

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

Junio 2014, Vol. 12, N°1, pp. 2067-2080

### **Estudio de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas preparadas artesanalmente por Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld**

**Elvira L. Zeballos-Velásquez<sup>1</sup>, Patricia C. Melero<sup>1</sup>, Mery V. Miñano<sup>1</sup>,  
Alejandro L. Trujillo<sup>2</sup>, Mirian E. Mejía<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Cristalografía de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas

<sup>2</sup>Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ap. Postal 14-0149. Lima, Perú

recibido: 16.01.14

publicado: 31.07.14

Citation of the article;

Elvira L. Zeballos-Velásquez, Patricia C. Melero, Mery V. Miñano, Alejandro L. Trujillo, Mirian E. Mejía  
Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2014, Vol. 12, N° 1, pp 2067-2080

---

Copyright © BUAP 2014

## **Estudio de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas preparadas artesanalmente por Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld**

**Elvira L. Zeballos-Velásquez<sup>1</sup>, Patricia C. Melero<sup>1</sup>, Mery V. Miñano<sup>1</sup>,  
Alejandro L. Trujillo<sup>2</sup>, Mirian E. Mejía<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Cristalografía de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas

<sup>2</sup>Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ap. Postal 14-0149. Lima, Perú

---

*Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2014, Vol.12, N° 1, pp 2067-2080*

### **Resumen**

En el presente estudio evaluamos muestras de arcilla preparadas por artesanos rurales del distrito de La Encantada, en la región de Chulucanas, los cuales, a su vez, extraen la materia prima de canteras locales. El propósito del estudio es investigar e identificar más puntualmente las características no sólo de los materiales, sino también de los procedimientos aplicados, realizando un trabajo de caracterización multidisciplinario de las muestras y de los procedimientos, aplicando técnicas de Difracción de Rayos-X y modelamiento de la reflectividad experimental por el método de Rietveld.

Los componentes de las muestras fueron determinados, identificándose fases arcillosas y otros minerales: montmorillonita-Ca, cuarzo, caolinita, albita, riebeckita, muscovita. Como resultado del tratamiento térmico, se produjo el colapso de la fracción arcillosa a partir de 1000°C, aproximadamente, y la aparición de nuevas fases cristalinas (hematita).

El refinamiento por el Método de Rietveld reportó una disminución progresiva de la distancia interlaminar de la montmorillonita-Ca (001): de 1.522 nm (temperatura ambiente) a 1.015 nm (200°C), debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, así como de la contenida en los espacios interlaminares de las capas de los silicatos, característica de las arcillas expansivas. La caolinita, arcilla no-expansiva, no presentó variación en la región interlaminar con el aumento de la temperatura; su distancia interlaminar de 0.721 nm no sufrió modificación significativa. Asimismo, fue determinado un mayor porcentaje de arcilla no-expansiva: 3.44% de caolinita, 0.81% de montmorillonita-Ca; además, fue registrado un alto porcentaje de cuarzo: 74.77%.

*Palabras clave: arcilla, difracción de rayos-X, método de Rietveld.*

## 1. Introducción

Como todos los filosilicatos, las arcillas se caracterizan por el apilamiento de capas de tetraedros (compuestas de Si-O) y octaedros (compuestas de Al-O y Al-(OH)), formando láminas. La unidad estructural de estos sistemas está constituida por la lámina más la región interlaminar, los que determinan la distancia interlaminar. Estos sistemas, de dimensiones nanométricas, se mantienen débilmente unidos por fuerzas atractivas producidas por cargas eléctricas residuales de cada lámina. Estas cargas provocan la adhesión de algunos cationes a las superficies interlaminares, los que pueden ingresar o abandonar este espacio [1,2]. Dependiendo de la fuerza de atracción entre las láminas, la región interlaminar puede alojar moléculas de agua, lo que provoca la expansión (hinchamiento) de estos sistemas.

La calidad de la arcilla depende de sus propiedades; estas propiedades son influenciadas por factores estructurales, por lo que resulta importante identificar esta estructura y entender su evolución por efecto de la temperatura durante la cocción. En este trabajo hemos analizado estos aspectos en muestras preparadas por alfareros rurales del distrito de La Encantada, en la región de Chulucanas, a fin de correlacionar los cambios estructurales (debido a la cocción) con las propiedades. La caracterización fue realizada por la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX) [3]; los difractogramas fueron analizados por modelamiento de la reflectividad mediante el método de Rietveld [4,5].

