

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

Diciembre 2012, Vol.10, N°2, pp 1945-1958

### **Estudio de las reacciones térmicas de arcillas de Chulucanas por Espectroscopia Mössbauer**

Elvira L. Zeballos-Velásquez<sup>1</sup>, Alejandro L. Trujillo<sup>2</sup>, Mirian E. Mejía<sup>2</sup>, Mario Ceroni<sup>3</sup>,  
Patricia C. Melero<sup>1</sup>, Edgar Tello<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cristalografía de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas<sup>2</sup>Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas<sup>3</sup>Facultad de Química e Ingeniería Química Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ap. Postal 14-0149. Lima, **Perú**

recibido: 15.11.2012

revisado: 22.11.12

publicado: 31.12.12

Citation of the article;

Elvira L. Zeballos-Velásquez, Alejandro L. Trujillo, Mirian E. Mejía, Mario Ceroni, Patricia C. Melero, Edgar Tello Estudio de las reacciones térmicas de arcillas de Chulucanas por Espectroscopia Mössbauer  
Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2012, Vol. 10, N°2, pp 1945-1958

## Estudio de las reacciones térmicas de arcillas de Chulucanas por Espectroscopia Mössbauer

Elvira L. Zeballos-Velásquez<sup>1</sup>, Alejandro L. Trujillo<sup>2</sup>, Mirian E. Mejía<sup>2</sup>, Mario Ceroni<sup>3</sup>,  
Patricia C. Melero<sup>1</sup>, Edgar Tello<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cristalografía de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas<sup>2</sup>Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas<sup>3</sup>Facultad de Química e Ingeniería Química Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ap. Postal 14-0149. Lima, Perú

recibido: 15.11.2012

revisado: 22.11.12

publicado: 31.12.12

---

*Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2012, Vol.10 , N° 2, pp 1945-1958*

**Resumen:** La temperatura influye en la estructura de las arcillas, a su vez ésta repercute en sus propiedades físicas; de ahí la importancia del entendimiento de la estructura y de los cambios estructurales producidos por la temperatura durante la cocción de estos materiales para la producción de cerámicos. En el presente trabajo evaluamos las variaciones en la estructura de arcillas de Chulucanas extraídas de cantera, sometidas a calentamientos progresivos hasta 1200°C, mediante Espectroscopia Mössbauer. Fases de montmorillonita-Ca, cuarzo, caolinita, albita, muscovita, vermiculita, nacrita, illita fueron identificadas por difracción de rayos-X. Los espectros Mössbauer de <sup>57</sup>Fe de las muestras presentaron cambios a partir de 200°C, debido a la pérdida de los grupos hidroxilos en los minerales de arcilla que deja a la red en estado distorsionado, lo que provoca un incremento del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico del hierro estructural trivalente presente en los minerales de arcilla. Ensayos de plasticidad aplicados a las muestras determinaron un índice plástico de 19.62%. El estudio de dureza reportó un aumento de dureza con el aumento de la temperatura: de 20.4 HV (en muestras sin tratamiento térmico) a 25.0 HV (en muestras tratadas a 800°C).

Palabras clave: arcillas, espectroscopia Mössbauer, interacciones hiperfinas, difracción de rayos-X.

## 1. Introducción

La temperatura influye en la estructura de las arcillas, a su vez ésta repercute en sus propiedades físicas; de ahí la importancia del entendimiento de la estructura y de los cambios estructurales producidos por la temperatura durante la cocción de estos materiales para la producción de cerámicos.

Los minerales de arcilla constituyen sistemas laminares de dimensiones nanométricas. Las láminas pueden apilarse sea por dos capas tetraédricas y una octaédrica intermedia, o por una capa tetraédrica y una octaédrica, dando lugar a diferentes tipos de arcilla. La unidad estructural de estos sistemas está constituida por la lámina más la zona de separación entre las láminas (región interlaminar: r.i.).

Las láminas están débilmente unidas por fuerzas de atracción producidas por las cargas eléctricas sobrantes de cada lámina. Las cargas residuales permiten que algunos cationes se adhieran a las superficies interlaminares, pudiendo entrar y salir de dicho espacio con facilidad [1,2]. En las arcillas expansivas como la montmorillonita, cationes y moléculas de agua se alojan en la r.i, produciendo hinchamiento y contracción del sistema debido a los cambios de humedad. Este hinchamiento debido a la absorción de agua, depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. Si el catión interlaminar es Na, estos sistemas tienen una gran capacidad de hinchamiento; esta capacidad se reduce si los cationes son Ca o Mg. Estas variaciones no se producen en arcillas no-expansivas como la caolinita, ya que la unión entre las láminas no permite que moléculas de agua se alojen en esta región.

