

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de las muestras de polvo de arcilla se puede realizar mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), con el fin de obtener un análisis cuantitativo de los componentes químicos que conforman las muestras de material arcilloso.

1 Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X se caracteriza por ser un ensayo no destructivo, consiste en bombardear una muestra con rayos X con el fin de obtener un espectro de rayos X emitido por la muestra. Al hacer incidir rayos X sobre una muestra, esta radiación afecta a los electrones más cercanos al núcleo generando un aumento de energía entre ellos, lo que permite que los electrones cambien a un orbital más alejado del núcleo o en muchos casos que abandonen el átomo; por ende, se tendrá en el interior del átomo un vacante, el cual será ocupado por un electrón que este en un nivel de mayor energía, este electrón perderá energía mediante la emisión de un rayo X característico, tal como se muestra en la Figura 49 (Roquet, 2012).

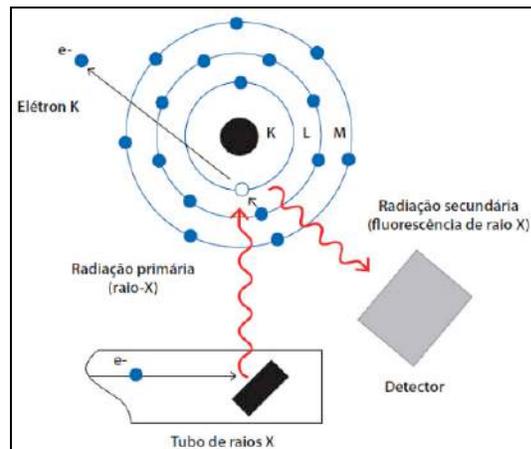


Figura 49. Principio de medición por FRX

Fuente: ABTS - Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, 2012.

Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, ya que del espectro generado se puede identificar la composición de la muestra, tanto en los elementos que la conforman como en la proporción en la que se encuentran (Muñoz Meneses et al., 2007; Tomul & Balci, 2009; Zanelli et al., 2015). Esto se debe a que cada elemento de la tabla periódica genera una radiación característica correspondiente a cada transición posible.

1.1 Tratamiento de las muestras

El tratamiento de las muestras se realiza mediante calcinación con el fin de que todos los elementos se lleven a su máximo estado de oxidación formando los respectivos óxidos; para esto se pesa de 5 g de material, se macera en un mortero de ágata, se reduce a un tamaño de partícula menor a 38 μm (malla ASTM 400) y se calcina a 950 °C durante dos horas, de esta manera también se determinan las pérdidas por ignición, es decir, el contenido de materia orgánica en la muestra. El material calcinado se coloca en un portamuestra de polímero de celulosa y se realiza la medición.

1.2 Condiciones de las mediciones

Las mediciones por fluorescencia de rayos X se realizan en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X, de longitud de onda dispersiva de 4 kW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Para detectar los elementos pesados se utiliza un detector de Centelleo y para los elementos livianos un detector de flujo, la fuente de rayos X que se utiliza es un tubo de Rodio (Rh) y el goniómetro es de alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

1.3 Análisis cuantitativo

Los análisis cuantitativos se realizan mediante el método QUANT-EXPRESS (parámetros fundamentales) en el rango de sodio (Na) a uranio (U).

1.4 FRX de muestras arcillosas

El análisis químico se realiza por fluorescencia de rayos X (FRX) y con la información obtenida, se puede complementar la caracterización mineralógica de las muestras estudiadas. En la Figura 50 se expresan los resultados en función de los principales óxidos y se incluyen las pérdidas por ignición (LOI). Así mismo, en la Figura 51 se expresan los resultados en forma elemental de estos óxidos.

Relacionando los resultados obtenidos por FRX y DRX, se realiza un análisis estequiométrico para el silicio, aluminio, hierro y titanio determinando la proporción de cada elemento en la fase cristalina, en la fase amorfa y otros que no se pueden cuantificar en DRX por la baja concentración. Los resultados se muestran en la Figuras 52 – 55.

