

---

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

December 2014, Vol. 12, N°2, pp. 2191-2204

### **Estudio del efecto de la temperatura en la estructura de arcillas aplicando Espectroscopia Mössbauer y Fluorescencia de Rayos-X**

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

<sup>1</sup>Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas.

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

recibido: 26.04.14

publicado: 31.12.14

Citation of the article;

Alejandro L. Trujillo, Mirian E. Mejía, Elvira L. Zeballos-Velásquez, Patricia C. Melero, Estudio del efecto de la temperatura en la estructura de arcillas aplicando Espectroscopia Mössbauer y Fluorescencia de Rayos-X, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2014, Vol. 12, N° 2, pp 2191-2204

---

Copyright © BUAP 2014

## Estudio del efecto de la temperatura en la estructura de arcillas aplicando Espectroscopia Mössbauer y Fluorescencia de Rayos-X

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

<sup>1</sup>Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas.

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

recibido: 26.04.14

publicado: 31.12.14

---

*Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2014, Vol. 12, N°2, pp 2191-2204*

### Resumen

Muestras de arcilla sometidas a tratamiento térmico fueron investigadas por Espectroscopia Mössbauer, a fin de evaluar los cambios en el entorno cristalino de los átomos de hierro, debido a incrementos graduales de temperatura. Los resultados mostraron deshidratación, descomposición y formación de nuevas fases en las muestras. A 250°C, el espectro Mössbauer revela la formación de óxidos de hierro a partir de partículas superparamagnéticas que aumentan de tamaño, alcanzando mayor grado de cristalización. A partir de 350°C, el desdoblamiento cuadrupolar del sitio de Fe<sup>3+</sup> asociado a la caolinita aumenta, debido a la disminución de la simetría del entorno cristalino del Fe<sup>3+</sup>. A 500°C desaparece el sitio de Fe<sup>2+</sup> asociado a la montmorillonita-Ca, lo cual es un indicador de cambios en esta estructura. Complementariamente fueron realizadas medidas de fluorescencia de rayos-X, identificándose los elementos químicos de Fe, Si, K, Ca, Ti, Mn en las muestras investigadas.

**Palabras clave:** arcilla, espectroscopia Mössbauer, fluorescencia de rayos-X.

### 1. Introducción

Las arcillas son estructuras laminares con dimensiones nanométricas. El apilamiento de las láminas puede formarse por dos capas tetraédricas y una octaédrica intermedia, o por una capa tetraédrica y una octaédrica, lo que genera diversos tipos de arcillas. La unidad de estas estructuras está formada por la lámina más la región entre las láminas. La débil unión entre las láminas es producida por fuerzas de atracción de las cargas eléctricas residuales de cada lámina; estas cargas permiten que algunos cationes se adhieran a las superficies interlaminares, pudiendo entrar y salir de dicho espacio con facilidad [1,2].

---

La estructura de las arcillas influye en sus propiedades físicas, de ahí la importancia del entendimiento de esta estructura y sus cambios. En arcillas expansivas como la montmorillonita, cationes y moléculas de agua se alojan en la zona interlaminar, produciendo expansión (hinchamiento) y contracción del sistema debido a los cambios de humedad. La expansión 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 son altamente expansivos; esta capacidad se reduce si los cationes son Ca o Mg. Las arcillas no-expansivas como la caolinita, no presentan estas variaciones debido a que la unión entre las láminas no permite que moléculas de agua se alojen en la zona interlaminar.

La temperatura influye en la estructura de las arcillas, produciéndole cambios que repercuten en sus propiedades físicas, por lo que es importante entender la transformación estructural producida por los incrementos de temperatura durante la cocción de estos materiales en la producción de cerámicos. Tomando en cuenta resultados anteriores con muestras similares [3-8], en este trabajo analizamos muestras de arcilla de la región de Chulucanas (Piura) e investigamos los cambios estructurales producidos por incrementos graduales de temperatura. La evolución de las fases en cada muestra, como consecuencia del tratamiento térmico, es acompañada por medidas de Espectroscopia Mössbauer (EM) luego de cada tratamiento y Fluorescencia de Rayos-X (FRX) para el análisis elemental de los materiales. Resultados de la evaluación de estas muestras por Difracción de Rayos-X, con identificación de fases y análisis estructural por el Método de Rietveld, fueron presentados en trabajo anterior [9].