Los resultados han proporcionado información importante de la composición de las muestras, de la variación de los parámetros estructurales por efecto de la temperatura, del porcentaje en peso de cada una de las fases y su variación con el aumento de la temperatura, del proceso de colapso de las fases de arcilla y la generación de nuevas fases cristalinas, particularmente óxidos de hierro.

## 2. Materiales y métodos

Las muestras de arcilla estudiadas han sido preparadas y proporcionadas por el Maestro artesano Gerásimo Sosa Alache [6], cuya materia prima procede de canteras del caserío La Encantada, a 5 km. de Chulucanas-Piura (Fig. 1). En la Fig. 2 vemos al maestro Sosa en el proceso de moldeado de la pasta de arcilla. Por derechos de autoría del artesano, no contamos con información detallada sobre la preparación de las muestras.



Figura 1. Ubicación de la región de Chulucanas-Piura.



Figura 2. El maestro Sosa en su taller, moldeando la arcilla.

## 2.1 Preparación de la muestra

Como el propósito del presente estudio es caracterizar las muestras según la preparación artesanal, no hemos aplicado ningún tratamiento adicional que pudiera alterar su composición inicial; las muestras sólo fueron secadas a 60°C, a fin de pulverizarlas y hacer las medidas de DRX antes del tratamiento térmico. En la Fig. 3 mostramos el esquema de preparación, incluyendo el proceso de cocción en el horno, para estudiar la estabilidad estructural de las muestras según la metodología elaborada y desarrollada en anteriores trabajos [7-10].



Figura 3. Secado, pulverizado y preparación de las muestras de arcilla para el tratamiento térmico en el horno.

Para el tratamiento térmico fue utilizado un horno de tres etapas, modelo PT 1600. Las muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas: desde 100°C hasta 400°C (con intervalos de 50°C) y de 400°C hasta 1,200°C (con intervalos de 100°C); con velocidad de ascenso de 5°C/min., en ambiente de aire; con 2 hs. de tratamiento para cada temperatura. Para cada tratamiento fue usada una nueva muestra que identificamos según la temperatura aplicada (ej. S-STT: muestra sin tratamiento térmico, S-100: muestra a 100°C, S-150: muestra a 150°C, etc.). Medidas de DRX fueron realizadas antes y después de cada tratamiento térmico.

### 3. Resultados y discusión

Las medidas de difracción fueron obtenidas con un difractómetro Bruker, modelo D8-Focus, geometría  $\theta-2\theta$  y radiación de Cu ( $K_{\alpha}$ ), en el intervalo de 4° a 65°, con paso de 0.02° y 4s por paso. Los difractogramas son mostrados en las Figs. 4 y 5.