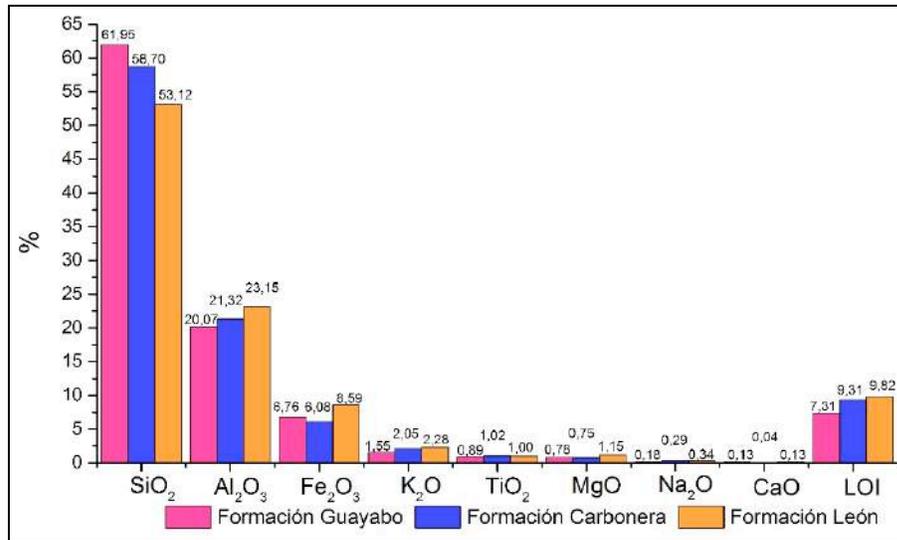


Figura 50. Composición química de las muestras analizadas en función de óxidos

De la Figura 50 se puede deducir que los componentes mayores al 1,0 % en las todas las muestras analizadas son el SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O. En la muestra de la Formación León el contenido de TiO₂ y MgO es > 1,0 %, mientras que en las muestras de Formación Guayabo y Carbonera es < 1,0 %. En las tres muestras la proporción de Na₂O y CaO es menor al 1,0%.

Así mismo, las muestras presentan bajos contenidos de otros óxidos que no se muestran en la Figura 50. En la muestra de la Formación Guayabo se encuentra P₂O₅ (0,14 %), V₂O₅ (0,05 %), BaO (0,05%), ZrO₂ (0,03 %) y ZnO (0,03 %). La muestra de la Formación Carbonera contiene P₂O₅ (0,13 %), V₂O₅ (0,05 %), BaO (0,05%), SO₃ (0,05 %), ZrO₂ (0,03 %), ZnO (0,03 %), CuO (0,02 %), Cr₂O₃ (0,02 %) y SrO (0,01 %). Finalmente, en la muestra de la Formación León se determina que contiene P₂O₅ (0,11 %), SO₃ (0,05 %), V₂O₅ (0,04 %), BaO (0,04%), ZrO₂ (0,03 %), ZnO (0,03 %), MnO (0,03 %) CuO (0,02 %), Rb₂O (0,01 %) y SrO (0,01 %).

Los resultados de FRX muestran la presencia de algunos elementos con concentraciones menores de 100 mg/kg y se consideran como elementos traza. La Formación Guayabo tiene Mn, Sr, Rb, Ni, Cr, S, Cu, Y, As, Ga y Nb. Formación Carbonera Mn, Ni, Y, Ga, As y Nb. Para la Formación León se encuentra Cr, Ni, Y, Pb, Ga y Nb.

En el análisis FRX también se detectan elementos que no se pueden cuantificar por la baja proporción que presentan en la muestra. Formación Guayabo: Sc, Co y Pb; Formación Carbonera: Pb y Sc; Formación León: Sc, La y Mo.