## 2. Materiales y métodos

Las muestras investigadas, de la región de Chulucanas (Piura) (Fig. 1), fueron proporcionadas por el ceramista, artesano de amplio reconocimiento internacional, Sr. Gerásimo Sosa Alache. Estas muestras fueron previamente preparadas (por sedimentación) en laboratorios de la Universidad de Piura, institución que provee de este material a los artesanos de la región que lo solicitan para la producción de cerámicos, no obstante mantenerse la tendencia a la tradicional preparación en los talleres por los propios artesanos.



Figura 1. Región de Chulucanas (Piura), al norte de Perú. En la parte inferior, cerámica de Chulucanas de Gerásimo Sosa [10].

La muestra en pasta fue secada en una mufla a 60 °C (Fig. 2), luego pulverizada con mortero y tamizada a 160  $\mu\text{m}$  tamaño de partícula.

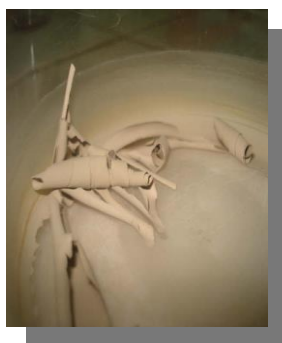


Figura 2. Muestra de arcilla secada en mufla, a 60 °C.

El tratamiento térmico fue realizado utilizando un horno de tres etapas, Modelo PT 1600, en ambiente de aire. Las muestras fueron tratadas a temperaturas desde 100°C hasta 400°C, con intervalos de 50°C, y desde 400°C hasta 900°C, con intervalos de 100°C. En cada caso el tiempo de tratamiento fue de 2 hs. a temperatura constante, con una velocidad de ascenso de 5°C/min. Para cada temperatura fue usada una nueva muestra. La nomenclatura de las muestras usada en este trabajo está asociada a la

temperatura de tratamiento (por ejemplo, R-ST: muestra sin tratamiento térmico; R-100: muestra a 100°C, etc.). Medidas de EM fueron realizadas antes y después de cada tratamiento térmico, en correlación con medidas de FRX para información elemental de los materiales.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Medidas de Fluorescencia de rayos-X de energía dispersiva.

La Fluorescencia de rayos-X es una técnica no destructiva que utiliza rayos-X de energía dispersiva, con energías menores que 30 keV; su poder de penetración es del orden de micrones. El equipo y el arreglo experimental utilizados permiten detectar la presencia de elementos con  $Z > 12$ , es decir, a partir de aluminio. La presencia de los elementos con  $Z < 13$  se puede evaluar aproximadamente por su contribución a la dispersión de los rayos-X que proceden de la fuente.

En este estudio se utilizó un equipo portátil de FRX de la firma AMPTEK, operado a 30 keV, que usa tubo de rayos-X con blanco de plata y un colimador de 2 mm de diámetro interno para el haz incidente. El equipo fue calibrado usando la muestra patrón "Suelo San Joaquin", con certificado N° 2709 [11]. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente (20°C), con ángulos de incidencia y reflexión del haz de 45° (Fig. 3).

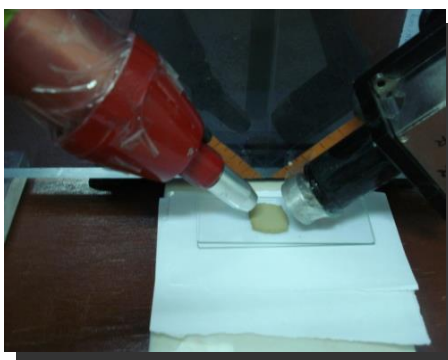


Figura 3. Disposición de la fuente y el detector para una incidencia y reflexión del haz de 45° sobre la muestra.

La Fig. 4 presenta los espectros de fluorescencia de rayos-X de las muestras tratadas a 100°C, 350°C, 500°C y 900°C.