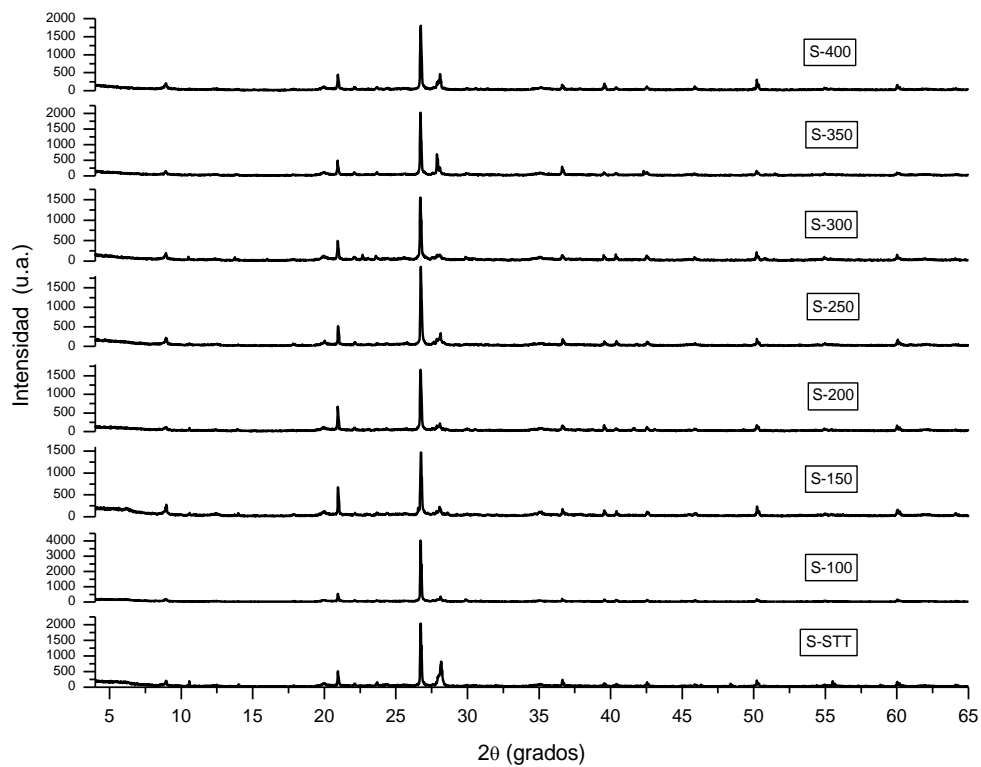


Figura 4. Difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico (STT) y las tratadas hasta  $400^\circ\text{C}$ .

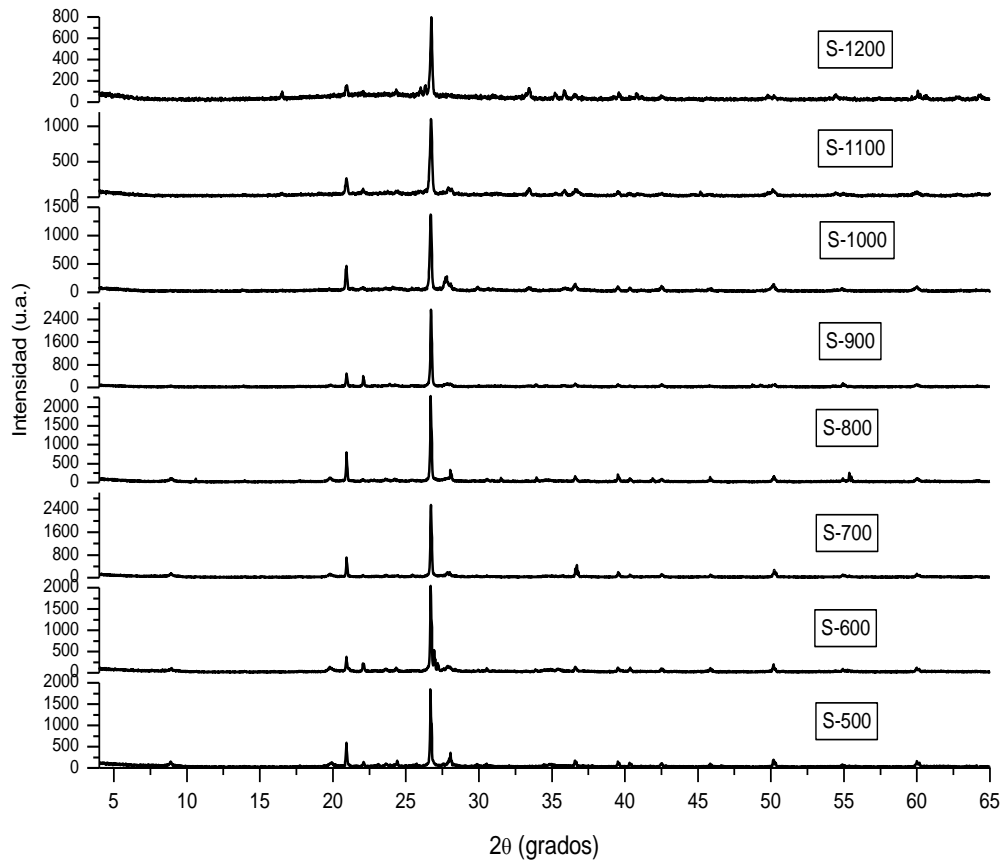


Figura 5. Difractogramas de las muestras tratadas desde 500 hasta 1,200°C.

