

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CHIMBORAZO



FACULTAD DE INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERIA AMBIENTAL

Proyecto de Investigación previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental

TRABAJO DE TITULACIÓN

“CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA USANDO EDS EN
ARCILLAS NATURALES Y ACTIVADAS COMO ELEMENTOS ADSORBENTES
DE CONTAMINANTES”

AUTORES:

Cando Pichucho Guido Fabricio
Noboa Santillán Denisse Daniela

TUTORA:

PhD. Omaira Márquez

Riobamba – Ecuador

Año 2019

CERTIFICACIÓN DE TRIBUNAL

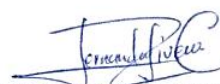
Los miembros del tribunal de graduación del proyecto de investigación de título **CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA USANDO EDS EN ARCILLAS NATURALES Y ACTIVADAS COMO ELEMENTOS ADSORBENTES DE CONTAMINANTES**, presentados por: Cando Pichucho Guido Fabricio y Noboa Santillán Denisse Daniela.

Dirigido por: PhD. Omaira Márquez

Una vez escuchada la defensa oral y revisado el informe final del proyecto de investigación con fines de graduación escrito en la cual se ha constatado el cumplimiento de las observaciones realizadas, remite la presente para uso y custodia en la biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Chimborazo

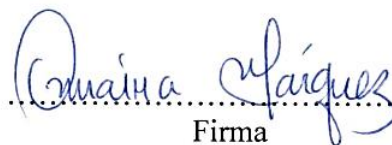
Para constancia de lo expuesto firman:

Ing. María Fernanda Rivera C.
Presidente del Tribunal



.....
Firma

PhD. Omaira Márquez
Tutora del Proyecto



.....
Firma

MsC. Myriam Peña
Miembro de Tribunal



.....
Firma

PhD. Víctor García
Miembro de Tribunal

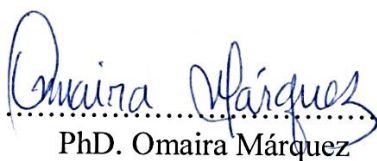


.....
Firma

DECLARACIÓN EXPRESA DE TUTORÍA

Por la presente, certifico que el actual trabajo de investigación previo a la obtención del título de INGENIERO AMBIENTAL, elaborado por los señores: Cando Pichucho Guido Fabricio y Noboa Santillán Denisse Daniela, con el tema: “CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA USANDO EDS EN ARCILLAS NATURALES Y ACTIVADAS COMO ELEMENTOS ADSORBENTES DE CONTAMINANTES”, el mismo que fue analizado y supervisado bajo mi asesoramiento permanente en calidad de Tutora y Guía, por lo que se encuentra apto para ser presentado y defendido.

Es todo lo que se puede informar en honor a la verdad.


.....
PhD. Omaira Márquez

AUTORÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Nosotros, CANDO PICHUCHO GUIDO FABRICIO, con cédula de identidad N° 0503859985 y NOBOA SANTILLÁN DENISSE DANIELA, con cédula de identidad N° 0605815406; somos responsables de las ideas, doctrinas, resultados y propuestas realizadas en la presente investigación, titulada: **“CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA USANDO EDS EN ARCILLAS NATURALES Y ACTIVADAS COMO ELEMENTOS ADSORBENTES DE CONTAMINANTES”**, dirigida por la Tutora del Proyecto, Ing. Omaira Márquez.

En virtud de ello, manifestamos la originalidad de la conceptualización del trabajo, interpretación de datos y la elaboración de conclusiones, con el aporte de varios autores que se han referenciado adecuadamente en el contenido del documento.

.....
Cando Pichucho Guido Fabricio

050385998-5

.....
Noboa Santillán Denisse Daniela

060581540-6

AGRADECIMIENTO

A Dios y a la Santísima Virgen de la Merced, por las bendiciones otorgadas a este humilde servidor, también por darme fuerza y valentía en estos 5 años de estudio que lo realice fuera de mi hogar, que gracias a ello he logrado culminar mis estudios y alcanzar una de mis metas planteadas.