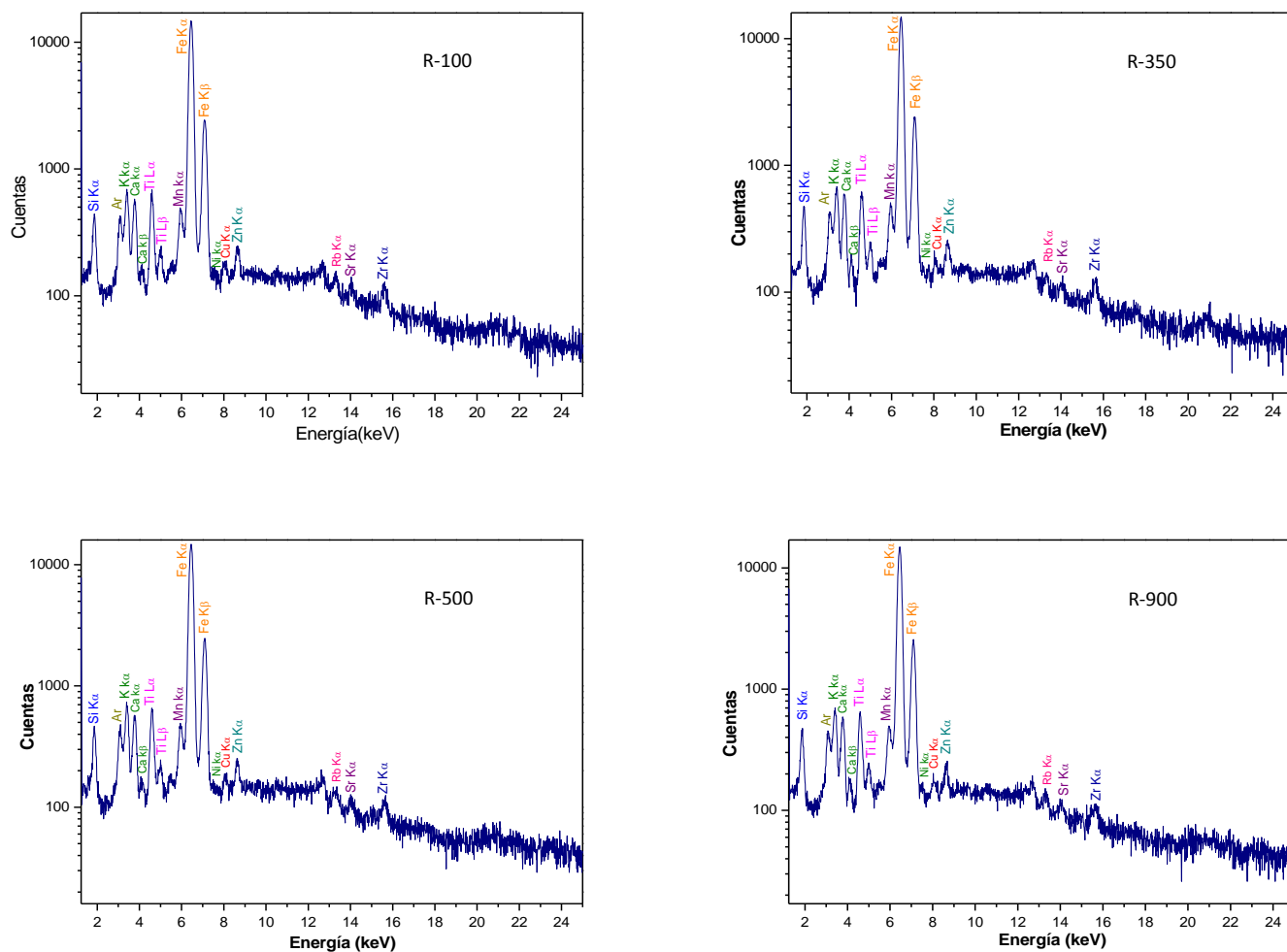


Figura 4. Espectros de fluorescencia de rayos-X de las muestras a 100°C, 350°C, 500°C y 900°C.

Luego de la evaluación de los espectros, fueron identificados los elementos químicos de Fe, Si, K, Ca, Ti, Mn, entre otros, varios de los cuales están presentes en las fases identificadas por difracción de rayos-X en trabajo anterior [9]. Cabe mencionar que la presencia de Ar en los espectros de FRX es debido al aire, ambiente en el cual fueron realizadas las medidas. Por los resultados obtenidos, esta técnica se constituye en importante complemento para el estudio de este tipo de materiales.