La Fig. 6 muestra comparativamente los difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico (imagen superior) y luego del tratamiento a 1,200°C (imagen inferior). En este último difractograma puede notarse la presencia de fase amorfa, producida por el colapso estructural de las fases de arcilla, y picos de nuevas fases cristalinas, ausentes antes del tratamiento térmico.

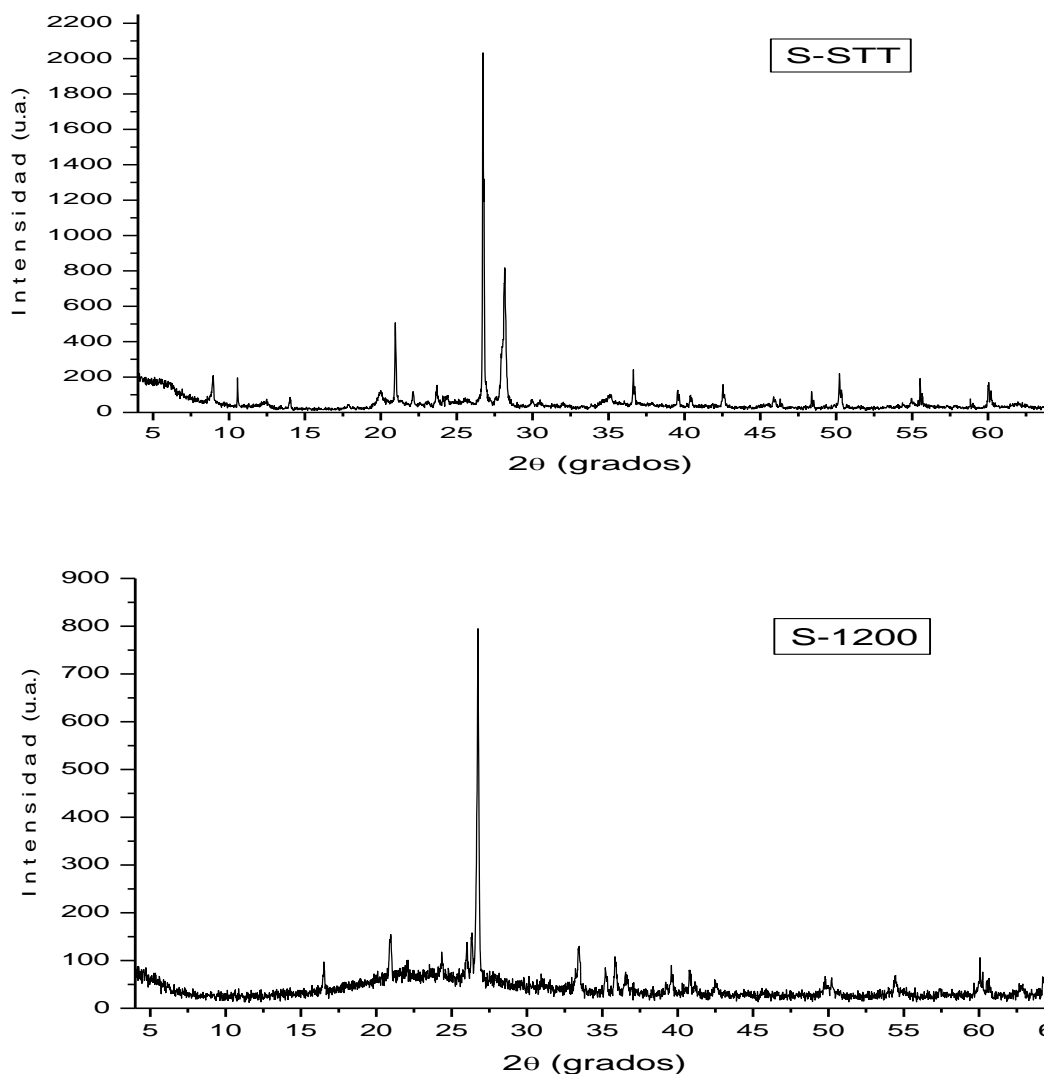


Figura 6. Imagen comparativa de los difractogramas de la muestra sin tratamiento térmico (superior) y la sometida a 1,200°C (inferior).

