa que también es un feldespato que contiene sodio y potasio se puede verificar que a 1000 °C posiblemente se funde, lo que indica que efectivamente es miscible a altas temperaturas.

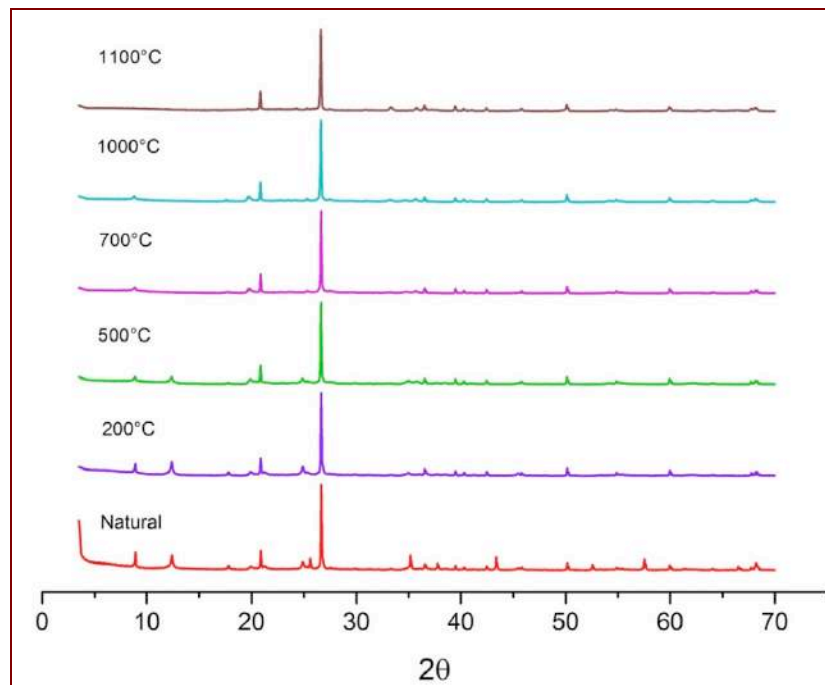
En las Figuras 16 a la 18 se muestran los patrones de DRX a diferentes temperaturas agrupados para cada muestra analizada.



**Figura 16.** Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación Guayabo.



**Figura 17.** Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación Carbonera.



**Figura 18.** Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación León.

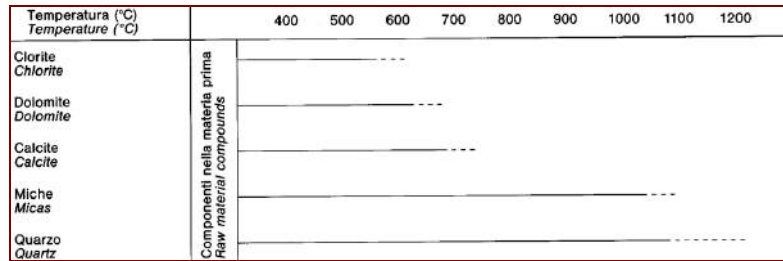
La presencia de caolinita en las muestras es importante, ya que en el proceso de cocción se combinan procesos de fases liberadas en descomposición con nueva formación de fases cristalinas, al descomponerse se convierte en una fuente de alúmina para la formación de otras fases como la mullita (Abajo, 2000; Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990). En los patrones DRX se puede comprobar la descomposición de caolinita en el intervalo de 500 °C – 700 °C y la formación de mullita a partir de 1000 °C (Centro Ricerche SITI, 1992); esta reacción es catalizada por óxidos de magnesio y litio en pequeñas cantidades, disminuyendo entre 40 °C – 50 °C. En cocción la correcta relación estequiométrica  $\text{SiO}_2$  y alúmina conlleva a la formación de mullita (Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990).

Las impurezas que aportan las arcillas debido a su origen sedimentario, pueden mejorar algunas propiedades del material cerámico, pero perjudicar otras. El proceso de fusión y la formación de la fase vítrea, se ve favorecido por la presencia de sustancias que contienen álcalis, como los feldespatos, o varios álcalis adsorbidos en la muestra. La sílice, la alúmina, los metales alcalinos y alcalinotérreos, y los óxidos de hierro pueden dar mezclas con puntos de fusión bajo (Centro Ricerche SITI, 1992). Las fases vítreas generadas por la presencia de altos contenidos de feldespatos, pueden ocasionar la disminución de la resistencia mecánica de la pieza, aumentar las deformaciones y disminuir las fases cristalinas (Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990; Barba et al., 2002).



El cuarzo en los productos cerámicos cocidos aporta dureza y resistencia, porque mejora la compacidad de la arcilla (Barba et al., 2002). Actúan como desgrasante en las pastas cerámicas, lo que genera la disminución de la homogeneidad en la mezcla, con el fin de evitarlo se debe moler muy finamente en la preparación de la pasta cerámica. En los cuerpos cerámicos cocidos se hallan residuos de cuarzo que depende del contenido inicial de cuarzo en la pieza cruda, la granulometría, el tipo de fundente que contenga la pasta, la temperatura máxima de cocción y el tiempo de permanencia en la misma. En las muestras analizadas se observa durante todo el proceso de cocción el aumento de cuarzo residual, lo que significa que en el calentamiento se producirá una brusca dilatación lineal la cual es reversible en el enfriamiento, debido a la transformación alotrópica a 573 °C del cuarzo  $\alpha - \beta$ , por ende, la cocción y enfriamiento a esta temperatura se debe realizar a un gradiente bajo de temperatura para evitar fisuras en el material (Abajo, 2000; Barba et al., 2002; Centro Ricerche SITI, 1992).

En la Figura 19, se muestran algunos componentes típicos que contienen las muestras de materiales arcillosos en función de la temperatura (Centro Ricerche SITI, 1992). Se puede observar que a temperaturas superiores de 1000 °C aún se pueden hallar micas en la muestra; tal como se evidencia en los patrones de DRX obtenidos, en todo el proceso de cocción se observa la presencia de la fase de moscovita.



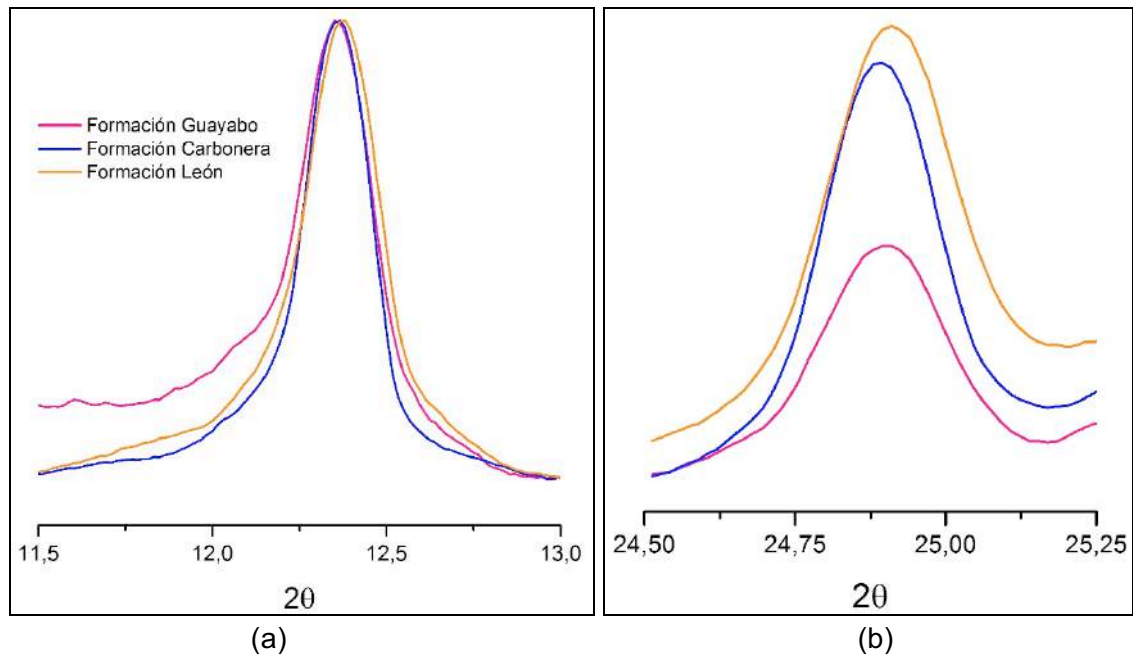
**Figura 19.** Fases cristalinas en función de la temperatura  
Fuente: Centro Ricerche SITI, 1992.

El estudio mineralógico que se realiza a las muestras analizadas a diferentes temperaturas, sirve de base para futuras investigaciones que se pretendan realizar. Se evidencian las diferentes fases que se forman en proceso de cocción y esta información permite tener herramientas en la toma de decisiones del proceso que se esté llevando a cabo.

Mediante los patrones de DRX obtenidos para los materiales arcillosos en forma natural, se puede determinar el ordenamiento estructural que presenta la caolinita en cada muestra. La anchura a la mitad de la altura del máximo (FWHM) del plano de reflexión 001 ( $12,3^\circ 2\theta$ ) y 002 ( $24,8^\circ 2\theta$ ) de la caolinita, se utiliza como índice para determinar si la estructura esta ordenada/desordenada; si FWHM es menor a 0,3 se considera la estructura ordenada, si el valor esta entre 0,3 – 0,4 se considera parcialmente ordenada y

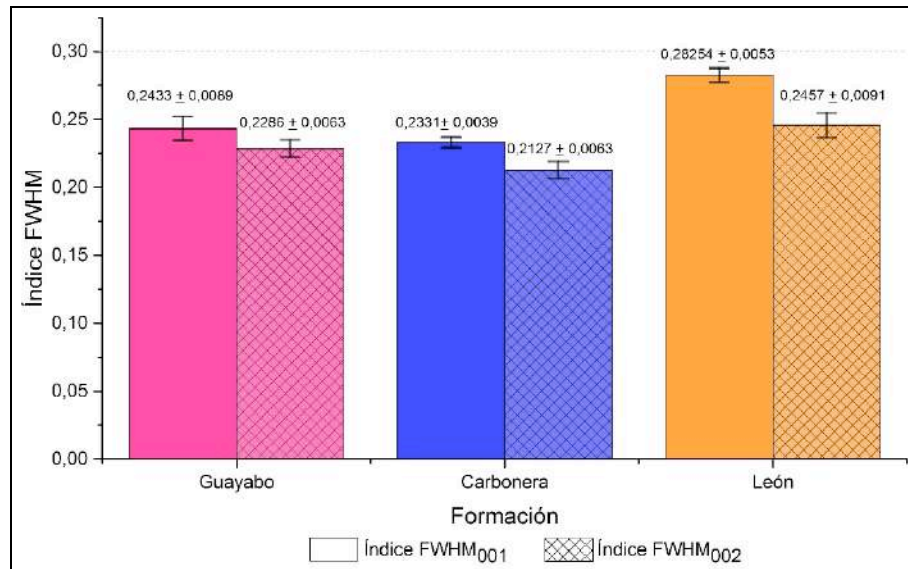
si el FWHM es mayor a 0,4 la estructura se define como desordenada. Existen otros índices de orden/desorden de la caolinita que se pueden determinar por DRX, pero estos se ven afectados por las impurezas que puedan contener las muestras; sin embargo, los índices  $FWHM_{001}$  y  $FWHM_{002}$  no se ven afectados por las otras fases que componen las muestras, por ende, estos índices resultan ser una buena opción para determinar el ordenamiento estructural de la caolinita (Mora Basto, 2015).