### 3.2 Medidas de Espectroscopia Mössbauer

Las medidas por EM se llevaron a cabo en un espectrómetro convencional de aceleración constante, con 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 [12] en su versión para sitios cristalinos.

En la Fig. 5 presentamos los espectros Mössbauer de las muestras antes del tratamiento térmico y después del tratamiento hasta  $150^\circ\text{C}$ ; no se aprecia cambios significativos en los espectros.

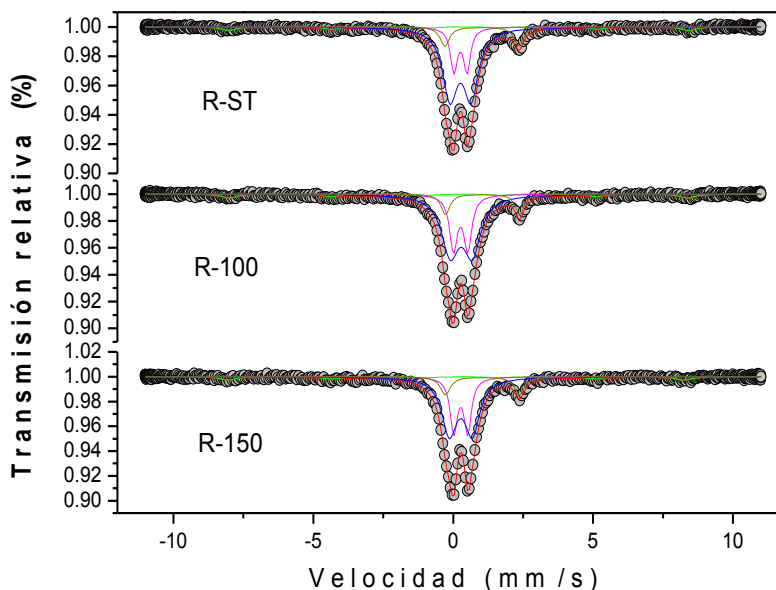


Figura 5. Espectros Mössbauer de las muestras antes del tratamiento térmico y después del tratamiento hasta  $150^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 6 mostramos los espectros Mössbauer de las muestras calcinadas desde  $250^\circ\text{C}$  hasta  $400^\circ\text{C}$ ; a partir de  $250^\circ\text{C}$  se aprecia cambios graduales en los espectros, como la formación de óxidos de hierro y la disminución de la proporción del sitio de  $\text{Fe}^{2+}$  asociado a la montmorillonita-Ca. También se observa que, a partir de  $250^\circ\text{C}$ , se produce un incremento en el desdoblamiento cuadrupolar del sitio de  $\text{Fe}^{3+}$  asociado a la caolinita. Mientras evoluciona el proceso de calcinación, se van formando más óxidos de hierro, lo cual se hace evidente por la presencia de sextetos magnéticos en los espectros.

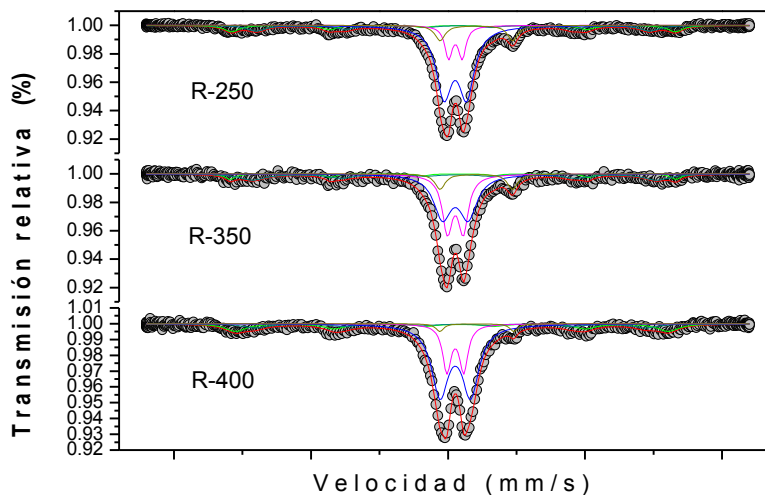


Figura 6. Espectros Mössbauer de las muestras tratadas desde 250°C hasta 400°C.