Las fases fueron identificadas utilizando el programa EVA de Bruker-AXS que usa la base de datos PDF (Powder Diffraction File). Según el análisis de identificación, las muestras contienen montmorillonita-Ca, caolinita, muscovita, cuarzo, albita y riebeckita,. A 1,200°C (muestra S-1200) fue identificada hematita.

Figura 6. Imagen comparativa de los difractogramas de la muestra sin tratamiento térmico (superior) y la sometida a 1,200°C (inferior).



Las fases fueron identificadas utilizando el programa EVA de Bruker-AXS que usa la base de datos PDF (Powder Diffraction File). Según el análisis de identificación, las muestras contienen montmorillonita-Ca, caolinita, muscovita, cuarzo, albita y riebeckita. A 1,200°C (muestra S-1200) fue identificada hematita.

Cambios estructurales son observados en la montmorillonita-Ca en los primeros tratamientos térmicos. Como se muestra en la Fig. 7, a medida que aumenta la temperatura, la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca disminuye en la posición 6.04° (2θ) hasta desaparecer a la temperatura de 200°C. Mientras tanto, aproximadamente a 150°C se observa un aumento de la intensidad del pico en la posición 8.98° (2θ), lo que sugiere que dicho aumento se debería al pico (001) de la montmorillonita-Ca en su nueva posición, cuya intensidad continúa aumentando hasta 300°C, aproximadamente. El desplazamiento de este pico es producido por la disminución de la distancia interlaminar de esta fase. Las variaciones de este parámetro son calculadas por modelamiento de la reflectividad, según el Método de Rietveld, que mostramos más adelante.

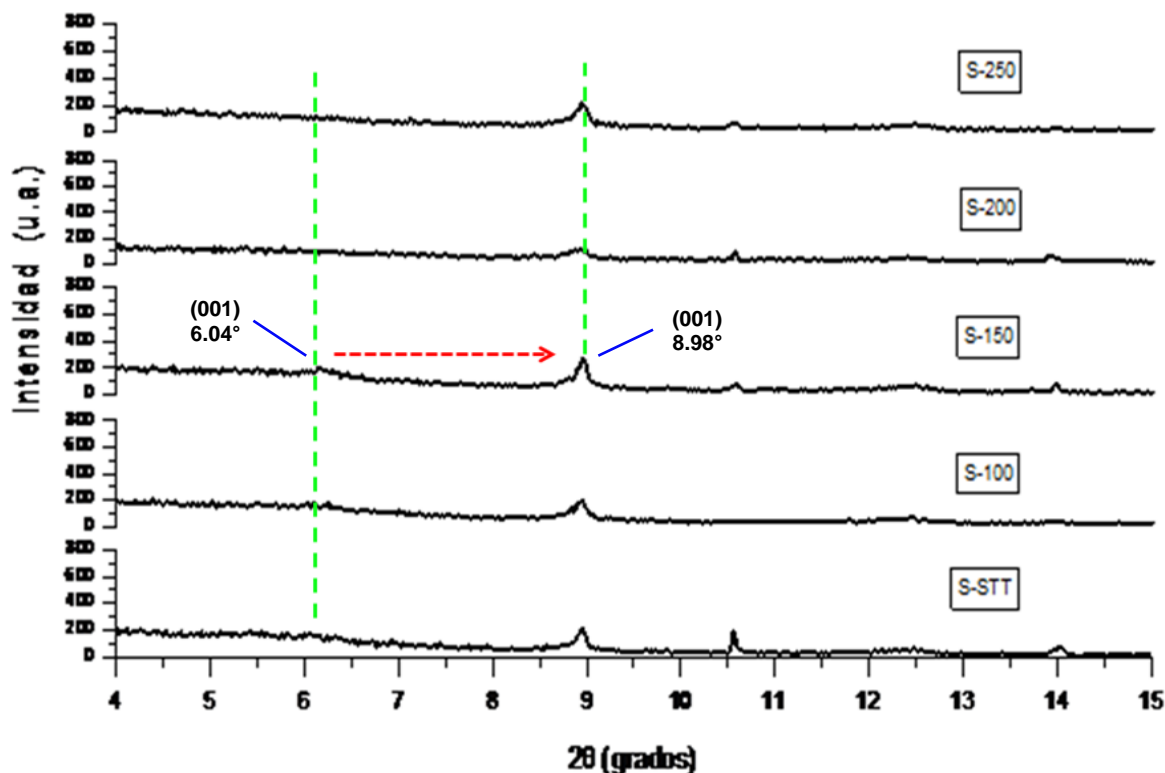


Figura 7. Desplazamiento del pico (001) de la montmorillonita-Ca con el aumento de la temperatura.