Este grupo de minerales posee una serie de propiedades peculiares (plasticidad, dureza, entre otras) que permiten su utilización en importantes aplicaciones industriales. Estas propiedades derivan de sus características estructurales (pequeño tamaño de partícula, presentación en láminas débilmente unidas, poseer carga eléctrica residual). Generalmente, la plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los Límites de Atterberg [3] (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción), utilizando la Copa de Casagrande. Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

Las medidas de dureza son ampliamente utilizadas porque a partir de ellas se obtiene una idea aproximada o comparativa de las características mecánicas de un material [4]. El procedimiento Vickers, utilizado en este trabajo, emplea un microdurómetro para determinar la dureza, cuya magnitud es calculada a partir de la relación

$$HV = (1.8544 * F) / D^2 \quad (\text{kg/mm}^2)$$

donde  $F$  es la fuerza aplicada y  $D$  la longitud de la diagonal de la impresión dejada sobre la superficie de la muestra por el microdurómetro.

En el presente trabajo estudiamos muestras extraídas de cantera de la región de Chulucanas (Piura) e investigamos los cambios estructurales en función de los parámetros de temperatura y tiempo de tratamiento térmico, a fin de correlacionarlos con las propiedades. Las muestras fueron sometidas a temperaturas de 100°C a 1200°C. La evolución de las fases en cada muestra fue acompañada por medidas de Espectroscopia Mössbauer (EMB) luego de cada tratamiento. En estudio previo [5], estas muestras fueron evaluadas por Difracción de Rayos-X (DRX) y modelamiento de la reflectividad, usando el Método de Rietveld.

## 2. Materiales y métodos

Las muestras investigadas provienen de canteras del caserío La Encantada (a 5 km. de Chulucanas-Piura) (Fig. 1), utilizadas por los artesanos de la región para la producción de cerámicos en alfarería y decoración, de gran prestigio internacional por su alta calidad y por la cultura que representan



Figura 1. Ubicación de la región de Chulucanas, en Piura-Perú (abajo, cerámica del maestro alfarero Sr. Gerásimo Sosa Alache [6]).

### 2.1 Muestreo y preparación de la muestra

Terrones de arcilla fueron recolectados y luego pulverizados y tamizados a  $160 \times 10^3$  nm tamaño de partícula. Como describimos en trabajo anterior [5], la fracción arcillosa con tamaño de partícula  $< 2000$  nm fue obtenida por sedimentación [7], durante 7 hrs. Luego, la suspensión sobrenadante fue separada por "sifoneo" y secada en mufla a 60 °C; el residuo secante fue pulverizado y tamizado.

### 2.2 Tratamiento térmico

El proceso térmico fue realizado con un horno de tres etapas, Modelo PT 1600. Las muestras fueron sometidas a temperaturas desde 100°C hasta 1200°C, con intervalos de 50°C; tiempo de tratamiento de 2 hs. y velocidad de ascenso de 5°C/min., en ambiente de aire. Para cada temperatura fue usada una nueva muestra; catalogamos cada muestra según la temperatura de tratamiento (P-STT: muestra sin tratamiento térmico; P-100: muestra a 100°C, etc.). Antes y después de cada tratamiento térmico fueron realizadas medidas de EMB y de DRX; esta última fue usada para la identificación de fases.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Medidas de difracción de rayos-X

Para la identificación de fases fue aplicada la técnica de DRX. Se dispuso de un difractómetro Bruker, modelo D8-Focus, geometría  $\theta-2\theta$  y radiación de Cu ( $K_{\alpha}$ ), "slit" receptor de 0.1 mm, "slit" de divergencia de 1 mm, y "soller" de 2.5°, con detector de centelleo; fue usado un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. Las medidas fueron realizadas en el intervalo de 4° a 65°, con paso de 0.02° y 4s por paso.

El proceso de identificación fue realizado utilizando el programa EVA de Bruker-AXS que usa la base de datos PDF (Powder Diffraction File). Fueron identificadas fases de montmorillonita-Ca, albita, muscovita, illita, vermiculita, cuarzo, caolinita, y nacrita, cuyos picos principales son señalizados en la Fig. 2 para la muestra sin tratamiento térmico. La Fig. 3 presenta el proceso de amorfización de la fracción arcillosa al tratamiento térmico de 1200°C, con la aparición de nuevas fases cristalinas; estas nuevas fases son identificadas como mullita, hematita y hercinita (Fig. 3). Esta identificación fue confirmada por refinamiento estructural con el método de Rietveld, cuyos resultados y discusión son presentados en trabajo previo [5].