La Fig. 7 presenta los espectros Mössbauer de las muestras calcinadas desde 500°C hasta 900°C. Se observa el continuo incremento del desdoblamiento cuadrupolar del sitio de  $\text{Fe}^{3+}$  asociado a la caolinita, hasta 800°C; a 900°C se aprecia una disminución gradual en el valor de este parámetro.

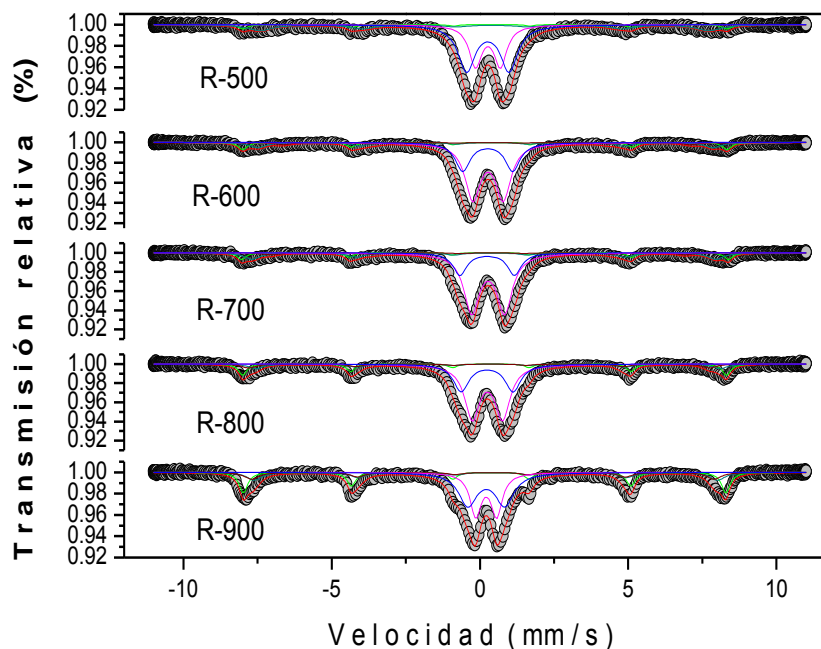


Figura 7. Espectros Mössbauer de las muestras tratadas desde 500°C hasta 900°C.



En la Tabla I presentamos los parámetros hiperfinos para cada tratamiento térmico. El espectro Mössbauer de la muestra sin calcinar da cuenta de la presencia de un sexteto magnético asociado a la hematita y tres dobletes no magnéticos, dos de  $\text{Fe}^{3+}$  y uno de  $\text{Fe}^{2+}$ . El doblete con  $\delta=0.260$  mm/s y  $\Delta=0.417$  mm/s puede tener dos contribuciones: una correspondiente a un óxido en estado superparamagnético [13] y otra correspondiente a un sitio de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraédrica que estaría asociado a la illita. El doblete de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\delta=0.262$  mm/s y  $\Delta=0.756$  mm/s, de acuerdo a sus parámetros hiperfinos, es atribuido a un sitio de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraédrica [14] que estaría asociado a la caolinita [15]. El doblete no magnético con  $\delta=1.028$  mm/s y  $\Delta=2.640$  mm/s es adjudicado a un sitio de  $\text{Fe}^{2+}$  que estaría formando parte de la estructura de la montmorillonita-Ca.

Tabla I. Parámetros hiperfinos de las muestras calcinadas hasta 900°C.