Valores de las variaciones en la distancia interlaminar  $d$  en muestras tratadas hasta 400°C, fueron calculados con el programa TOPAS [11] (basado en el método de Rietveld), a partir del refinamiento de los parámetros de la celda unitaria. Resultados del modelamiento son presentados en la Fig. 8.

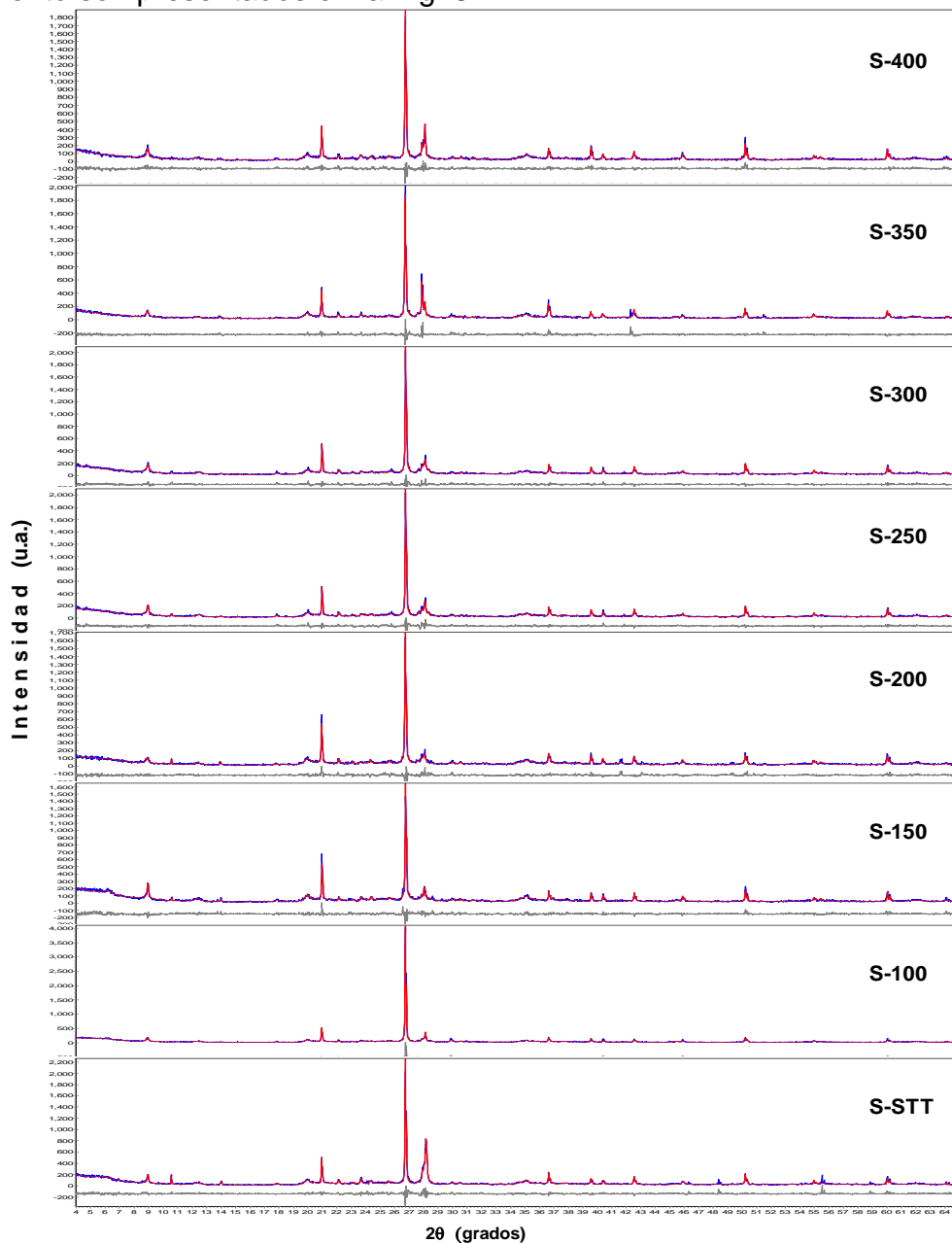


Figura 8. Modelamiento de la reflectividad de las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas hasta 400°C, mediante el método de Rietveld.

El modelamiento reporta una disminución progresiva de la distancia interlaminar de la montmorillonita-Ca (001): de 1.522 nm (temperatura ambiente) a 1.015 nm (200°C), debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, así como de las dos capas de agua que aloja esta fase en su región interlaminar. En la Tabla 1 y la Fig. 9 se observa esta disminución para la montmorillonita-Ca, siendo más drástica en el intervalo de 150 a 200°C. Esta variación, característica de las arcillas expansivas, prácticamente no se presenta en la caolinita (arcilla no-expansiva). La distancia interlaminar de la caolinita (0.721 nm) no se modifica significativamente, pues, como