En la Figura 20 se observan los patrones de DRX de los planos de reflexión (001) y (002) de las muestras de material arcilloso estudiadas.



**Figura 20.** Patrones de DRX de los planos de reflexión de la caolinita en las muestras analizadas:  
a) hkl (001)  $12,3^\circ 2\theta$  y b) hkl (002)  $24,8^\circ 2\theta$

En la Figura 21 se muestran los valores de  $FWHM_{001}$  y  $FWHM_{002}$ , los cuales se calculan a  $12,3^\circ 2\theta$  y  $24,8^\circ 2\theta$ , respectivamente. De acuerdo a los resultados se puede deducir que la estructura de caolinita en las muestras analizadas es ordenada, ya que los valores obtenidos para  $FWHM_{001}$  y  $FWHM_{002}$  fueron inferiores a 0,3.



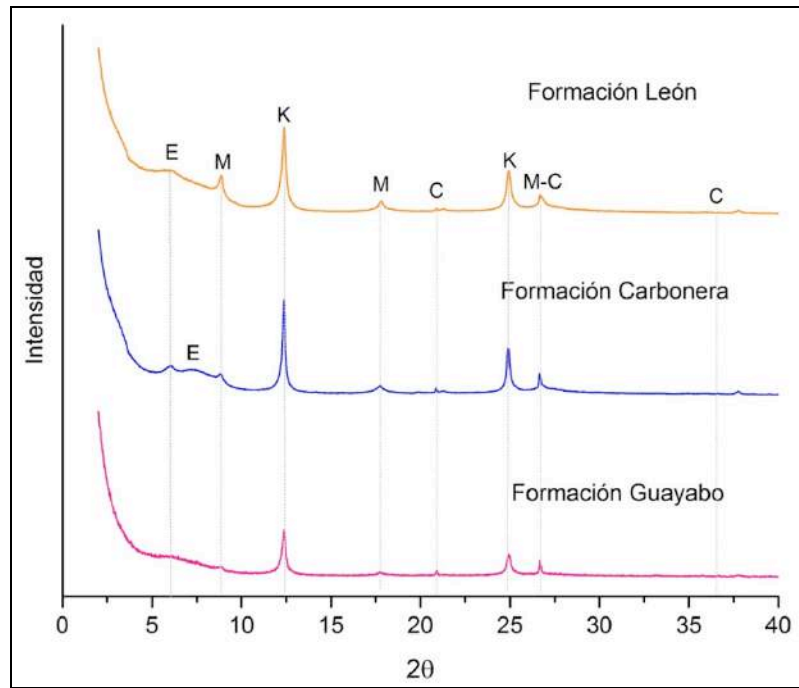
**Figura 21.** Índices de orden/desorden estructural FWHM<sub>001</sub> y FWHM<sub>002</sub> para las muestras analizadas

### 1.7 Patrones de DRX por el método de agregados orientados

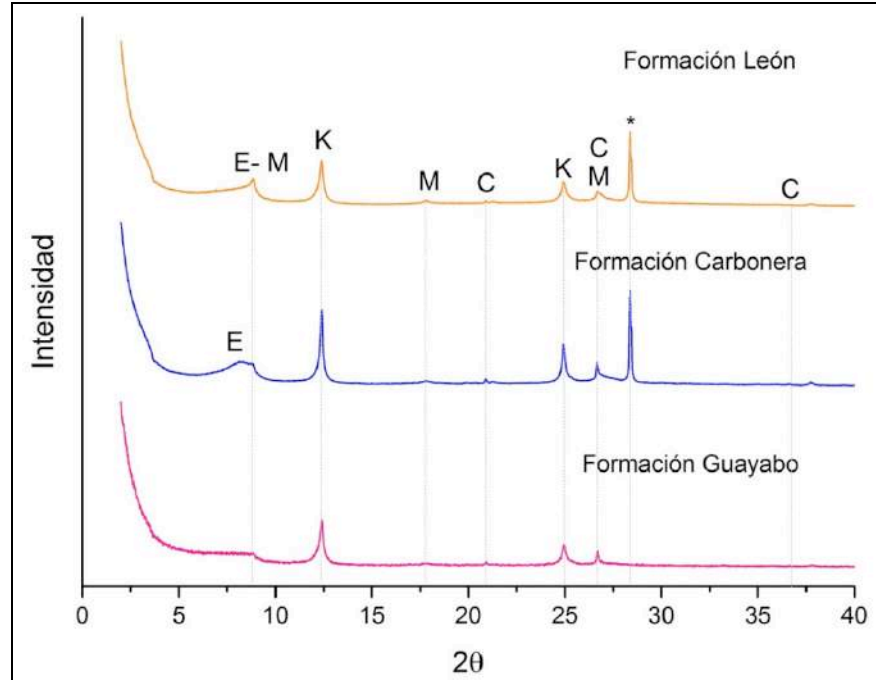
El método de agregados orientados se realiza con el fin de identificar la fracción arcillosa de las muestras analizadas. En las Figuras 22 a la 27 se muestran los patrones de DRX obtenidos con los diferentes tratamientos químicos y térmicos; en todas las muestras se observan las fases de mica tipo moscovita y esmectita.

La fase moscovita no presenta cambios bajo ningún tratamiento químico y térmico a la cual fue sometida la muestra, se mantiene constante con picos característicos a  $8,93^\circ 2\theta$  ( $9,9 \text{ \AA}$ ),  $18,1^\circ 2\theta$  ( $4,9 \text{ \AA}$ ) y  $27^\circ 2\theta$  ( $3,3 \text{ \AA}$ ) (Gorbunov, 1968).

La montmorillonita pertenece a la familia de las esmectitas y son consideradas minerales expandibles, es decir, presentan estructuras que permiten que el agua penetre entre las láminas tetraédricas y octaédricas mediante de puentes de hidrógeno, esto conlleva a que la celda cristalográfica sufra expansión y por ende aumente la plasticidad en la muestra (Bernal et al., 2003).



**Figura 22.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa normal Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmeclita (E).

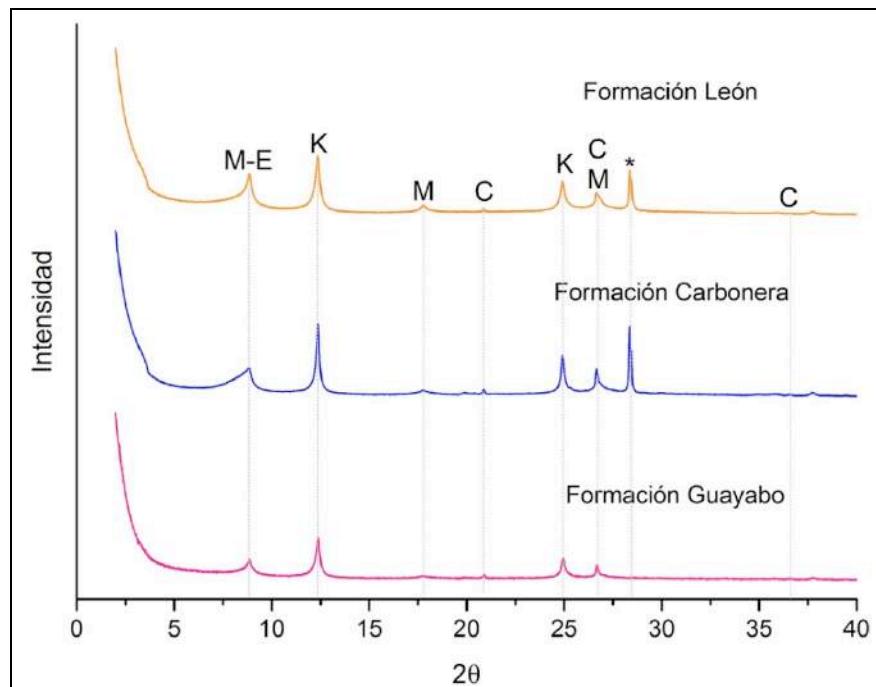


**Figura 23.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de  $K^+$  secada al aire libre. Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmeclita (E); Residuos de  $K^+$  (\*).

Según el análisis mineralógico sólo en la muestra de la Formación Carbonera en estado natural se puede identificar la fase de montmorillonita, pero al calentarse a 200 °C se identifica en todas las muestras; en la Figura 22 se observa en todas las muestras un pico a 6,05° 2θ (14,6 Å) que es característico de las esmectitas tipo montmorillonita, pero en la Formación Carbonera se observa otro pico a 7,3° 2θ (12,1 Å) que también es característico de la montmorillonita, lo cual indica que esta muestra es la que mayor contenido de esta fase tiene con respecto a las otras dos (Gorbunov, 1968).

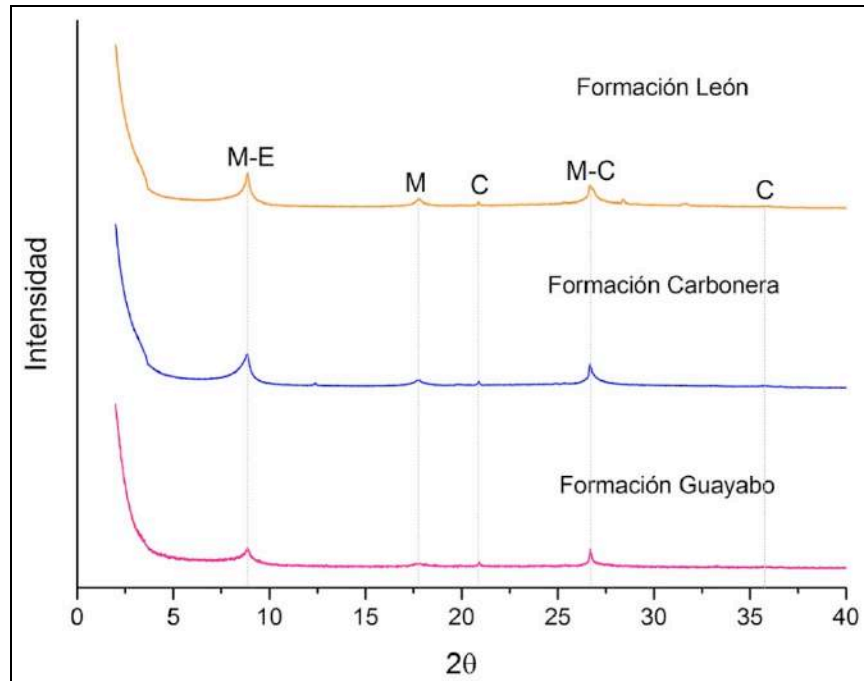
La difracción de rayos X varía con la clase de cationes utilizados en la saturación, materiales de solvatación y el tipo de mineral.

En condiciones de saturación con  $Mg^{+2}$  y solvatando con glicerol la montmorillonita presenta un pico diagnóstico a 5,26° 2θ (16,8 Å); las muestras saturadas con  $K^{+}$  a temperatura ambiente y calentadas a 350 °C y 550 °C las láminas colapsan dando un pico a 8,93° 2θ (9,9 Å) lo que coincide con el pico de la moscovita, por eso es que este pico en las Figuras 23, 24 y 25 se observa más definido (Jackson, 1964).