Muestra	Sitio Magnético 1			Sitio Magnético 2			Sitio Magnético 3			Fe3+ (Caolinita)		Fe3+ (illita)		Fe2+	
	$\delta$	$2\epsilon$	BHF	$\delta$	$2\epsilon$	BHF	$\delta$	$2\epsilon$	BHF	$\delta$	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$
R-ST	0.303	-0.204	51.04							0.260	0.417	0.262	0.756	1.028	2.640
R-100	0.278	-0.202	50.79							0.265	0.510	0.288	0.783	1.050	2.652
R-150	0.218	-0.252	50.49							0.270	0.499	0.278	0.818	1.044	2.657
R-250	0.295	-0.119	50.47	0.303	-0.275	45.16				0.273	0.495	0.271	0.836	1.051	2.638
R-300	0.280	-0.171	50.31	0.281	-0.189	44.76				0.268	0.500	0.265	0.825	1.032	2.659
R-350	0.312	-0.235	50.31	0.297	-0.118	45.59				0.265	0.588	0.274	0.941	1.026	2.656
R-400	0.286	-0.286	48.96	0.218	-0.265	44.23				0.266	0.611	0.267	1.080	1.049	2.699
R-500	0.284	-0.299	50.62	0.274	-0.249	46.82				0.278	0.844	0.266	1.436		
R-600	0.281	-0.228	50.68	0.291	-0.210	47.66	0.279	-0.100	42.630	0.272	1.023	0.260	1.674		
R-700	0.261	-0.175	50.83	0.253	-0.237	48.16	0.165	-0.466	43.186	0.275	1.110	0.244	1.835		
R-800	0.263	-0.208	50.58	0.308	-0.117	48.55	0.152	-0.365	48.186	0.251	1.031	0.238	1.769		
R-900	0.266	-0.212	50.43	0.300	-0.155	48.44	0.246	-0.272	48.360	0.214	0.776	0.216	1.339		

$\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s);  $2\epsilon$ : corrimiento cuadrupolar para materiales magnéticos (mm/s); BHF: campo magnético hiperfino (tesla);  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar para materiales paramagnéticos.

Cuando se inicia el proceso de calcinación, no se aprecia cambios notables en los espectros hasta la temperatura de 250°C en que surge un segundo sexteto, lo cual estaría indicando la formación de óxidos de hierro. Este comportamiento continúa hasta la temperatura de 400°C, manteniéndose aún el sitio de hierro asociado a la montmorillonita-Ca ( $\delta=1.049$  mm/s y  $\Delta=2.699$  mm/s); a 500°C este sitio es removido.

Cuando las arcillas alcanzan temperaturas de cocción de aproximadamente 200°C, primero es eliminada el agua superficial y la de los poros, luego aquella depositada en su zona interlaminar; en este proceso no se ven afectados los vecinos cercanos de los átomos de hierro [16]. En la tabla 1 observamos que a partir de 350°C se produce un incremento en el desdoblamiento cuadrupolar del sitio de  $\text{Fe}^{3+}$  asociado a la caolinita,

debido a la deshidroxilación de los planos octaédricos de esta fase. Este proceso se da conjuntamente con la evolución del agua desde los iones hidroxilo en la hoja tetraédrica, de acuerdo a la reacción  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  [16]. Cuando esto ocurre, el número de enlaces del hierro octaédrico se reduce en algunos octaedros de la estructura de la arcilla, otros octaedros se ven severamente distorsionados. Esta reducción de la simetría de los sitios causa un incremento del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico del hierro estructural. Este incremento gradual se da hasta  $800^\circ\text{C}$  aproximadamente; a partir de  $900^\circ\text{C}$ , el desdoblamiento cuadrupolar nuevamente decae. El valor del corrimiento isomérico se mantiene estable ante los incrementos de temperatura. Este comportamiento de los parámetros hiperfinos es característico en la caolinita.

En la Fig. 8 se muestra el comportamiento de los parámetros hiperfinos con el incremento de la temperatura, para los sitios de hierro asociados a los minerales de arcilla presentes en las muestras.