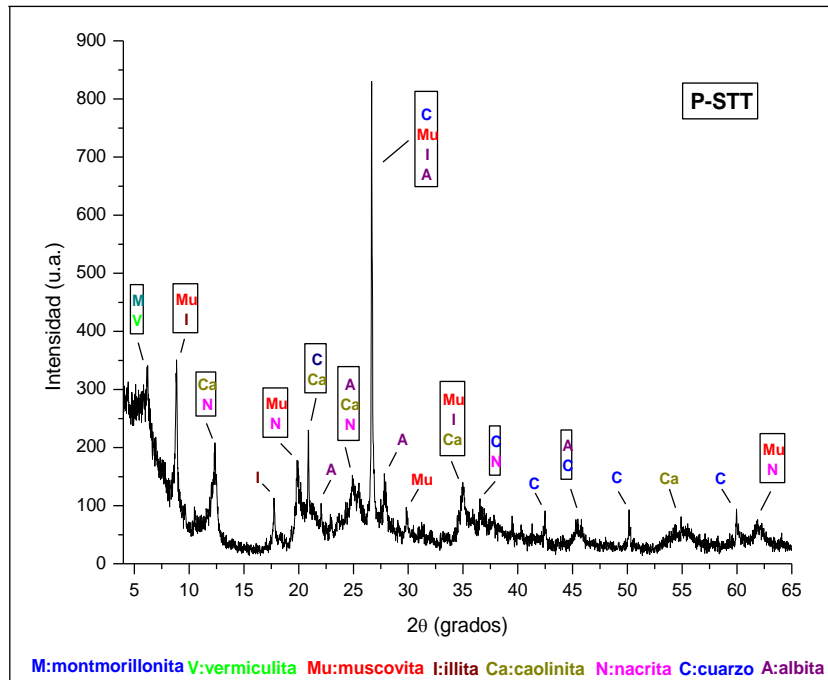


Figura 2 Fases identificadas en la muestra P-STT.

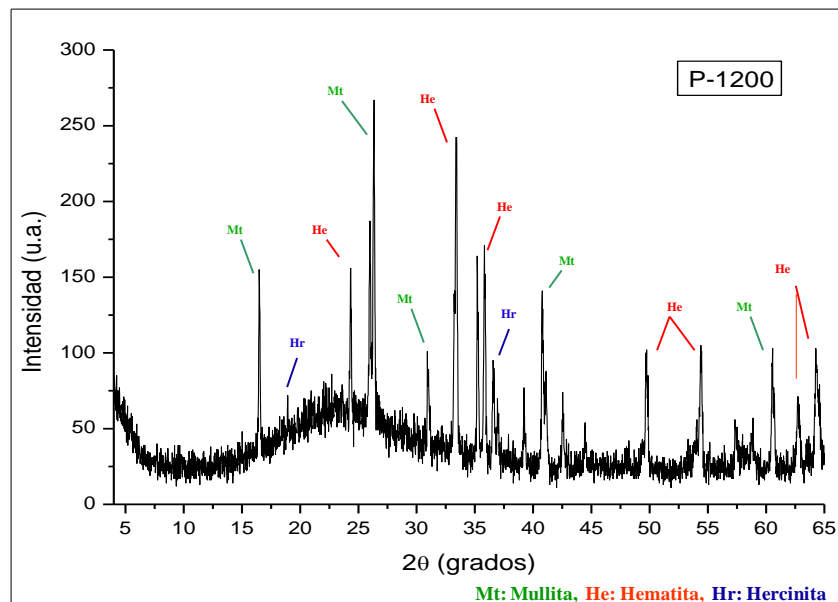


Figura 3. Amorfización de la fracción arcillosa y formación de nuevas fases cristalinas, identificadas en la muestra tratada a 1200°C: mullita, hematita y hercinita.

### 3.2 Medidas de Espectroscopia Mössbau

Las medidas fueron realizadas con un espectrómetro convencional de aceleración constante. El equipo usa una fuente radioactiva de  $\text{Co}^{57}$  en una matriz de Rhodio con actividad estimada de 5 milicurios (5mCi), con geometría por transmisión; las medidas

fueron realizadas a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos fueron ajustados mediante el programa NORMOS [8] en su versión para sitios cristalinos.

La Fig. 4 presenta los espectros Mössbauer de las muestras antes del tratamiento térmico y las tratadas a temperaturas desde 100 hasta 300°C. En la Fig. 5 mostramos medidas para tratamientos desde 350 hasta 600°C y la Fig. 6 para temperaturas de 650 a 900°C. En la Tabla I presentamos los parámetros hiperfinos correspondientes a las muestras sometidas a calentamientos progresivos.