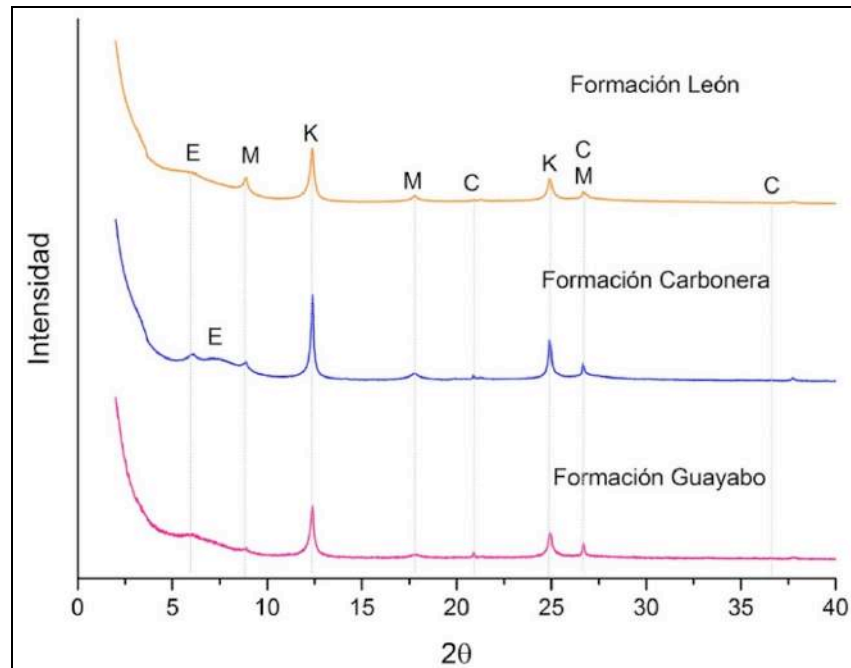


**Figura 24.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de  $K^{+}$  secada a 350 °C.

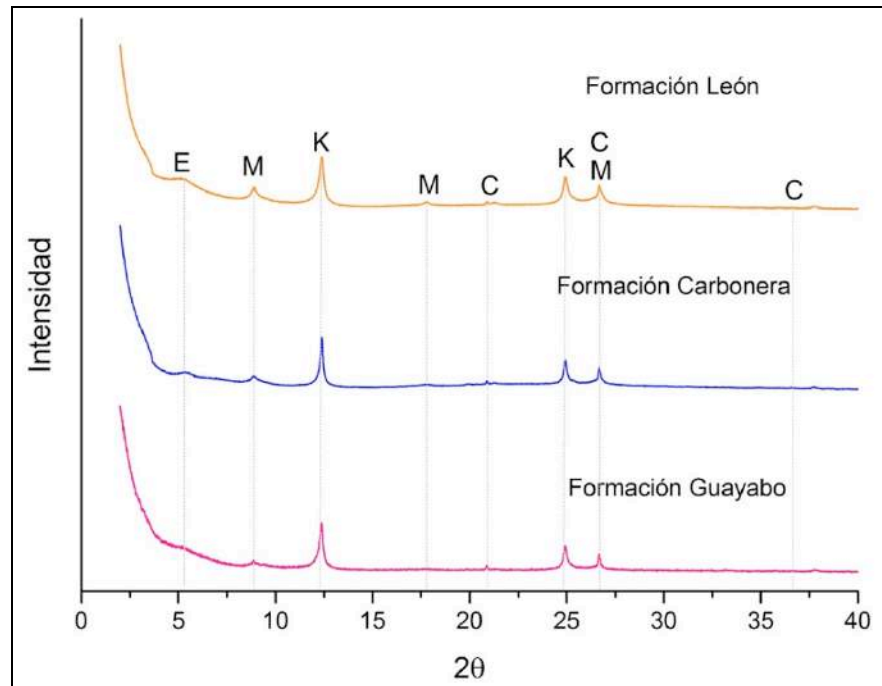
Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmectita (E); Residuos de  $K^{+}$  (\*).



**Figura 25.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de K<sup>+</sup> secada a 550 °C. Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmectita (E).



**Figura 26.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de Mg<sup>+2</sup> secada al aire libre. Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmectita (E).

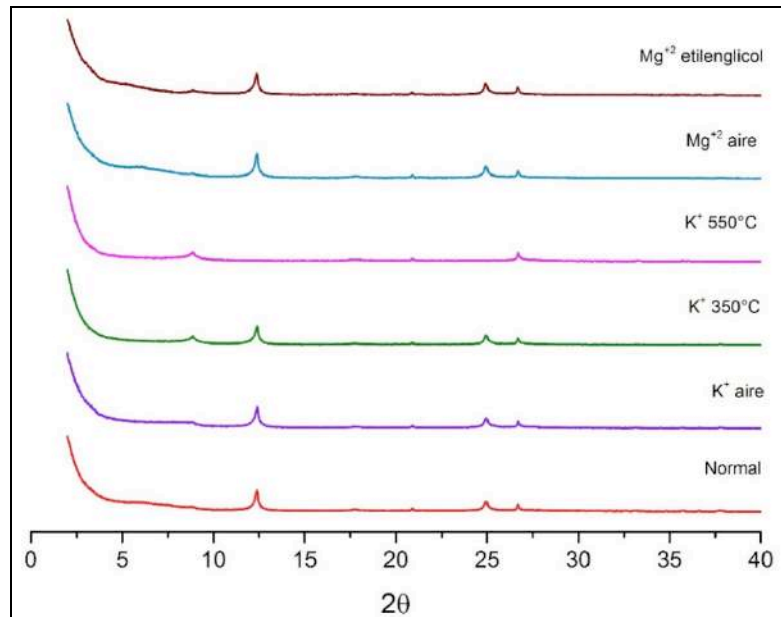


**Figura 27.** Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de  $Mg^{+2}$  solvatada con etilenglicol. Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmectita (E).

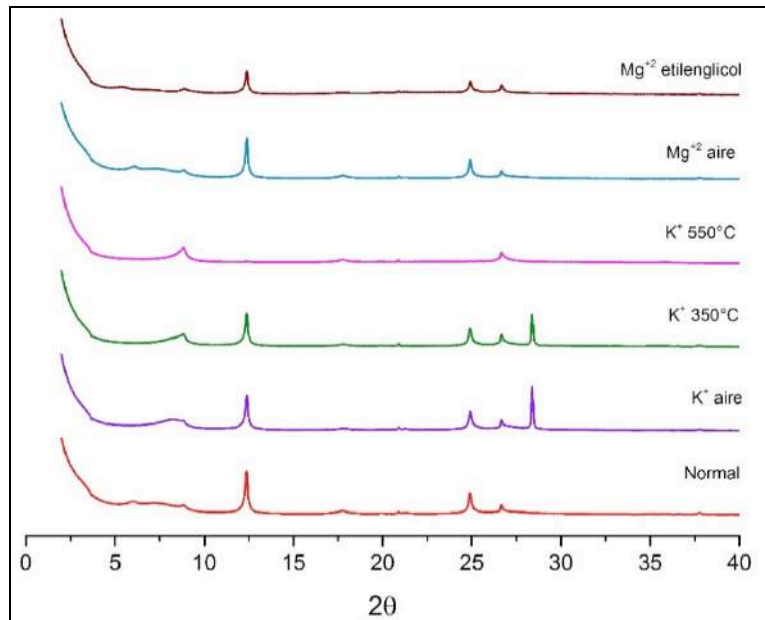
La caolinita presenta picos característicos en  $12,3^\circ 2\theta$  ( $7,15 \text{ \AA}$ ) y  $24,8^\circ 2\theta$  ( $3,56 \text{ \AA}$ ), tanto en estado natural como en las muestras saturadas con  $Mg^{+2}$  y  $K^+$ , incluso no cambia cuando se calienta a  $350^\circ \text{C}$  pero cuando es calentada a  $550^\circ \text{C}$  como se observa en la Figura 25 los picos característicos de este mineral arcilloso desaparecen, debido a la pérdida de su estructura cristalina y la formación de metacaolín (Chin et al., 2017; Eloussaief et al., 2011; Gorbunov, 1968; Jackson, 1964).

En todos los perfiles de difracción se encuentran reflexiones en  $21^\circ 2\theta$  ( $4,25 \text{ \AA}$ ),  $26,7^\circ 2\theta$  ( $3,34 \text{ \AA}$ ) y  $36,7^\circ 2\theta$  ( $2,45 \text{ \AA}$ ) que corresponde a la fase de cuarzo, aunque este es un mineral no arcilloso se encuentra en la fase arcillosa, debido a la proporción de cuarzo que se presenta en la muestra, el tamaño de partícula o los limos que posiblemente quedan en la fracción arcillosa; se debe tener en cuenta que los limos es una mezcla de micas, feldespatos, cuarzo y minerales de arcilla (Gorbunov, 1968; Jackson, 1964).

En las Figuras 28 a la 30 se muestran los patrones de DRX de la fracción arcillosa con diferentes tratamientos químicos y térmicos, agrupados para cada muestra analizada.

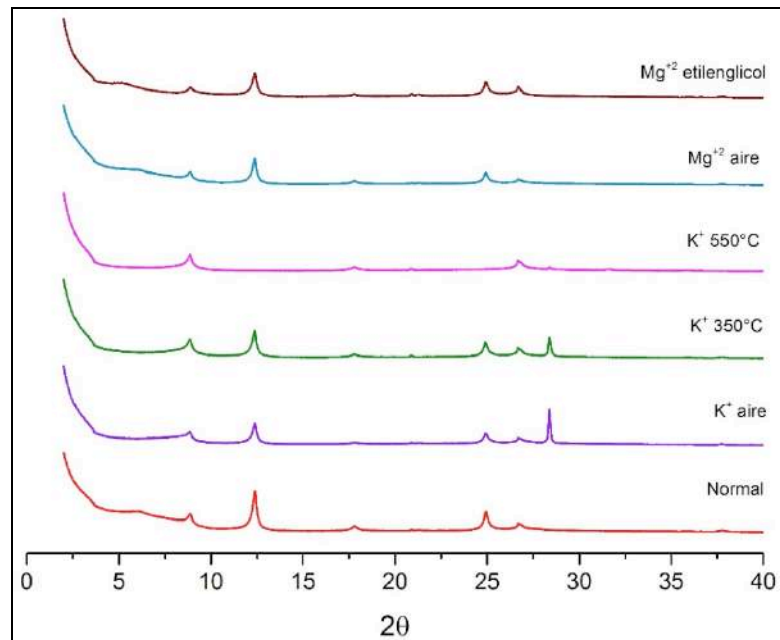


**Figura 28.** Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación Guayabo con diferentes tratamientos



**Figura 29.** Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación Carbonera con diferentes tratamientos





**Figura 30.** Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación León con diferentes tratamientos

## 2 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja se utiliza para la determinación de los grupos funcionales presentes en las muestras y se complementa con la difracción de rayos X, ya que permite diferenciar diversos minerales arcillosos y provee información acerca de su composición química y cambios que ocurren en sus características superficiales y estructurales como resultado de modificaciones químicas (Fadil-Djenabou et al., 2015; Madejova & Komadel, 2001; Tomul & Balci, 2009; Vaculikova, Plevová, Vallová, & Koutnik, 2011).

Mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizan los análisis mineralógicos complementarios en las muestras de los materiales arcillosos, con el propósito de determinar los principales grupos funcionales. Estos análisis se realizan en el polvo de arcilla y en las muestras calcinadas, tanto para las muestras que se cuecen bajo los parámetros de la curva diseñada (Figura 73) y la curva propuesta por el CIMAC (Figura 105).

La principal ventaja que tiene la espectroscopia IR es la identificación de los cambios tanto de las fases cristalinas como las de las amorfas, mientras que difracción de rayos X se limita a las fases cristalinas (Shoval & Beck, 2005). A partir de los espectros FTIR se pueden distinguir diferentes tipos de minerales en los materiales arcillosos y obtener información con respecto a su estructura, composición y cambios estructurales (Madejová, 2003). La espectroscopia IR por transmisión es el método más antiguo y

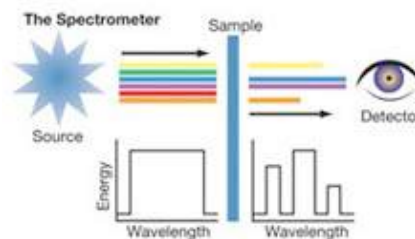
comúnmente utilizado en los estudios de minerales de arcilla, por ende, la amplia información que existe en la literatura permite comparar los espectros de las muestras.

## 2.1 Condiciones de las mediciones

Las mediciones por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizan en un espectrofotómetro FTIR marca SHIMADZU modelo IR Prestige-21, provisto de un detector DLATGS (Deuterated L-Alanine Doped Triglycene Sulphate). Los espectros se obtienen en la región del infrarrojo medio, con un barrido de  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $400\text{ cm}^{-1}$ , a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 40 scans.

## 2.2 Medición por transmitancia

En las mediciones por transmitancia la radiación infrarroja atraviesa la muestra (Figura 31) y de esta manera el equipo registra la cantidad de energía absorbida por la misma; a partir de esta información y teniendo en cuenta el material de referencia se obtiene el espectro infrarrojo (Madejová, 2003). El método que se utiliza para esta medición fue el de la pastilla de KBr, para esto las muestras (previamente pulverizadas) se maceran con bromuro de potasio (ópticamente transparente) en una relación 1:100 en un mortero de ágata, y luego se prensan hasta obtener una pastilla delgada, la cual se expone a la radiación infrarroja. Esta metodología de medición se aplica para las muestras de polvo de arcilla y el material calcinado.



**Figura 31.** Medición por transmitancia

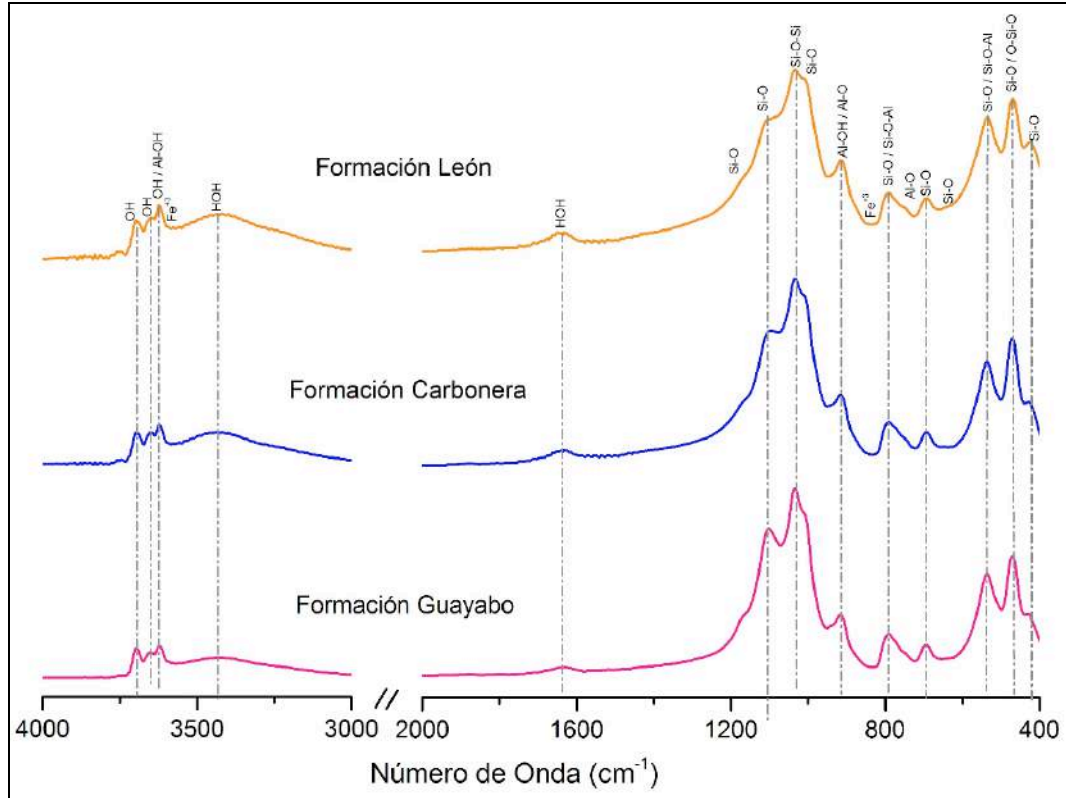
Fuente: ThermoFisher Scientific, n.d.

## 2.3 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo de los grupos funcionales presentes en las muestras se realiza mediante comparación de los espectros de infrarrojo reportados en la literatura.

## 2.4 Espectros de FTIR del polvo de arcilla

En la Figura 32 se muestran los espectros FTIR normalizados que se obtienen para las muestras estudiadas en su estado natural, para asignar las respectivas absorciones se utiliza la técnica de segundas derivadas (Figuras 33 – 35).



**Figura 32.** Espectros FTIR de las muestras analizadas en estado natural

En los análisis de FTIR para los minerales de arcilla, las bandas de absorción que producen los grupos OH estructurales y Si-O son muy importantes para la identificación de un mineral de arcilla con respecto a otro. Los minerales de arcilla se diferencian por la disposición de apilamiento de sus hojas y por la ocupación de los iones en los sitios octaédricos y tetraédricos (Madejová, 2003).

La caolinita presenta cuatro bandas de absorción de los grupos OH en la región de tensión. Los grupos internos que se extienden entre las láminas tetraédricas y octaédricas generan una absorción cerca a los  $3620\text{ cm}^{-1}$ ; los otros tres grupos OH se presentan en la superficie octaédrica de las capas, formando enlaces de hidrógeno débiles con los oxígenos de los enlaces Si-O-Si sobre la superficie inferior de la capa siguiente. Una banda cerca a los  $3695\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la vibración de estiramiento en la fase simétrica, las absorciones débiles cerca de  $3669$  y  $3653\text{ cm}^{-1}$  son asignados a las vibraciones que se extienden fuera del plano (Eloussaief et al., 2011; Madejová, 2003; Russell & Fraser, 1994; Selmani et al., 2015). En los espectros FTIR de

las muestras de materiales arcillosos el doblete entre 3669 – 3652  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la caolinita, por lo general se observa es una banda ancha a 3653  $\text{cm}^{-1}$  debido a las otras fases que contiene la muestra (Mora Basto, 2015; Russell & Fraser, 1994; Tironi, Trezza, Scian, & Irassar, 2012).

En el espectro FTIR se observa dos bandas anchas alrededor de 3430  $\text{cm}^{-1}$  y 1633  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a las vibraciones H-O-H de agua absorbida en las muestras (Madejová, 2003; Nayak & Singh, 2007; Shoval & Beck, 2005). La moscovita presenta una vibración de estiramiento de los grupos OH característica en 3620  $\text{cm}^{-1}$  la cual se solapa con la vibración de la caolinita; así mismo, presenta bandas de estiramiento Si-O (1010  $\text{cm}^{-1}$ ) y una banda de deformación Al-Al-OH (935  $\text{cm}^{-1}$ ), las bandas a 535  $\text{cm}^{-1}$  y 470  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación Al-O-Si y Si-O-Si, respectivamente (Nayak & Singh, 2007; Ritz, Vaculíková, & Plevová, 2010).

Los espectros de los minerales de arcillas muestran bandas de estiramiento y flexión del enlace Si-O, y absorciones de flexión del grupo OH en el intervalo de 1200 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los diferentes arreglos dentro de las capas de los minerales se refleja en la forma y posiciones de las bandas (Madejová, 2003). La ocupación de la lámina octaédrica tanto minerales tipo 1:1 y 2:1 influye en la posición de las bandas de flexión OH. En los minerales dioctaédricos absorben en la región de 800  $\text{cm}^{-1}$  a 950  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en los trioctaédricos se desplaza a frecuencias más bajas de 700  $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$  (Madejová, 2003).

En el estudio de FTIR de las muestras analizadas, la vibración de estiramiento de Si-O de la lámina tetraédrica genera una banda de absorción a 1120 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Madejová, 2003); alrededor de 1180  $\text{cm}^{-1}$  se observa un hombro, este corresponde a la tensión asimétrica del enlace Si-O del cuarzo. Las bandas que se presentan alrededor de 520  $\text{cm}^{-1}$  es característico de los enlaces Si-O-Al de los minerales dioctaédricos y la banda de 470  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión Si-O-Si.

**Tabla 2.** Bandas IR importantes de las muestras analizadas con sus asignaciones, en función del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

N°	Formación			Asignación
	Guayabo	Carbonera	León	
1	3699,58	3696,61	3695,42	Tensión OH superficiales internos Tensión Al---O-H
2	3649,61	3650,80	3651,39	Tensión OH superficiales internos
3	3621,06	3623,44	3623,44	Tensión OH internos de la hoja octaédrica Estiramiento Al---O-H
4	3597,85	3600,24	3604,40	Fe <sup>+3</sup> en la capa octaédrica
5	3431,29	3433,67	3432,48	Estiramiento H-O-H
6	1633,55	1637,36	1642,18	Estiramiento H-O-H