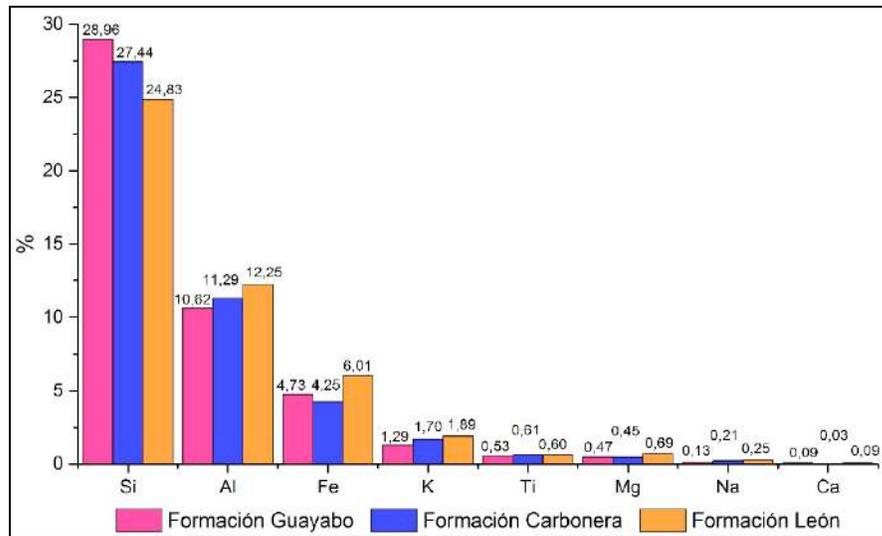


Figura 51. Composición química de las muestras analizadas en forma elemental

En la Figura 51 se presenta la composición química de las muestras analizadas en forma elemental. Como espera el elemento más importante es el silicio: 28,96%, 27,44 y 24,83 para la muestra de la Formación Guayabo, Formación Carbonera y Formación León, respectivamente, y se puede atribuir a la presencia del cuarzo, silicoaluminatos y amorfos.

Así mismo, las muestras presentan una cantidad considerable de aluminio que corresponden principalmente a los aluminosilicatos que contiene el material arcilloso. La muestra de la Formación León es la que presenta la mayor concentración de hierro, esto explica la coloración que toman las muestras en cocido. El titanio está presente en todas las muestras casi en la misma proporción y se le puede atribuir a la anatasa y otras fases amorfas que pueda contener las muestras (Selmani et al., 2015).

La relación de Al_2O_3/SiO_2 es un indicativo para determinar la pureza de la caolinita, en una arcilla caolinita pura esta relación tiene un valor teórico de 0,85. Entre mayor sea la relación mayor será la cantidad de caolinita en la muestra arcillosa (Chin et al., 2017).

La relación Al_2O_3/SiO_2 para las muestras analizadas de la Formación Guayabo, Carbonera y León fueron 0,32, 0,36 y 0,43, respectivamente; su relación es media con respecto al valor teórico, pero se puede resaltar que la muestra de la Formación León es la que tiene mayor carácter caolínico y estos resultados coinciden con el análisis cuantitativo obtenido por DRX para las muestras en su estado natural que se muestra en la Figura 5 y Figura 52 (Tironi et al., 2012).