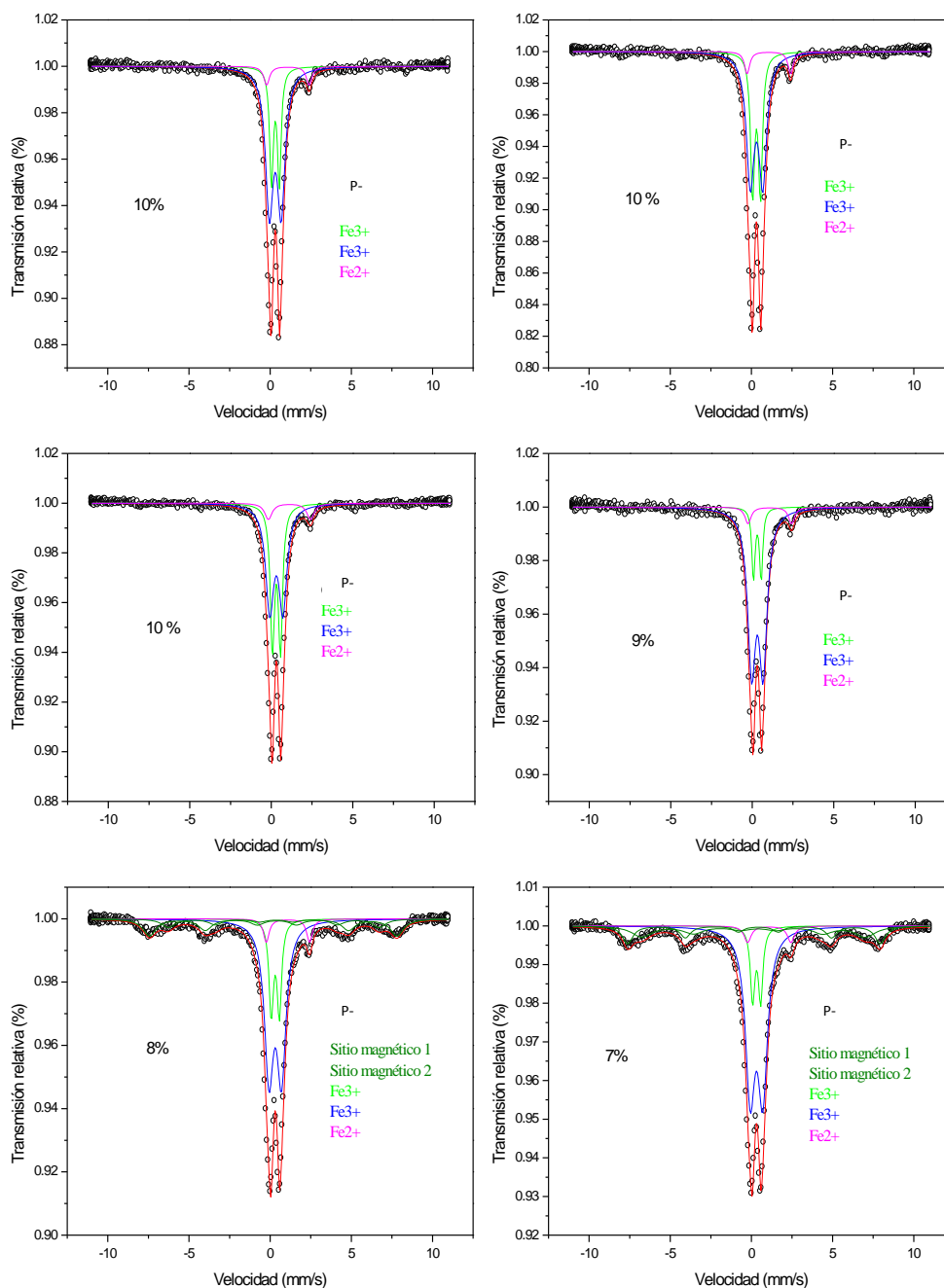


Figura 4. Espectros Mössbauer de las muestras antes del tratamiento térmico y después del tratamiento hasta 300°C.