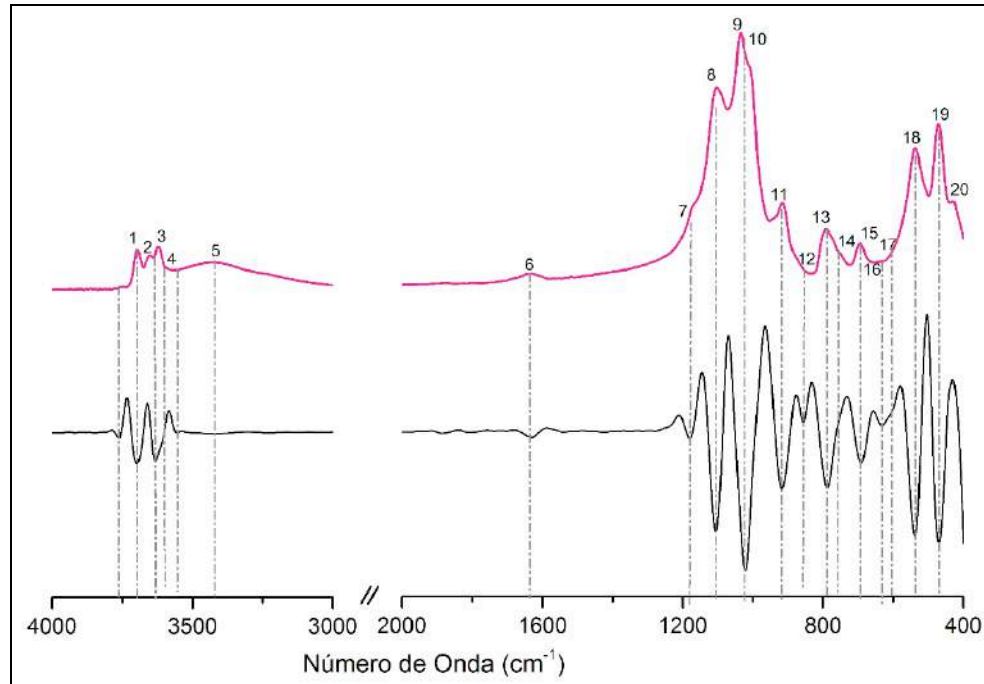
7	1177,63	1183,34	1178,11	tensión asimétrica Si-O
8	1104,82	1108,15	1110,53	Tensión Si-O en el plano Si-O normal al plano de estiramiento
9	1031,05	1031,05	1033,34	Tensión del plano Si – O Estiramiento Si-O-Si
10	1025,82	1022,96	1016,30	Tensión Si-O en el plano Al – O Deformación
11	915,41	916,84	914,93	Al---O-H Estiramiento Al-Al-OH Flexión
12	854,97	855,92	854,02	Fe <sup>+3</sup> en la capa octaédrica Si – O Tensión del cuarzo y del silicio Si-O Estiramiento
13	788,34	789,29	788,82	Si-O-Al Estiramiento (vibración de la superficie interna) (Al, Mg)---O-H Si-O-(Mg, Al) Estiramiento
14	757,41	760,74	762,17	Si-O Perpendicular Si-O Estiramiento
15	695,06	692,21	691,73	Si-O Estiramiento Si-O-Al Estiramiento Deformación OH
16	630,34	631,29	630,34	Si-O Perpendicular
17	605,59	603,21	602,34	Si-O Perpendicular Si-O-Al Estiramiento
18	536,58	537,06	537,54	Si-O Estiramiento O-Si-O Tensión Si-O-Si Deformación
19	472,24	470,43	468,05	Si-O Estiramiento Si-O-Fe Estiramiento O-Si-O Tensión
20	427,60	425,70	423,79	Deformación Si-O

Las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O fueron observadas alrededor de 790 cm<sup>-1</sup>, 692 cm<sup>-1</sup>, 537 cm<sup>-1</sup> y 470 cm<sup>-1</sup> mostrando la presencia de cuarzo (Nayak & Singh, 2007; Shoal & Beck, 2005). Las bandas alrededor de 1031 cm<sup>-1</sup>, 915 cm<sup>-1</sup>, 790 cm<sup>-1</sup>, 692 cm<sup>-1</sup>, 538 cm<sup>-1</sup>, 468 cm<sup>-1</sup> muestran la presencia de caolinita. Las vibraciones observadas a 914 cm<sup>-1</sup> indican la presencia de hematita (Davarcioglu, 2010; Ritz et al., 2010).

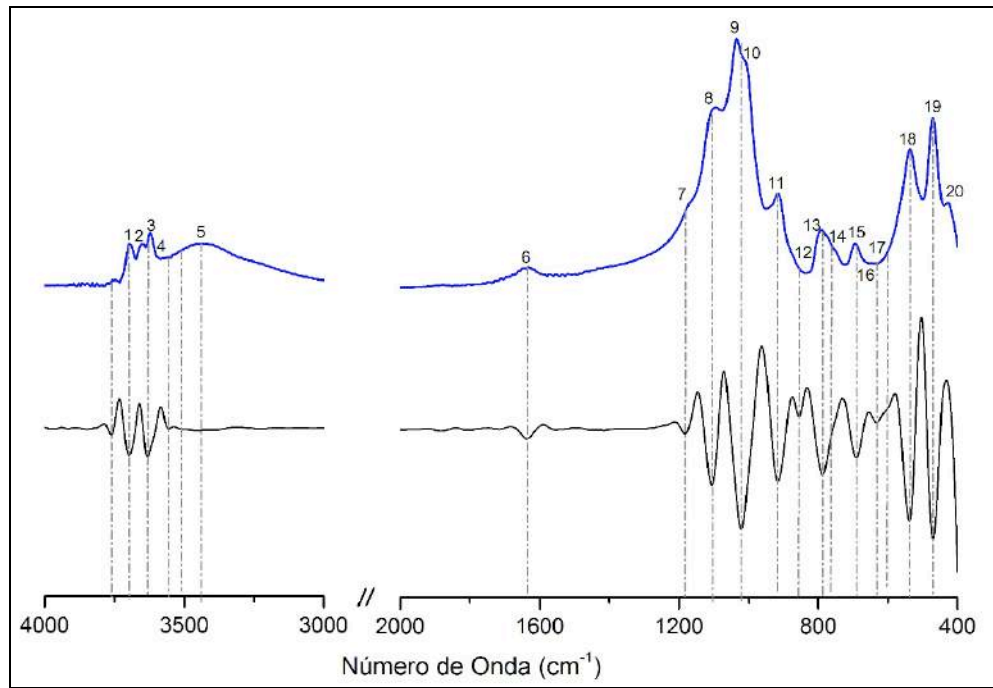
Las absorciones a 1031 cm<sup>-1</sup> y 915 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones de flexión del enlace Al-Al-OH; las bandas a 788 cm<sup>-1</sup> y 470 cm<sup>-1</sup> son asignadas a la vibración de flexión del enlace O-Si-O que indican la presencia de moscovita (Davarcioglu, 2010; Eloussaief et al.,

2011; Selmani et al., 2015). En la Tabla 2 se muestran las bandas IR más importantes de las muestras analizadas con sus respectivas asignaciones.

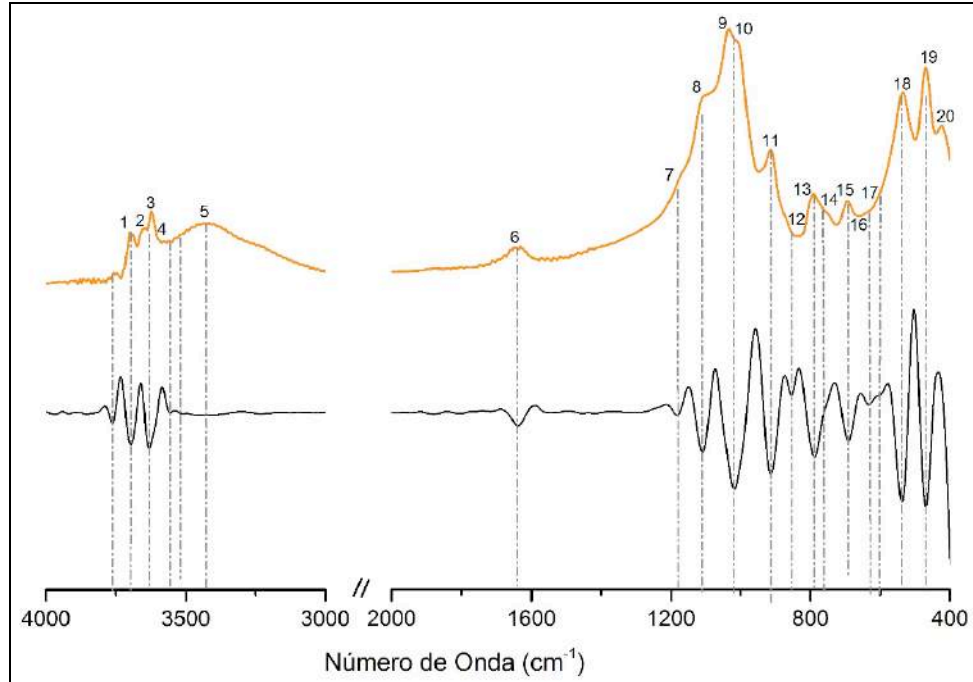
La espectroscopia FTIR presentan la posibilidad de distinguir ciertos tipos o grupos de minerales de arcilla; sin embargo, la situación se hace más complicada si se analiza una mezcla de minerales arcillosos, debido a que algunas bandas características se superponen (Madejová, 2003).



**Figura 33.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo en estado natural y su respectiva segunda derivada



**Figura 34.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera en estado natural y su respectiva segunda derivada



**Figura 35.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación León en estado natural y su respectiva segunda derivada

Los espectros FTIR proporcionan información acerca del orden o desorden de la estructura de la caolinita en las muestras analizadas, teniendo en cuenta la relación de intensidad de las bandas de OH en la región de 3700 – 3600  $\text{cm}^{-1}$  se puede determinar (Russell & Fraser, 1994; Tironi et al., 2012). La estructura desordenada de la caolinita es detectable principalmente en la región de estiramiento del grupo hidroxilo, aunque también puede ocurrir alguna ampliación general en todas las bandas del espectro (Tironi et al., 2012).

Existen diferentes índices usados en espectroscopia infrarroja para determinar el orden estructural de la caolinita, tales como  $Cl_1$ ,  $Cl_2$ ,  $P_0$ ,  $P_2$ , entre otros (Bich, Ambroise, & Péra, 2009; Mora Basto, 2015; Parker, 1969; Ramasamy, Murugesan, & Mullainathan, 2004; Razva, Anufrienkova, Korovkin, Ananieva, & Abramova, 2014; Ritz et al., 2010; Russell & Fraser, 1994; Tironi et al., 2012; Vaculikova et al., 2011). Las bandas a 3620  $\text{cm}^{-1}$  y 3700  $\text{cm}^{-1}$  de la caolinita se caracterizan por no presentar cambios, por ende, permiten determinar el grado de ordenamiento con mayor exactitud en las muestras (Bich et al., 2009; Tironi et al., 2012).

Para determinar cuantitativamente el orden/desorden de la estructura de la caolinita en las muestras se calcula el índice  $P_0$  y  $P_2$ , que relacionan las intensidades de las bandas a 3620  $\text{cm}^{-1}$ , 3700  $\text{cm}^{-1}$ , 3670  $\text{cm}^{-1}$  y 3650  $\text{cm}^{-1}$ , tal como se muestra en la Ecuación 1. Si  $P_0 > 1$  y  $P_2 < 1$  la estructura de la caolinita está bien ordenada, pero si  $P_0 < 1$  indica una estructura desordenada (Bich et al., 2009; Mora Basto, 2015; Tironi et al., 2012). La intensidad de las bandas para el análisis se miden con el método de la línea base de dos puntos (Mora Basto, 2015).