sucede en las arcillas no-expansivas, la unión entre todas sus retículas es lo suficientemente firme para no permitir la penetración de moléculas de agua, evitando con esto el hinchamiento y, consecuentemente, la contracción con la cocción.

Tabla 1. Valores de la distancia interlaminar (en nm) de la montmorillonita-Ca (arcilla expansiva) y de la caolinita (arcilla no-expansiva), obtenidos por refinamiento.

FASES	TEMPERATURA (°C)							
	STT	100	150	200	250	300	350	400
Montmorillonita-Ca	1.522	1.483	1.473	1.015	1.015	1.015	--	--
Caolinita	0.721	0.721	0.721	0.720	0.718	0.718	0.718	0.718

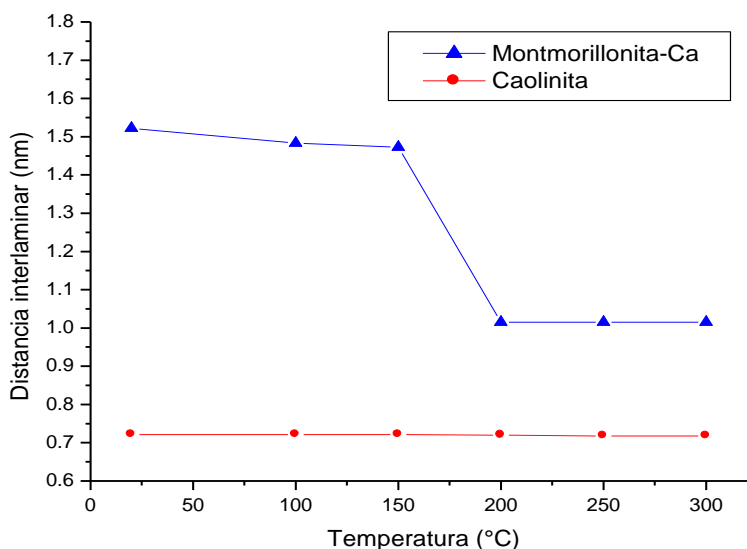


Figura 9. Variaciones de la distancia interlaminar por efecto del aumento de temperatura en la montmorillonita-Ca y la caolinita.

El refinamiento también determinó el porcentaje en peso de las fases presentes en las muestras, antes del tratamiento térmico y luego de cada tratamiento; los resultados son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje en peso de las fases presentes en las muestras sometidas a tratamientos térmicos progresivos, determinado por refinamiento estructural.