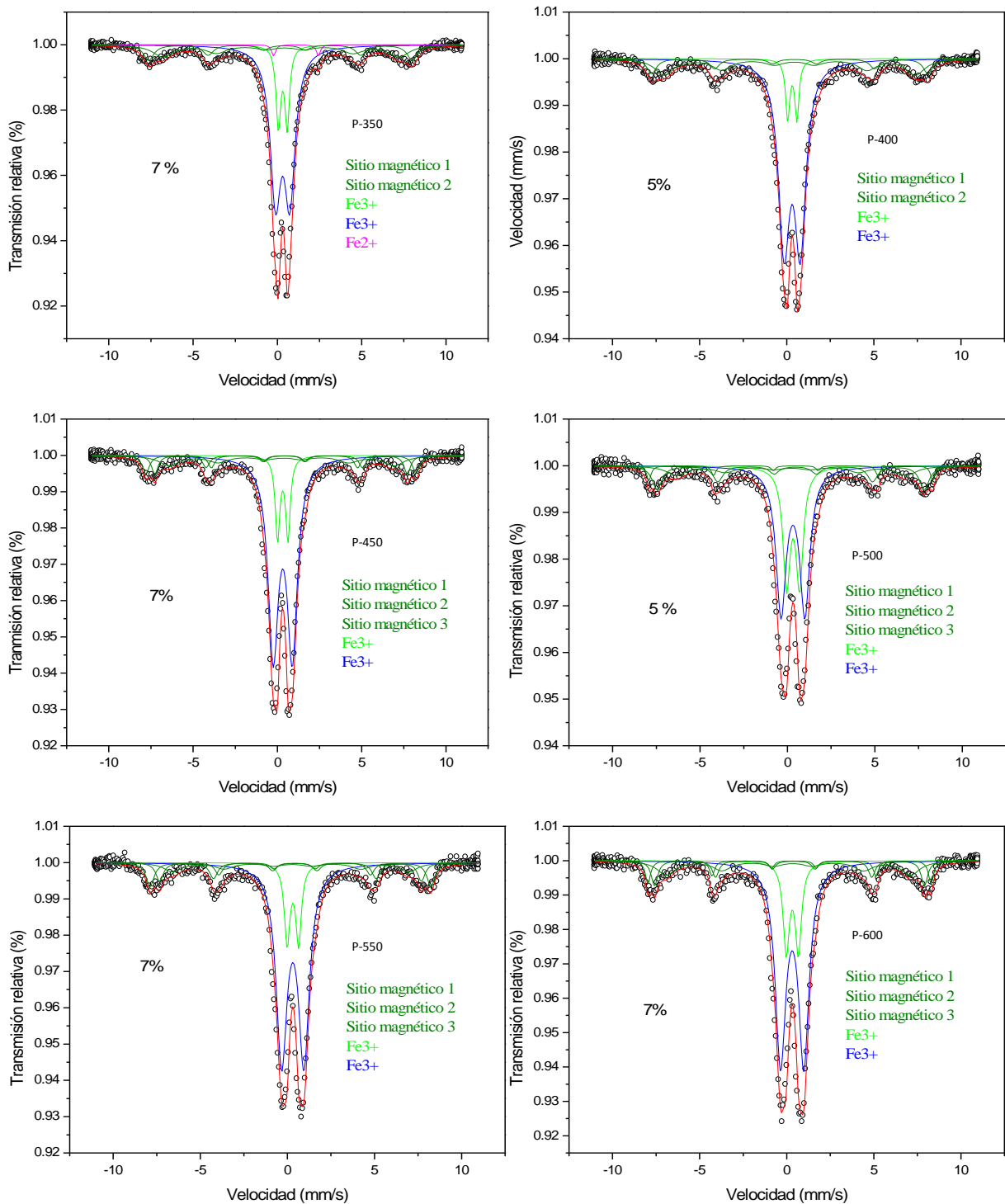


Figura 5. Espectros Mössbauer de las muestras tratadas a temperaturas desde 350°C hasta 600°C.