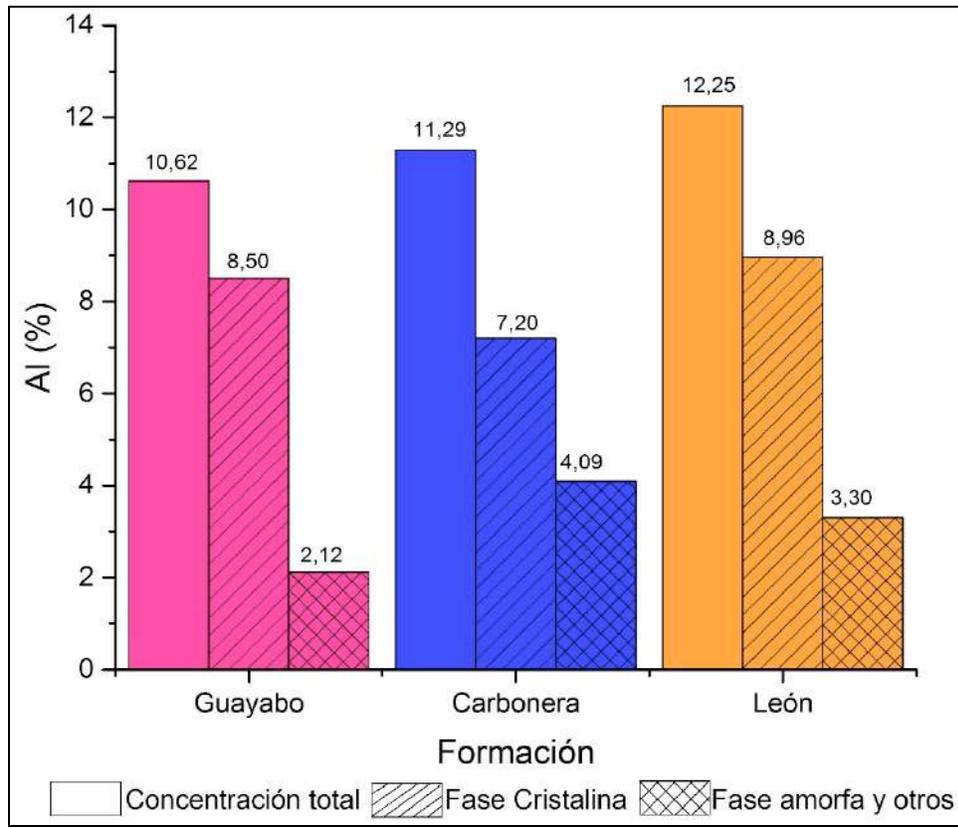


Figura 52. Relación estequiométrica del aluminio en las muestras analizadas

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proporciona información con respecto a la cantidad de cuarzo que contiene la muestra estudiada, cuanto mayor sea la relación indicará mayor contenido de cuarzo presente en la muestra (Chin et al., 2017). La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para las muestras analizadas de la Formación Guayabo, Carbonera y León fueron 3,09, 2,75 y 2,29, respectivamente (Tironi et al., 2012).

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para una arcilla caolinita pura es de 1,178 (Mora Basto, 2015), lo cual confirma que la muestra de la Formación León tiene mayor carácter caolínico e indica que la muestra de Formación Guayabo es la que tiene mayor presencia de cuarzo libre. En los resultados obtenidos en DRX el contenido de cuarzo para la muestra de Formación Carbonera es mayor en 1,8 % con respecto a la muestra de la Formación Guayabo, es decir, no difieren mucho. Se debe tener en cuenta que estos valores corresponden a la fase cristalina del cuarzo y que la diferencia en el valor de los óxidos, se debe además a la presencia de caolinita, moscovita, microclina, fases amorfas y otros que contiene la muestra, tal como se observa en la Figura 52.

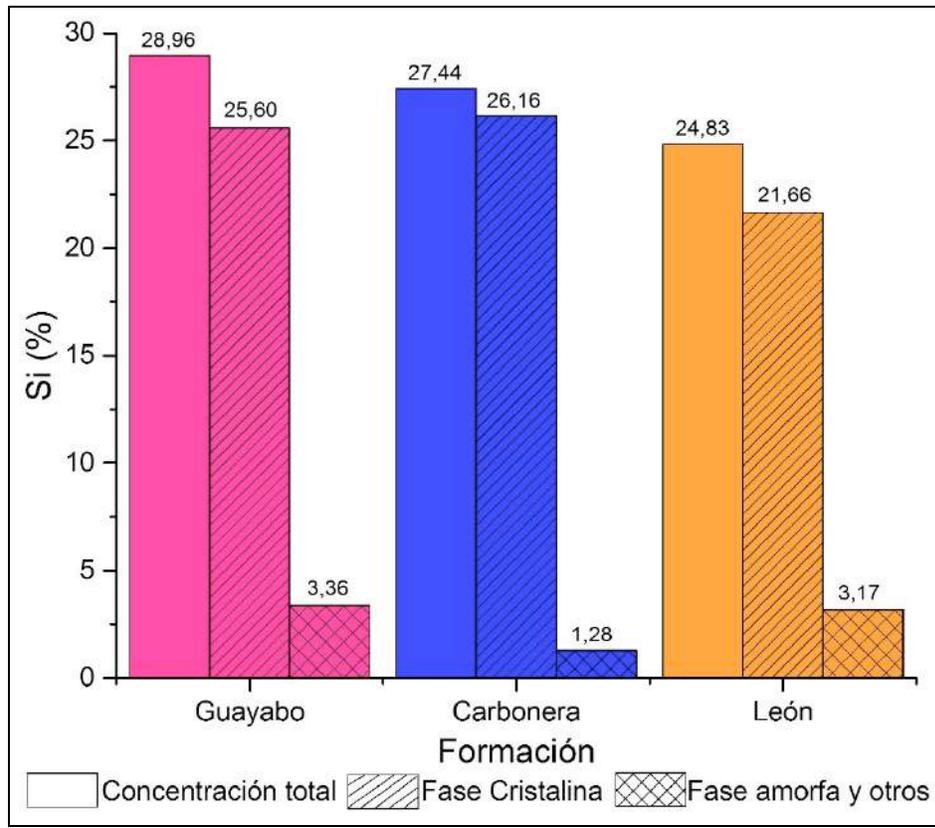


Figura 53. Relación estequiométrica del silicio en las muestras analizadas

Un material arcilloso apto para elaborar materiales cerámicos para la construcción debe tener entre un 50 % y 60 % de SiO_2 , y en Al_2O_3 debe contener entre un 20 % y 30 % (Santos Amado et al., 2011). Las arcillas estudiadas de la Formación Carbonera y León por si solas son apropiadas para la fabricación de este tipo de productos, mientras que la muestra de la Formación Guayabo excede en 1,65 % la cantidad de SiO_2 sugerido.