MUESTRAS	FASES CRISTALINAS					
	Montmorillonita-Ca	Caolinita	Riebeckita	Albita	Cuarzo	Muscovita
S-STT	0.81	3.44	1.25	12.45	74.77	7.28
S-100	2.37	9.35	0.17	6.01	48.61	33.50
S-150	2.04	4.82	0.60	4.36	69.88	18.30
S-200	1.97	5.07	1.93	11.83	42.66	36.54
S-250	2.81	11.38	2.30	14.84	44.11	24.57
S-300	0.51	10.20		17.52	40.64	31.13
S-350		6.91		22.94	38.62	31.54
S-400		8.73		19.68	36.73	34.86

En la muestra sin tratamiento térmico (S-STT) fue determinado un mayor porcentaje de arcilla no-expansiva en relación a la expansiva: 3.44% de caolinita y 0.81% de montmorillonita-Ca. Además, fue registrado un alto porcentaje de cuarzo: 74.77%.

#### 4. Conclusiones

En el presente trabajo hemos estudiado muestras de arcilla preparadas por artesanos rurales de la región de Chulucanas, materia prima utilizada para la producción de cerámica de alfarería.

Los componentes de las muestras fueron determinados por DRX, identificándose fases arcillosas y otros minerales: montmorillonita-Ca, cuarzo, caolinita, albita, riebeckita y muscovita. Como resultado del tratamiento térmico, se produce el colapso de la fracción arcillosa a partir de 1000°C, aproximadamente, y la aparición de óxidos de hierro, como la hematita.

El refinamiento por el Método de Rietveld reportó una disminución progresiva de la distancia interlamina de la montmorillonita-Ca (001): de 1.522 nm (temperatura ambiente) a 1.015 nm (200°C), debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, así como de la contenida en los espacios interlaminares de las capas de los silicatos, característica de las arcillas expansivas. La caolinita no presentó variación en

la región interlaminar con el aumento de la temperatura; su distancia interlaminar de 0.721 nm no se modificó significativamente. Asimismo, fue determinado un mayor porcentaje de arcilla no-expansiva: 3.44% de caolinita, 0.81% de montmorillonita-Ca; además, fue registrado un alto porcentaje de cuarzo: 74.77%.

La difracción de rayos-X y el método de Rietveld han resultado ser sumamente útiles para el entendimiento de los cambios estructurales de las muestras investigadas en el presente trabajo, constituyéndose en importantes herramientas para evaluar estos cambios en sistemas desordenados como las arcillas.

### Agradecimientos

Agradecemos al Maestro Sr. Gerásimo Sosa Alache, por proporcionarnos las muestras. Asimismo, nuestro agradecimiento al Vice-Rectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el soporte financiero.

### Referencias

- [1] Murray, H. *Applied Clay Mineralogy*, 1ª. Ed. Elsevier. Amsterdam, 2007.
- [2] Grim, R. *Clay Mineralogy*. McGraw Hill, 1953.
- [3] Klug, H.P., Alexander L.E. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons USA, 1974.
- [4] Rietveld, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic. *J.Appl. Cryst.*, 2, 65-71(1969).
- [5] Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Abstracts, p. 127, Toulouse (1990).
- [6] *gerasimo2000's photostream*.  
<http://www.flickr.com/photos/gerasimo2000/page11/>. Acceso en Julio de 2012.
- [7] E. L. Zeballos-Velásquez, M. V. Miñano, P. C. Melero, E. Tello, A. L. Trujillo, M. E. Mejía. Caracterización de arcillas de Nazca por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el Método de Rietveld. *Int. Electron J. Nanoc. Moletrón*, 2013, Vol. 11, N°1, pp 2001-2018.
- [8] Alejandro L. Trujillo, Elvira L. Zeballos-Velásquez, Mery V. Miñano, Mirian E. Mejía1, Patricia C. Melero, Edgar Tello. Análisis del efecto térmico en arcillas de Nazca por Espectroscopia Mössbauer, *Int. Electron J. Nanoc. Moletrón*, 2013, Vol. 11, N°1, 2041-2056.
- [9] Elvira L. Zeballos-Velásquez, Alejandro L. Trujillo, Mirian E. Mejía, Mario Ceroni, Patricia C. Melero, Edgar Tello. Evaluación de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas por Difracción de Rayos-X y Método de Rietveld. *Int. Electron J. Nanoc. Moletrón*, 2012, Vol. 10, N°2, pp 1899-1914.

- [10] 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.
- [11] BRUKER AXS GMBH. TOPAS. User's Manual.