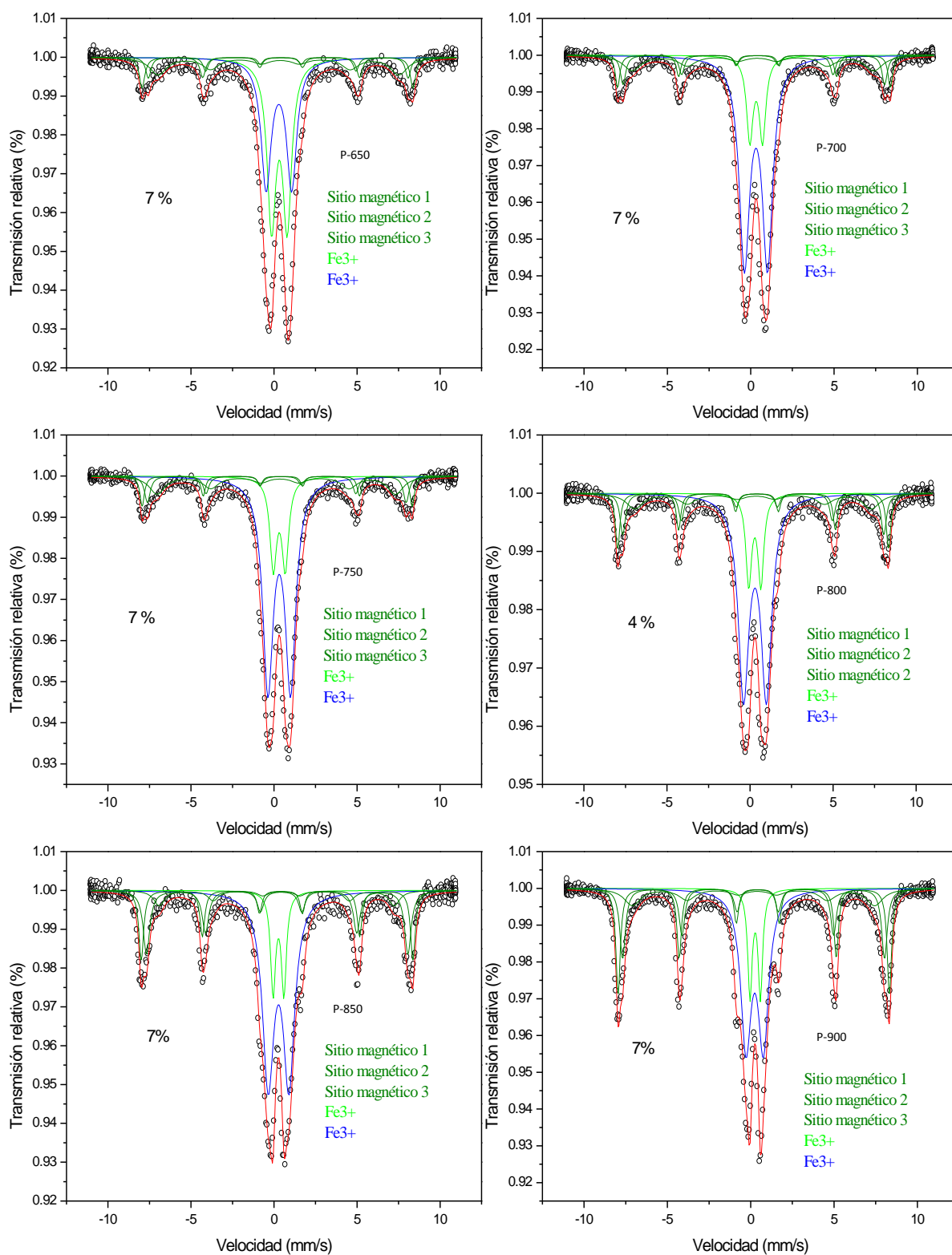


Figura 6. Espectros Mössbauer de las muestras tratadas a temperaturas desde 650°C hasta 900°C.

Tabla I. Parámetros hiperfinos correspondientes al tratamiento térmico. [ISO: corrimiento isomérico,  $2\epsilon$ : corrimiento cuadrupolar, BHF: campo magnético hiperfino, QUA: desdoblamiento cuadrupolar].

Muestras	Sitio Magnético 1			Sitio Magnético 2			Sitio Magnético 3			Fe <sup>3+</sup>		Fe <sup>3+</sup>		Fe <sup>2+</sup>	
	ISO	$2\epsilon$	BHF	ISO	$2\epsilon$	BHF	ISO	$2\epsilon$	BHF	ISO	QUA	ISO	QUA	ISO	QUA
P-STT										0.320	0.487	0.315	0.748	1.086	2.618
P-100										0.313	0.484	0.315	0.761	1.068	2.681
P-150										0.319	0.796	0.311	0.806	1.110	2.570
P-200										0.311	0.474	0.316	0.706	1.080	2.672
P-250	0.298	-0.209	47.30	0.293	-0.154	40.287				0.316	0.502	0.313	0.763	1.093	2.666
P-300	0.274	-0.284	42.640	0.292	-0.274	48.222				0.321	0.498	0.313	0.774	1.093	2.672
P-350	0.319	-0.221	43.45	0.300	-0.233	48.49				0.320	0.523	0.313	0.839	1.105	2.663
P-400	0.304	-0.264	44.65	0.315	-0.277	49.178				0.320	0.531	0.312	0.935		
P-450	0.309	-0.197	49.697	0.319	-0.206	46.451				0.317	0.615	0.317	1.136		
P-500	0.331	-0.281	50.304	0.315	-0.258	47.412	0.231	-0.016	40.767	0.322	0.748	0.313	1.137		
P-550	0.331	-0.281	50.304	0.315	-0.258	47.412	0.231	-0.016	40.767	0.322	0.748	0.313	1.137		
P-600	0.287	-0.251	50.357	0.276	-0.241	47.965	0.216	-0.241	43.243	0.322	0.691	0.316	1.332		
P-650	0.320	-0.215	50.597	0.332	-0.159	48.515	0.330	-0.115	44.974	0.322	0.925	0.294	1.521		
P-700	0.302	-0.217	50.736	0.293	-0.207	48.638	0.263	-0.259	44.89	0.327	0.775	0.315	1.392		
P-750	0.315	-0.250	50.457	0.291	-0.251	48.35	0.245	-0.216	44.57	0.318	0.737	0.314	1.378		
P-800	0.302	-0.234	50.576	0.303	-0.212	48.754	0.268	-0.182	44.08	0.291	0.743	0.298	1.386		
P-850	0.301	-0.233	50.745	0.309	-0.235	48.828	0.299	-0.272	43.89	0.269	0.652	0.272	1.257		
P-900	0.301	-0.236	50.48	0.296	-0.253	48.758	0.281	-0.232	45.216	0.268	0.623	0.239	1.031		