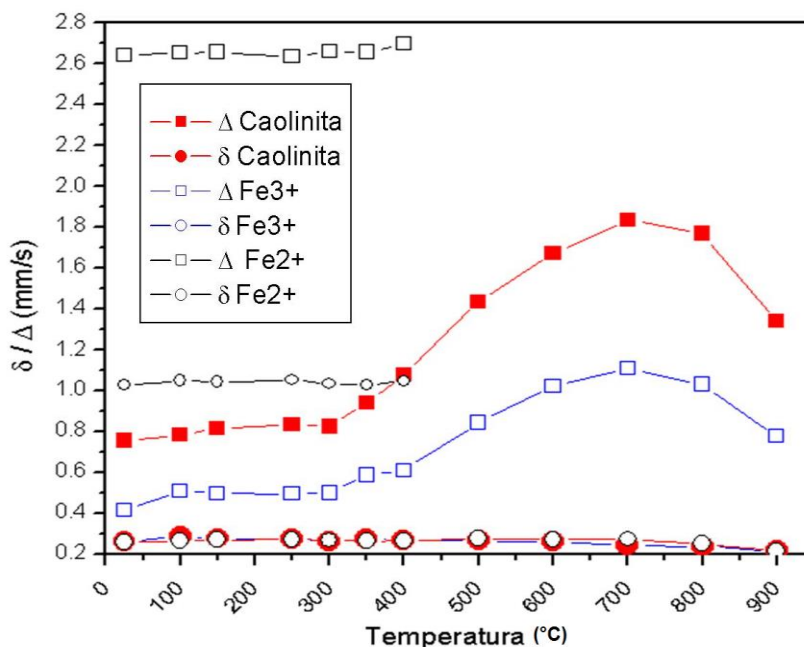


Figura 8. Comportamiento de los parámetros hiperfinos de los sitios de hierro asociados a los minerales de arcilla, a medida que aumenta la temperatura.

---

Generalmente entre 200°C y 400°C se forma la hematita, a partir de la goethita y otros oxhidróxidos de hierro [16]. La hematita así formada inicialmente se encuentra en forma de muy pequeñas partículas (<100 nm), exhibiendo dobletes cuadrupolares superparamagnéticos. Las partículas aumentan su tamaño y alcanzan mejor cristalización cuando la temperatura de cocción aumenta. En las muestras investigadas se puede apreciar que a partir de 250°C empieza a formarse óxido de hierro en proporciones muy pequeñas, lo cual se evidencia en la aparición de un sexteto magnético con picos de muy baja intensidad. La presencia de este sexteto se mantiene hasta 500°C; a 600°C aparece otro sexteto magnético, mostrándose así la continua formación de óxidos de hierro a medida que aumenta la temperatura. Asimismo, estos incrementos de temperatura provocan el aumento de las intensidades de los sextetos, mientras que la fracción no magnética del espectro Mössbauer disminuye.

Dentro de los diferentes procesos que ocurren con la calcinación progresiva de las arcillas, está también la desintegración parcial o completa de su estructura [14]. En las muestras investigadas, el sitio de  $\text{Fe}^{2+}$  se mantiene hasta 400°C; a mayores temperaturas este doblete desaparece.

Los resultados alcanzados en el presente estudio confirman resultados obtenidos anteriormente por difracción de rayos-X [9]. En tal sentido, la espectroscopía Mössbauer por transmisión ha resultado ser muy útil en este trabajo, pues ha permitido evaluar los cambios estructurales y las transformaciones de fase en las muestras de arcilla, procesos que se dan en los sitios de hierro de estos materiales cuando son sometidos a incrementos de temperatura para producir cerámicos.

#### **4. Conclusiones**

Las medidas de fluorescencia de rayos-X, luego de la evaluación de los espectros, permitieron determinar la presencia de los elementos químicos de Fe, Si, K, Ca, Ti, Mn en las muestras investigadas.

Los espectros Mössbauer revelaron cambios estructurales en las muestras con el aumento de la temperatura. A 250°C se evidencia la formación de óxidos de hierro a partir de partículas superparamagnéticas que aumentan de tamaño con su cristalización a esta temperatura. Este proceso se muestra continuo durante la calcinación; a 600°C surge otro sexteto y se incrementan las áreas de absorción resonante de todos los sextetos.

---

A partir de 350°C, el desdoblamiento cuadrupolar del sitio de Fe<sup>3+</sup> asociado a la caolinita aumenta, debido a la disminución de la simetría del entorno cristalino del Fe<sup>3+</sup> por alteración en los enlaces del hierro octaédrico con el aumento de la temperatura. Por otro lado, a 500°C desaparece el sitio de Fe<sup>2+</sup> asociado a la montmorillonita-Ca, lo cual es un indicador de transformaciones en esta estructura.