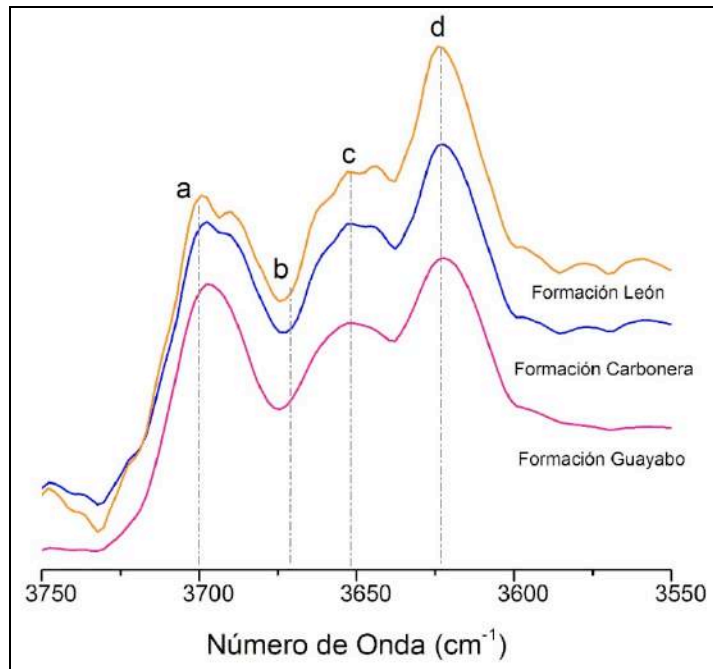
$$P_0 = \frac{I_{3620}}{I_{3700}} \quad P_2 = \frac{I_{3670}}{I_{3650}}$$

**Ecuación 1.** Definición de  $P_0$  y  $P_2$

Fuente: Bich et al., 2009.

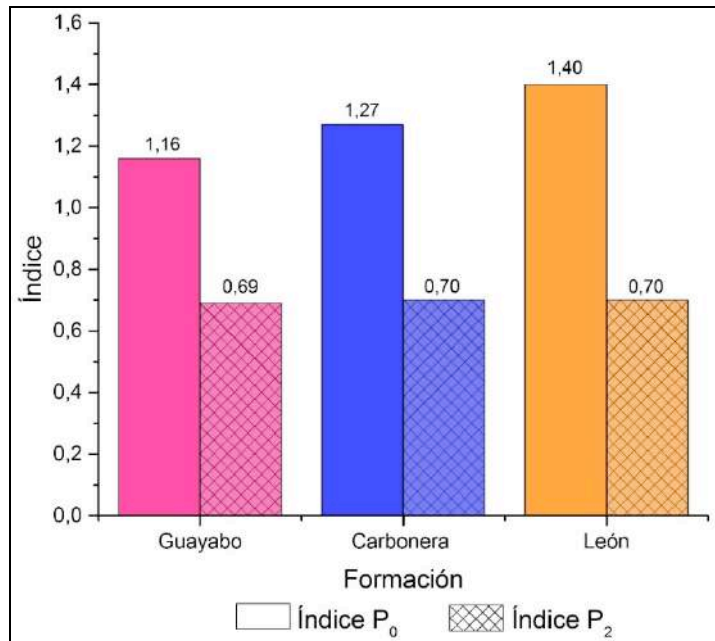
En el espectro de FTIR de la caolinita se presentan dos bandas características, una banda cerca de 3620  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la tensión OH de los grupos hidroxilos internos de la hoja octaédrica y la otra cerca de 3700  $\text{cm}^{-1}$  debido a la tensión OH de los grupos hidroxilos superficiales internos. (Mora Basto, 2015; Tironi et al., 2012). En el espectro de la Figura 36 se observan las bandas características de la caolinita para todas las muestras.





**Figura 36.** Espectros FTIR de las muestras analizadas en el intervalo de  $3750\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ . Bandas usadas para la obtención de los índices  $P_0$  y  $P_2$ : (a)  $3700\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $3670\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $3650\text{ cm}^{-1}$  y (d)  $3620\text{ cm}^{-1}$

En la Figura 37 se muestran los resultados que se obtienen para los índices  $P_0$  y  $P_2$ .



**Figura 37.** Índices de orden/desorden estructural  $P_0$  y  $P_2$  para las muestras analizadas

Los índices  $P_0$  que se obtienen para la muestra de la Formación Guayabo, Carbonera y León son 1,16, 1,26 y 1,40, respectivamente, y para  $P_2$  son 0,69, 0,70 y 0,70, respectivamente. De acuerdo con los resultados se puede deducir que la estructura de caolinita en las muestras analizadas es ordenada, ya que los valores obtenidos para  $P_0$  fueron mayores a 1,0 y para  $P_2$  fueron inferiores a 1,0. Estos resultados coinciden con los obtenidos por DRX. En los patrones DRX de las Figuras 4 y 20 se observa que los picos a  $12,3^\circ 2\theta$  (7,17 Å) y  $24,8^\circ 2\theta$  (3,56 Å) característicos de la caolinita de la muestra Formación León es más alto y perfilado con respecto a las otras dos muestras, lo que indica una estructura cristalizada con mayor ordenamiento.

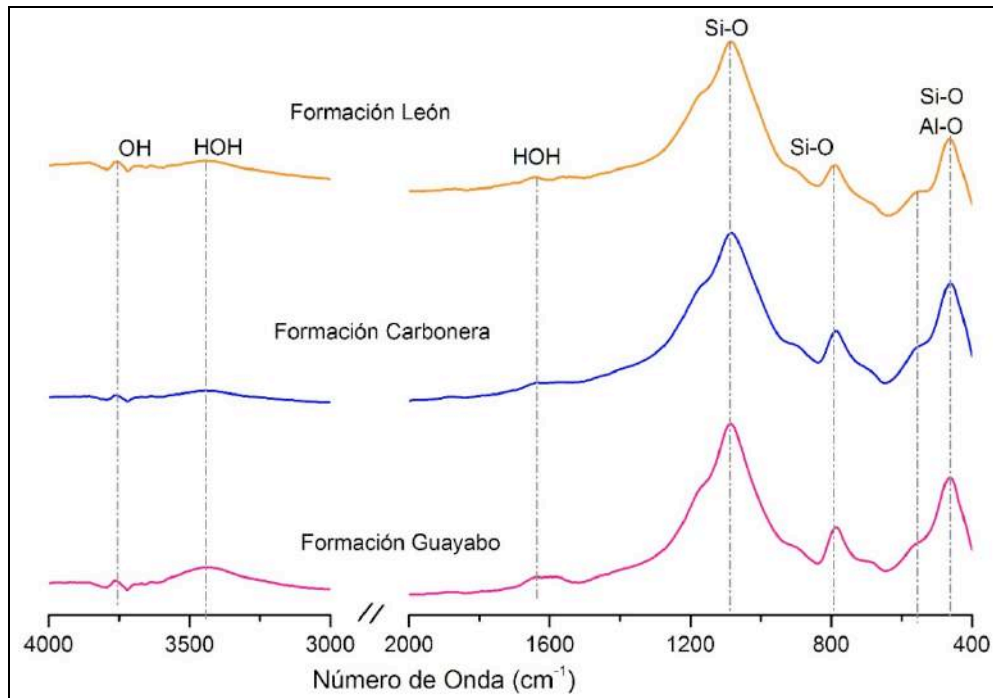
Los valores del índice  $P_0$  pueden verse afectados por el solapamiento de la banda de moscovita en la región de  $3620\text{ cm}^{-1}$ ; en los FTIR de las muestras calcinadas se observa que la banda disminuye considerablemente, lo que significa que la intensidad de la misma en las muestras naturales se debe a la caolinita. Por ende, se deduce que los valores  $P_0$  no se ven afectados.

En las caolinitas muy desordenadas estructuralmente, las bandas a  $3650\text{ cm}^{-1}$  y  $3670\text{ cm}^{-1}$  desaparecen y no se puede medir el índice  $P_2$  (Bich et al., 2009; Mora Basto, 2015). En las muestras analizadas se observan estas bandas, aunque no son muy definidas, ya que la caolinita en mezclas complejas tiende a presentar una sola banda ancha a  $3653\text{ cm}^{-1}$ .

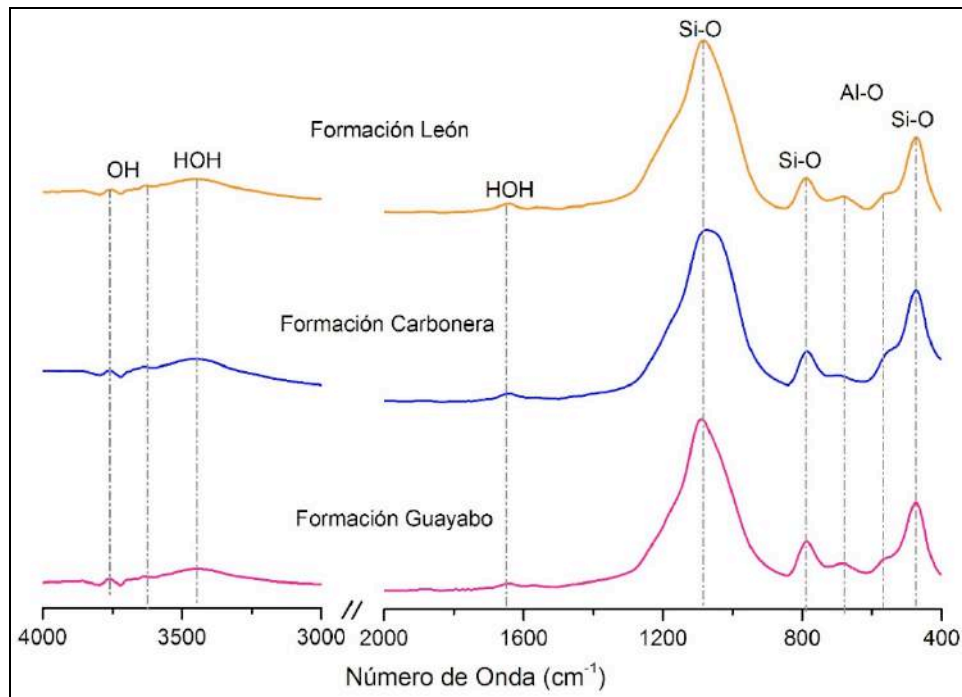
## 2.5 Espectros de FTIR del material calcinado

En las Figura 38 y 39 se muestran los espectros FTIR normalizados que se obtienen para las muestras que se cuecen bajo los parámetros de la curva diseñada y la curva propuesta por el CIMAC, respectivamente. Para asignar las respectivas absorciones se utiliza la técnica de segundas derivadas (Figuras 40 – 45).

Los espectros FTIR calcinados permiten el estudio de las transformaciones de los minerales, la descomposición de la arcilla y la formación de nuevos minerales (Manoharan, Sutharsan, & Dhanapandian, S., Venkatachopathy, 2012).