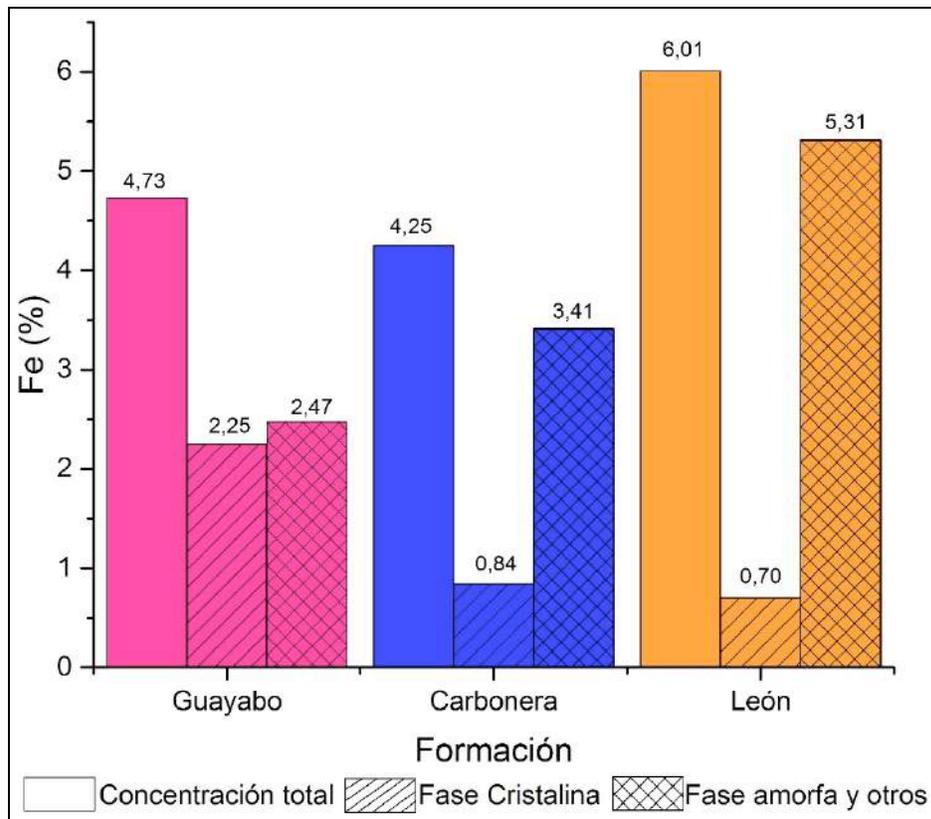


Figura 54. Relación estequiométrica del hierro en las muestras analizadas

Todas las muestras de arcillas analizadas presentan Fe_2O_3 y TiO_2 , estos óxidos son sensibles a las condiciones de cocción y en muchos casos producen resultados inesperados en cocido como el color de los productos (Chin et al., 2017). El óxido de hierro en las muestras es relativamente alto y es el responsable del color rojizo que se obtiene en los productos cocidos, así mismo, actúa como fundente ya que la temperatura de cocción en las pastas cerámicas disminuyen (Mora Basto, 2015; Shoval & Beck, 2005).

Es importante resaltar que la concentración de hematita (Fe_2O_3) en las muestras no supera el 2,0 % y la mayor concentración de hierro la presenta la muestra de la Formación León 6,01 %, esto se debe principalmente a que el hierro se halla en forma amorfa o como sustituyente en los aluminosilicatos (Madejová, 2003). En la Figura 54 se muestra la relación del hierro obtenido en la fase cristalina y la fase amorfa, lo cual confirma los resultados obtenidos.