Cuando se alcanza temperaturas de cocción de aproximadamente 200°C, primero se eliminará el agua superficial y la que está contenida en los poros, luego aquella depositada en los espacios interlaminares. Generalmente este proceso no causa cambios notables en el espectro Mössbauer de las arcillas, dado que no afecta los vecinos cercanos de los átomos de hierro [9], tal como se aprecia en los espectros Mössbauer de las muestras tratadas hasta 200°C. El sitio de hierro Fe<sup>2+</sup> está presente hasta los 350°C, formando parte de la estructura de arcilla. A los 400°C ya no se aprecia este sitio de hierro, pues desaparece de la estructura en el proceso de cocción.

Aproximadamente a 200°C, el Fe<sup>2+</sup> estructural en la arcilla empieza a oxidarse a Fe<sup>3+</sup>, en muchos casos este proceso concluye aproximadamente a los 450°C [9]. Entre los 300 y 500°C ocurre la deshidroxilación de los planos octaedrales de las arcillas. Este proceso se da conjuntamente con la evolución del agua desde los iones hidroxilo en la hoja tetraedral de acuerdo a la reacción  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . Cuando esto ocurre, el número de ligandos del hierro octaedral se reduce en algunos de los octaedros de la estructura de la arcilla, y el otro octaedro se ve severamente distorsionado [9]. Esta reducción de la simetría de los sitios causa un incremento del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico del hierro estructural Fe<sup>3+</sup> desde aproximadamente 0,7 mm/s a valores que van desde 1,4 a 1,6 mm/s. Cuando la deshidroxilación se completa, el desdoblamiento cuadrupolar del Fe<sup>3+</sup>, Q-Fe<sup>3+</sup>, alcanza un “plateau” que tiene una extensión de varios cientos de grados centígrados y usualmente se extiende hasta alcanzar los 800°C.

La goethita y otros oxhidróxidos de hierro se convierten en hematita durante la cocción entre los 200°C y 400°C [9]. La hematita que se forma de esta manera, primero se encuentra en

forma de muy pequeñas partículas (<100 nm) y exhiben dobletes cuadrupolares superparamagnéticos a temperatura ambiente. Las partículas crecen en tamaño y alcanzan mejor cristalización cuando la temperatura de cocción aumenta. En estas muestras se puede apreciar que a partir de los 250°C se empiezan a formar óxidos de hierro (estos se aprecian en proporciones muy pequeñas), lo cual se hace evidente en la aparición de dos sextetos magnéticos con picos de muy baja intensidad. La presencia de estos dos sextetos se mantiene hasta los 450°C. A los 500°C aparece otro sexteto magnético, con lo que se pone en evidencia la continua formación de óxidos de hierro a medida que aumenta la temperatura de cocción. Se aprecia además que las intensidades de los sextetos aumentan con la temperatura.

La fracción no magnética del espectro Mössbauer disminuye continuamente con el incremento de la temperatura, pues el hierro asociado a esta fracción puede pertenecer a minerales de arcilla que van siendo removidos en el proceso de cocción. Los óxidos que se empiezan a formar a partir de los 250°C no se pueden apreciar en los difractogramas pues inicialmente se encuentran en muy baja concentración; su presencia por difracción de rayos-X se hará evidente cuando alcance una concentración adecuada.

### 3.3 Medidas de Plasticidad

Las medidas de plasticidad y de contracción fueron realizadas en el Laboratorio de Mecánica de Suelos de la Universidad Nacional de Ingeniería. En la Tabla II presentamos los Límites de Consistencia ASTM D4318 para las muestras investigadas, determinados por la técnica Copa de Casagrande. Según el método y la escala de plasticidad de Atterberg, las muestras investigadas son altamente plásticas ( $IP > 15$ ).

Tabla II. Límites de Consistencia ASTM D4318.

Límite líquido (%)	Límite plástico (%)	Índice plástico ( $IP$ ) (%)	Límite de Contracción (%)
47.54	27.92	19.62	22.19

### 3.4 Medidas de dureza

Las medidas de dureza por ensayo Vickers fueron realizadas con un microdurómetro (Fig. 7), en el Laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería. Fueron aplicadas fuerzas de 0.050 y 0.100 kg/fuerza en las muestras previamente empastilladas.