**Figura 38.** Espectro FTIR de las muestras calcinadas bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada



**Figura 39.** Espectro FTIR de las muestras calcinadas bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC

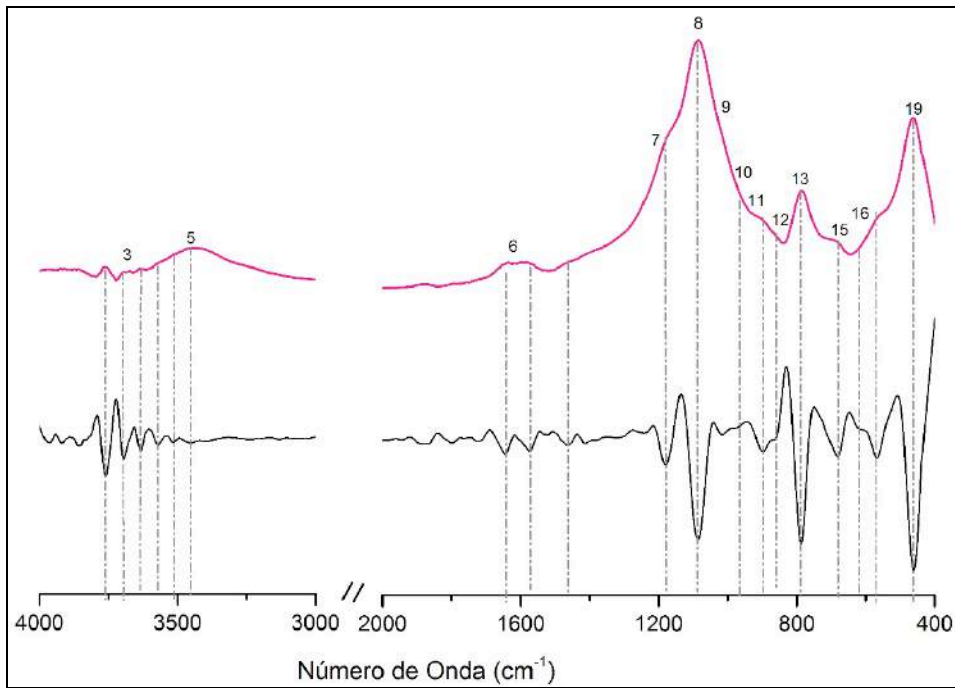
En los espectros que se obtienen la principal banda de absorción de estiramiento del enlace Si-O se observa alrededor de  $1080\text{ cm}^{-1}$ . La banda alrededor de  $470\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la deformación combinada de los enlaces Si-O y Al-O resultante de una disposición aleatoria de los anillos de sílice. En el intervalo de  $3800\text{ cm}^{-1}$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$  se observan bandas de estiramiento de los grupos OH muy débiles distorsionados por las bandas de agua absorbida; la banda entre  $3620 - 3632\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la presencia de moscovita, la baja intensidad indica cantidades pequeñas de este aluminosilicato lo que corrobora la información obtenida por DRX (Ritz et al., 2010; Shoal & Beck, 2005; Tironi et al., 2012; Vaculíková & Plevová, 2005).

Las bandas típicas de la caolinita desaparecen debido a la deshidroxilación producida por el aumento de la temperatura, lo que genera el colapso del cristal y el desorden estructural de la capa tetraédrica; esto se puede evidenciar con el ensanchamiento producido en la banda de estiramiento de Si-O en la región de  $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$  (Ravinsankar et al., 2010; Vaculíková & Plevová, 2005).

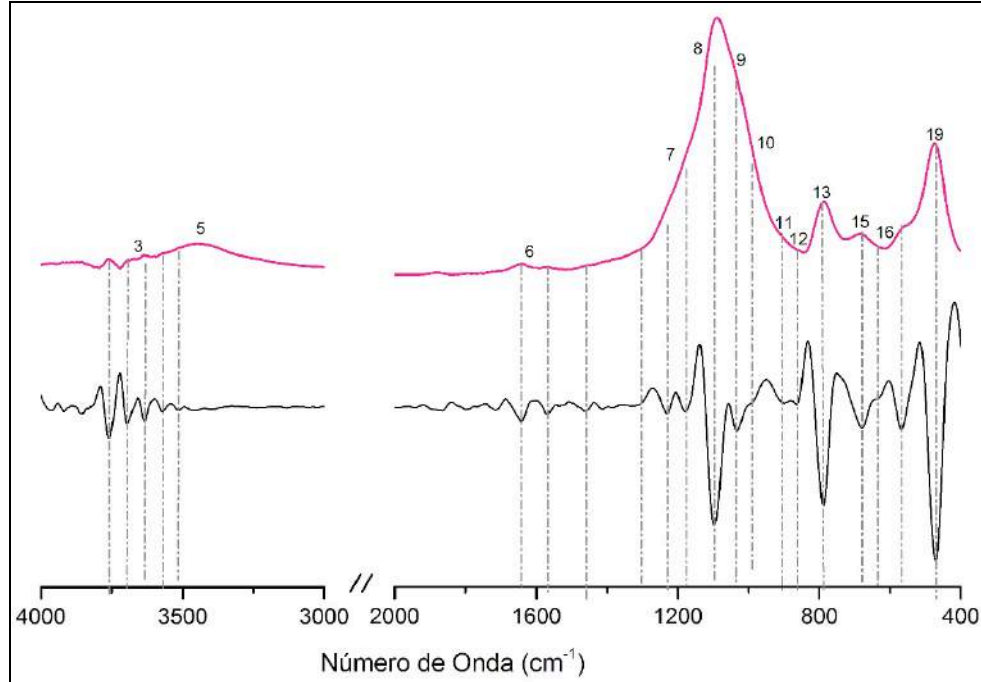
La banda de hombro débil que se observa en los espectros de la Figura 38 a  $875\text{ cm}^{-1}$  corresponde a minerales ricos en hierro presentes en las muestras, esto se puede evidenciar en los análisis de DRX a  $1100\text{ °C}$  y en el color de las muestras en cocido (Ravinsankar et al., 2010). En estos espectros también se observa claramente el hombro formado a  $1175\text{ cm}^{-1}$  el cual es característico del enlace Si-O del cuarzo cristalino (Vaculíková & Plevová, 2005). La banda a  $470\text{ cm}^{-1}$  de la vibración Si-O se mantiene constante después de la cocción, lo que refleja que esta banda es libre de efectos de temperatura (Ravinsankar et al., 2010).

Las vibraciones a  $1165\text{ cm}^{-1}$  y  $553\text{ cm}^{-1}$  se le atribuyen a la formación de mullita en las muestras, esta fase en los materiales cerámicos tradicionales es muy importante por sus excelentes propiedades como alta resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica y buen comportamiento dieléctrico; químicamente es una única fase estable en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , formando una red cristalina ortorrómbica con una composición  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (Manoharan et al., 2012).

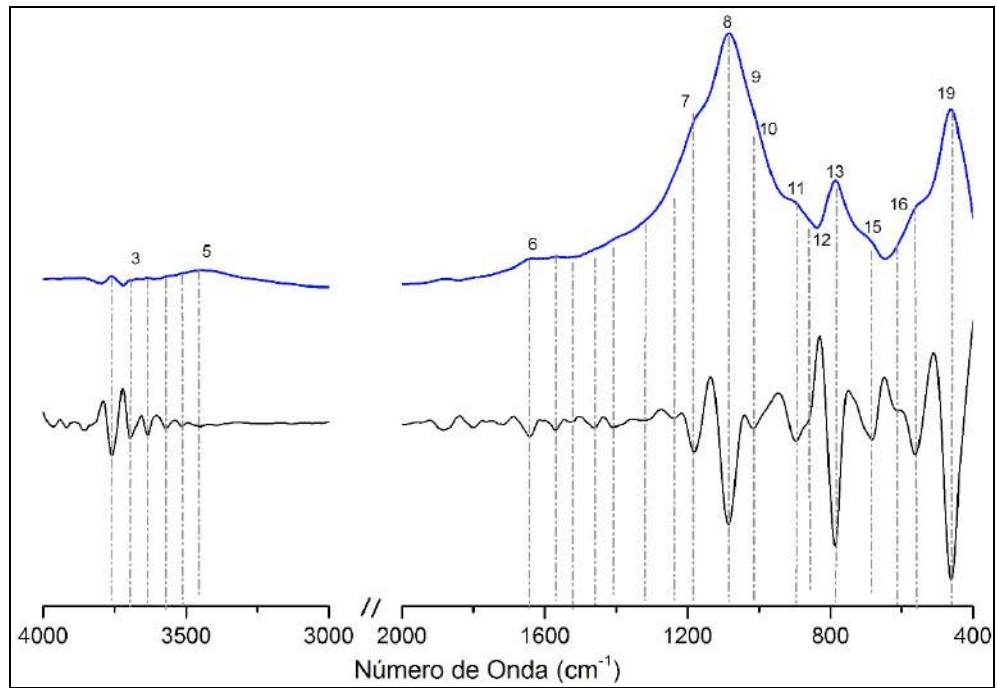
En las Figuras 46 – 48 se muestran los espectros FTIR estudiados en forma agrupada para cada muestra.



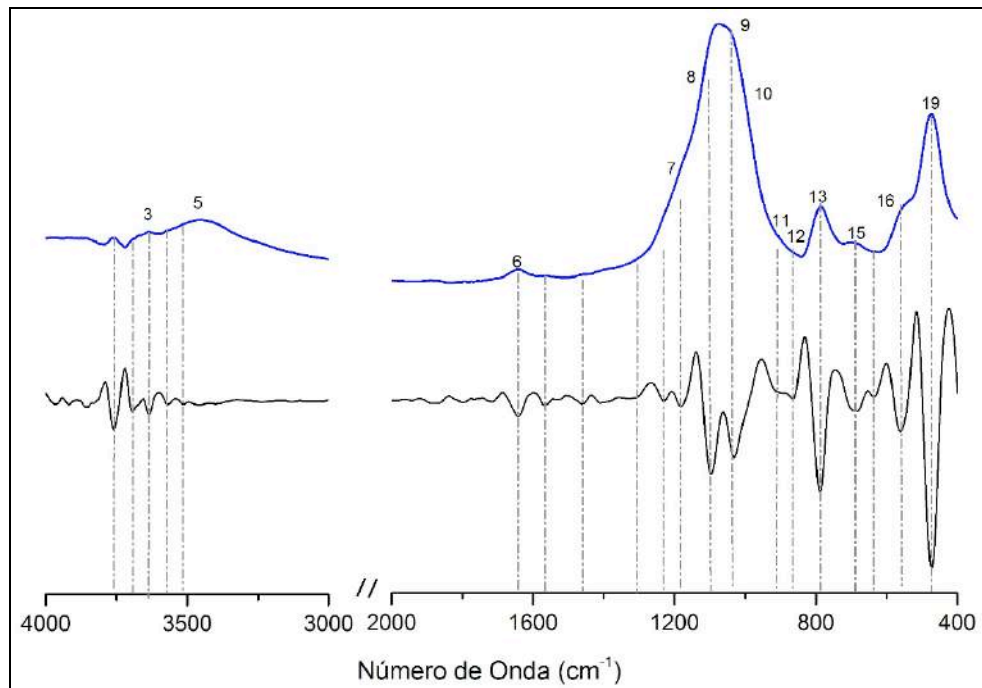
**Figura 40.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada