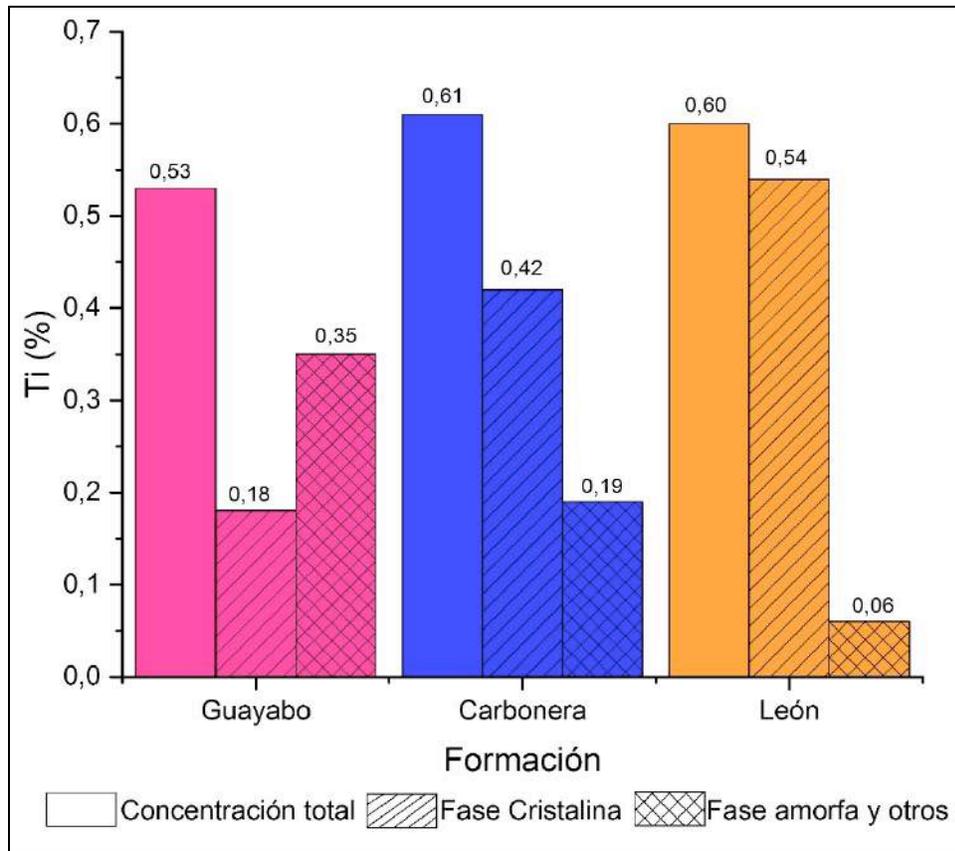


Figura 55. Relación estequiométrica del titanio en las muestras analizadas

Las pérdidas por ignición se relacionan con la deshidroxilación de los minerales de arcilla, la oxidación de la materia orgánica, la descomposición de carbonatos, hidróxidos, etc. (Nayak & Singh, 2007). También se puede utilizar como indicador para determinar la pureza de la caolinita, la pérdida por ignición para una caolinita pura es de 13,96 % (Chin et al., 2017). Según la Figura 50 las pérdidas por ignición (LOI) para las muestras de la Formación Guayabo, Formación Carbonera y Formación León son de 7,31 %, 9,31 % y 9,82 %, respectivamente.

El total de óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) y óxidos alcalinotérreos (MgO y CaO) en las muestras analizadas de la Formación Guayabo, Formación Carbonera y Formación León son de 2,64%, 3,13% y 3,90%, respectivamente. Los óxidos alcalinos son capaces de reducir la temperatura de vitrificación del material arcilloso; en este estudio todas las muestras manifiestan la presencia de K_2O como el principal óxido alcalino, el análisis mineralógico indica que el K_2O se obtiene principalmente de la moscovita y microclina presentes en las muestras (Tironi et al., 2012).

Las muestras presentan bajas concentraciones de CaO , lo que implica que en las muestras la concentración de CaCO_3 es baja, esto es muy importante porque beneficia la

fabricación de materiales cerámicos, ya que los altos contenidos de CaCO_3 favorecen la formación de caliches, por lo tanto, afecta la calidad estética del material (Abajo, 2000; Chin et al., 2017).

Las muestras de material arcilloso se pueden comparar basándose en la relación molar de cada elemento con respecto al silicio (Selmani et al., 2015). La relación Al/Si en las muestras son: 0,37 para la Formación Guayabo, 0,41 para la Formación Carbonera y 0,49 para la Formación León. En la relación Ca/Si se obtienen valores por debajo de 0,003 lo que significa que las muestras son pobres en minerales ricos en calcio. La relación K/Si puede sugerir la presencia de micas en las muestras arcillosas (Selmani et al., 2015).