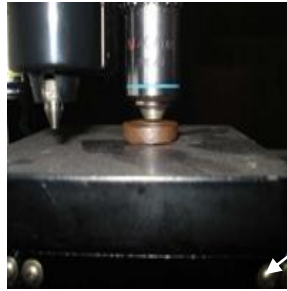


Figura 7. Muestra sometida al ensayo de dureza Vickers con microdurómetro.

En la Tabla III presentamos las condiciones del ensayo y los valores promedio de dureza (expresados en números de dureza HV) para la muestra sin tratamiento térmico (P-STT) y las sometidas a tratamientos de 200, 300 y 800°C.

Tabla III. Valores promedio de dureza de las muestras antes y después del tratamiento térmico de 200, 300 y 800°C.

Muestra	Fuerza (kg/fuerza)	Diagonal (mm)	Dureza (HV)	Promedio dureza (HV)
P-STT	0.05	68.1	20.1	20.4
	0.05	67.0	20.7	
	0.05	67.6	20.3	
P-200	0.05	66.4	21.0	21.9
	0.05	70.1	18.9	
	0.05	60.1	25.7	
P-300	0.05	65.5	21.7	24.3
	0.10	93.0	21.4	
	0.10	82.0	27.6	
	0.10	84.0	26.3	
P-800	0.10	87.7	24.1	25.0
	0.10	92.5	21.7	
	0.10	81.8	27.7	
	0.10	83.8	26.4	

Los resultados presentan un aumento de dureza en las muestras a medida que aumenta la temperatura de tratamiento: de 20.4 HV (sin tratamiento térmico) a 25.0 HV (800°C). Asimismo, los valores de dureza son diferentes para una misma carga aplicada en zonas diferentes de una misma muestra. Esto induce a concluir que esta propiedad no es homogénea en la muestra.

#### 4. Conclusiones

Las medidas de DRX reportaron la presencia de montmorillonita-Ca, cuarzo, caolinita, albita, muscovita, vermiculita, nacrita, illita, en las muestras. A partir de 900°C, aproximadamente, la fracción arcillosa se amorfiza; simultáneamente surgen nuevas fases cristalinas (mullita, hematita y hercinita).

A partir de 300°C, los espectros Mössbauer presentan un incremento del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico del hierro estructural trivalente, debido a la remoción del agua en el proceso de deshidroxilación de los planos octaedrales de las arcillas.

A partir de los 250°C se empiezan a formar óxidos de hierro, lo cual se hace evidente en la aparición de dos sextetos magnéticos con picos de muy baja intensidad. A los 500°C aparece otro sexteto magnético, lo que evidencia la continua formación de óxidos de hierro a medida que aumenta la temperatura de cocción.

Los ensayos de plasticidad reportaron un índice plástico de 19.62 % para las muestras, lo que, según la clasificación Atterberg, las caracteriza como altamente plásticas. Entre tanto, los ensayos de dureza mostraron un aumento de la dureza con el aumento de la temperatura: de 20.4 HV antes del tratamiento térmico para 25.0 HV a 800°C. Esta dureza no es homogénea en las muestras.

#### Agradecimientos

Agradecemos al Sr. Gerásimo Sosa Alache, prestigioso Maestro ceramista de Chulucanas, por compartir con nosotros su importante experiencia en el arte de la alfarería. Asimismo, agradecemos al Dr. Arturo Talledo del Laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería, por su colaboración en los ensayos de dureza. Agradecemos también a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo financiero.

#### Referencias

- [1] Murray, H. *Applied Clay Mineralogy*, 1ª. Ed. (Elsevier. Amsterdam, 2007), pp. 7-16.
- [2] Grim, R. *Clay Mineralogy* (McGraw Hill, 1953), pp. 61-81.
- [3] Crespo, C. *Mecánica de suelos y cimentaciones*, 5ª. ed. (Limusa, México, 2004), pp. 69-86.
- [4] *ASM International, Hardness Testing, The Materials Information Society*, 2ª. ed. (1999).
- [5] Zeballos-Velásquez, E.L.; Trujillo, A.L.; Mejía, M.E.; Melero, P.C.; Tello, E. Evaluación de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas por Difracción de Rayos-X y Método de Rietveld. (sometido a la Revista *Nanociencia et Moletrónica*).
- [6] *gerasimo2000's photostream*,  
<http://www.flickr.com/photos/gerasimo2000/page11/>. Accesado en Julio de 2012.

- [7] Bravo, J.; Cerón, M.; Fabián, J.; Mejía, M.; Huaypar, Y.; Trujillo, A. *Manual de procedimientos de ensayos de Laboratorio*, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú (2003).
- [8] Brand, R. *NORMOS Mossbauer Fitting Program* (1995).
- [9] Wagner, F. y Wagner, U. *Hyperfine interactions*, **154**, (200