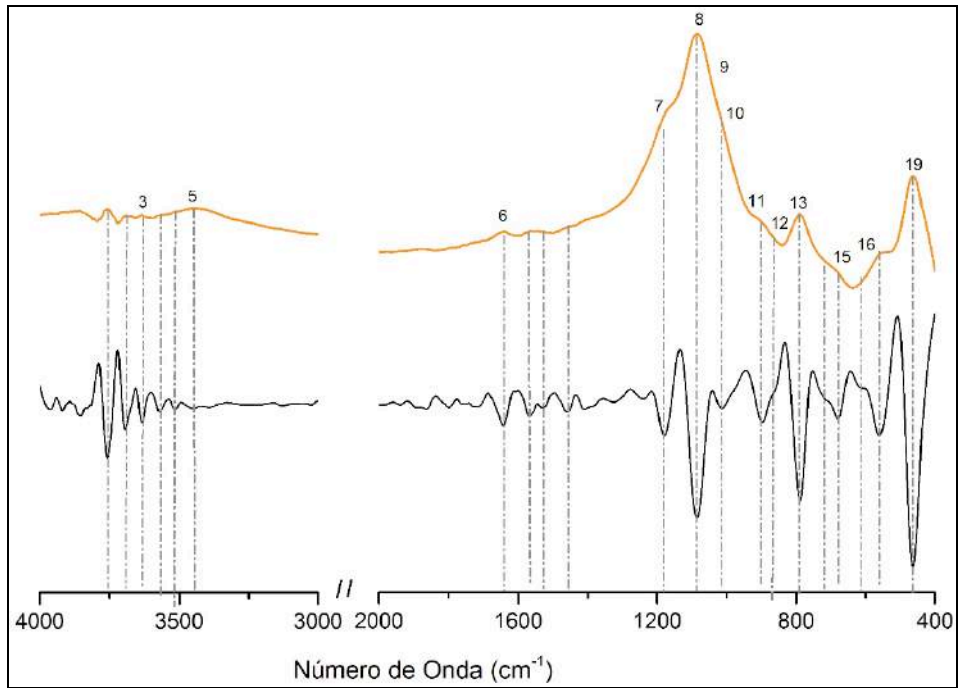
**Figura 41.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada



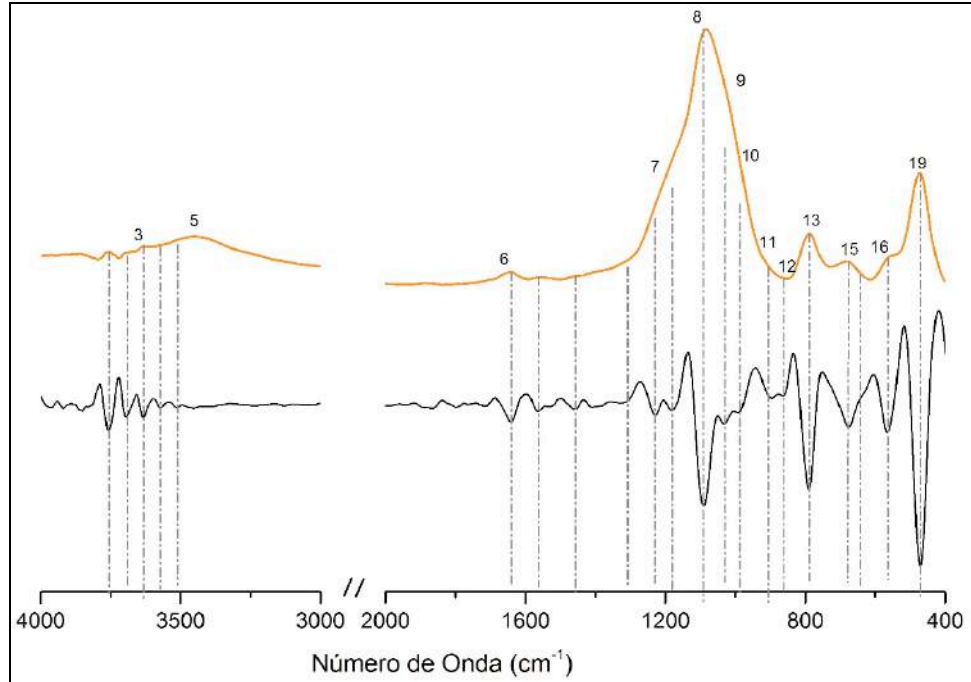
**Figura 42.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada



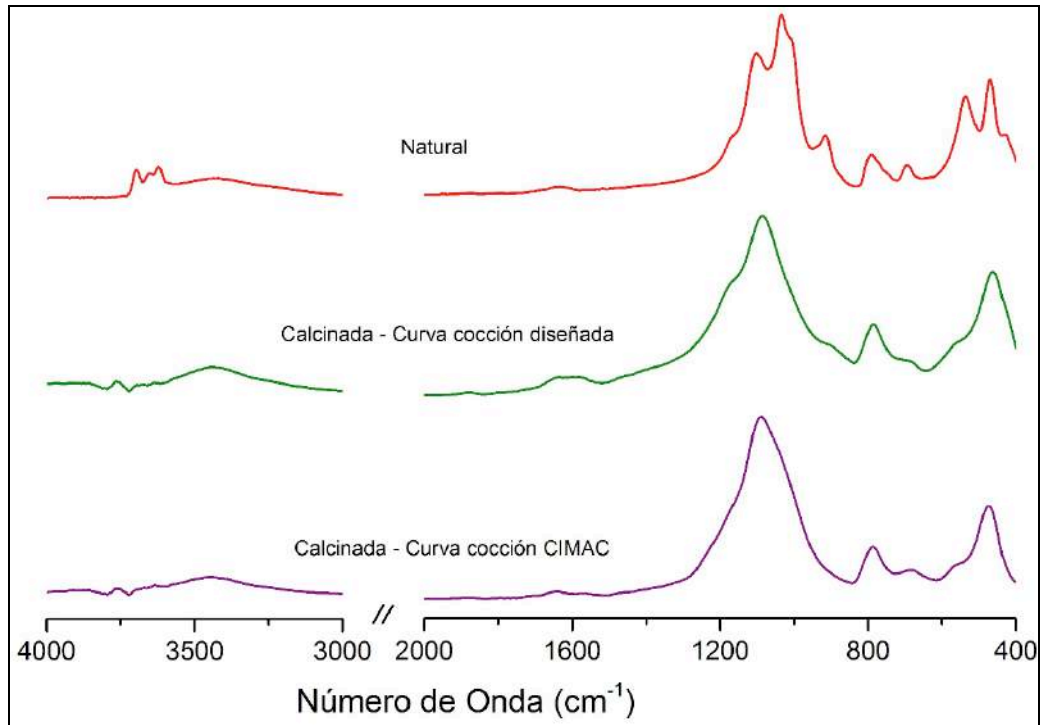
**Figura 43.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada



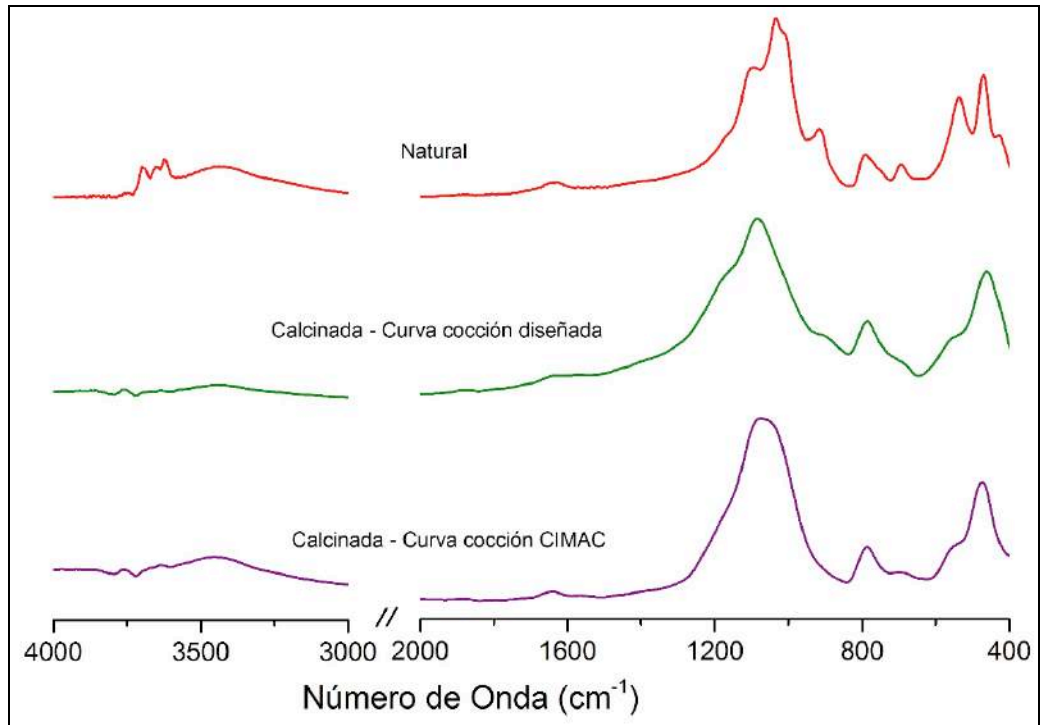
**Figura 44.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación León calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada



**Figura 45.** Espectro FTIR de la muestra de la Formación León calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada

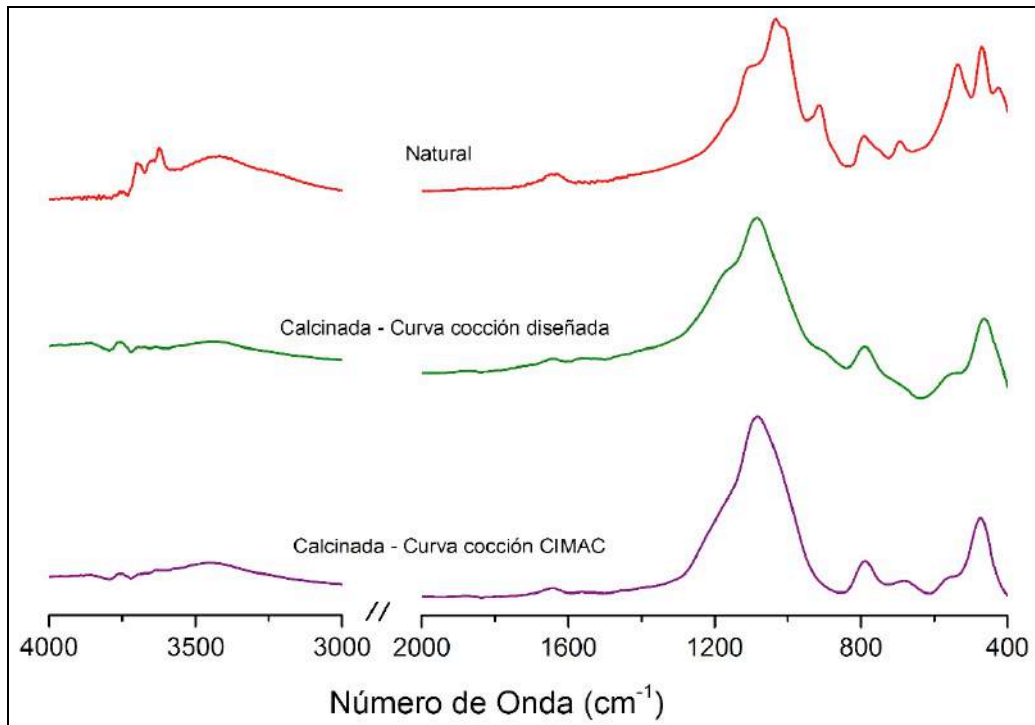


**Figura 46.** Espectros FTIR de la muestra de la Formación Guayabo



**Figura 47.** Espectros FTIR de la muestra de la Formación Carbonera





**Figura 48.** Espectros FTIR de la muestra de la Formación León