Los resultados alcanzados en el presente trabajo confirman y complementan resultados obtenidos en estudio anterior, donde aplicamos la técnica de difracción de rayos-X, por lo que estas técnicas han resultado ser sumamente útiles para la investigación de sistemas desordenados como las arcillas. En particular, la espectroscopía Mössbauer por transmisión constituye una magnífica herramienta para evaluar los cambios estructurales y las transformaciones de fase relativas a los sitios de hierro en arcillas, cuando estos materiales son sometidos a incrementos de temperatura para la producción de cerámicos.

### Agradecimientos

Agradecemos al Sr. Gerásimo Sosa Alache, ceramista de Chulucanas de prestigio internacional, por su generosa colaboración y por transmitirnos su valiosa experiencia profesional. También 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 (Netherlands). 7-16. 2007.
- [2] GRIM, R. Clay Mineralogy. McGraw Hill. New York (USA). 61-81. 1953.
- [3] ZEBALLOS-VELÁSQUEZ E. L., TRUJILLO A. L., MEJÍA M.E., CERONI M., MELERO P.C., TELLO E. Evaluación de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas por Difracción de Rayos-X y Método de Rietveld. Int. Electron J. Nanoc. Moletrón. 10(2): 1899-1914. 2012.
- [4] ZEBALLOS-VELÁSQUEZ E. L., TRUJILLO A. L., MEJÍA M.E., CERONI M., MELERO P.C., TELLO E. Estudio de las reacciones térmicas de arcillas de Chulucanas por Espectroscopia Mössbauer. Int. Electron J. Nanoc. Moletrón. 10(2): 1945-1958. 2012.

- 
- [5] ZEBALLOS-VELÁSQUEZ E. L., MIÑANO M. V. MELERO P.C., TELLO E., TRUJILLO A. L., MEJÍA M.E. Caracterización de arcillas de Nazca por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el Método de Rietveld. (aceptado en Int. Electron J. Nanoc. Moletrón).
- [6] TRUJILLO A.L., ZEBALLOS-VELÁSQUEZ E. L., MIÑANO M. V., MEJÍA M.E., MELERO P.C., TELLO E. Análisis del efecto térmico en arcillas de Nazca por Espectroscopia Mössbauer. (aceptado en Int. Electron J. Nanoc. Moletrón).
- [7] ZEBALLOS-VELÁSQUEZ E.L., MEJÍA M., TRUJILLO A., MONTALVO R., YACTAYO, G. Estudio de la estabilidad térmica de arcillas por Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld. II Congreso Latinoamericano de Arqueometría, Oct. 2009.
- [8] ZEBALLOS-VELÁSQUEZ E.L., MEJÍA M., TRUJILLO A.; MONTALVO R., YACTAYO, G. Análisis del efecto térmico en arcillas por Difracción de Rayos-X y Refinamiento Rietveld: determinación cuantitativa de fases. Encuentro Científico Internacional 2009 de invierno. ECI-2009i, Ag. 2009.
- [9] ZEBALLOS-VELÁSQUEZ E. L., MELERO P.C., TRUJILLO A. L., MEJÍA M.E., CERONI M. Estudio estructural de arcillas de Chulucanas por Difracción de Rayos-X y Método de Rietveld (sometido a la Revista CIENCIA, Maracaibo, Venezuela).
- [10] gerasimo2000's photostream. <http://www.flickr.com/photos/gerasimo2000/page11/>. Fecha de consulta: Julio de 2012.
- [11] National Institute of Standards & Technology. Certificate of Analysis. Standard Reference Material<sup>®</sup> 2709. San Joaquin Soil. 2003. [http://www.clu-in.org/conf/tio/xrf\\_082808/cd/NIST-Standard-Reference-Materials/NIST\\_SRM\\_2709.pdf](http://www.clu-in.org/conf/tio/xrf_082808/cd/NIST-Standard-Reference-Materials/NIST_SRM_2709.pdf). Fecha de consulta: Agosto de 2013.
- [12] BRAND, R.A. NORMOS Mossbauer Fitting Program.1995.
- [13] CORNELL R.M., SCHWERTMANN U. The Iron oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Weinheim. New York (USA). 2003.
- [14] HELLER-KALLAI, L AND ROZENSON, I. Physics and chemistry of minerals 7: 223-238. 1981.
- [15] MURAD, E. Clay Minerals. 45: 413–430. 2010.
- [16] WAGNER F.E AND WAGNER U. Hyperfine interactions 154: 25-82. 2004.