A mis padres Rafael Cando y Luz María Pichucho porque ellos estuvieron en mis altos y bajos momentos de mi vida, por su apoyo incondicional, por las angustias que pasaron al estar fuera de casa por muchos años, por el esfuerzo que hicieron para alcanzar esta meta y finalmente por el amor inmenso, que gracias a ello hemos llegado a la meta que juntos nos planteamos hace muchos años atrás. “Los amo mucho”.

Finalmente los docentes de la Carrera de ingeniería Ambiental de la UNACH, quienes aportaron sus conocimientos, consejos y amistad para mi formación profesional y humana, en especial a la Ing. Omaira Márquez e Ing. Víctor García, quienes nos apoyaron con la tutoría de nuestro trabajo de investigación.

Cando Pichucho Guido Fabricio

AGRADECIMIENTO

Al Señor de las Misericordias, y San Juan Evangelista porque mi camino siempre estuvo en sus manos, y con su bendición, tengo la fuerza necesaria para cumplir mis metas, porque siempre me levantaron en cada caída que tuve.

Agradezco a mis padres Ruth y Hernán, por el apoyo incondicional, por cada palabra de aliento cuando mis lágrimas caían, por enseñarme que con esfuerzo, dedicación, tenacidad y honestidad se puede conseguir todo, gracias por sostenerme siempre de su mano, y recibirme siempre con una sonrisa al comenzar y terminar el día. Gracias a ti Amor Pablo, por tu apoyo, por tus ánimos y por alentarme a querer siempre conseguir más, a descubrir más de mí, gracias por ser mí complemento, y compañero de vida.

Agradezco a mi Alma Mater, y cada uno de sus docentes por compartir sus conocimientos y en cada obstáculo que se presentó, me ayudo a tener confianza en mí, a seguir sin mirar atrás y alcanzar mis metas, a seguir avanzando aun después de caer, porque el camino no fue nada fácil.

Agradezco a esas personas que conocí en mi camino estudiantil, que de una u otra forma me enseñaron a distinguir a quien llamar AMIGO, en quien confiar y en quien con respeto dejar atrás, gracias por ser parte de IR MADURANDO.

Gracias mi Ángel por cuidarme desde allá arriba...¡¡¡¡

Denisse Daniela Noboa Santillán.

DEDICATORIA

A mis Padres y hermanos, quienes fueron mi motivación más profunda, por todos los consejos brindados, por las experiencias vividas y la oportunidad que me dan de ser parte de su familia.

En memoria de mis Abuelitos que me cuidan desde el reino de Dios, los tendré presente en todos mis logros y metas cumplidas, pues ustedes demostraron valentía y fuerza frente a los obstáculos que impedían llegar a su meta.

A mis compañeros de carrera quienes me brindaron su amistad en mi vida estudiantil, en especial para Diana quien me ha demostrado el valor de la verdadera amistad, la fuerza que debemos poseer al enfrentarnos a situaciones adversas y en definitiva por enseñarme el valor de la vida y la familia, finalmente para Sandy, la mujer a quien tanto amo, la mujer que Dios puso en mi camino.

¡Gracias a todos por el apoyo!

Cando Pichucho Guido Fabricio

DEDICATORIA

Este gran logro se lo dedico a mi familia, Ruth, Hernán, Marianita, Luis, Pablo porque de ustedes tengo el mejor ejemplo para luchar siempre por lo que quiero, por lo que amo, luchar por un futuro que me llena profesionalmente, que forja mi camino. En especial a ti mi mami bonita, porque cada noche y desvelada me acompañaste, aun cuando tu dolor te ganaba, me brindaste tu hombro cuando no pude más, y por qué descansar en tu regazo siempre recargo mis energías para continuar.

Este paso que culmino te lo dedico a ti Javi por ser mi ángel siempre, allá en el cielo.... Lo logramos HERMANO, esto y más va por ti...

Finalmente reconocer la sabiduría, paciencia y extenso conocimiento de nuestros docentes, que nos han sabido guiar, a no perder la tenacidad y a creer, PhD. Víctor García y PhD. Omaira Márquez.

Denisse Daniela Noboa Santillán.

SIGLAS Y ABREVIATURAS UTILIZADAS

µm: Micrómetro

nm: Nanómetro

HCl: Ácido Clorhídrico

NaOH: Hidróxido de Sodio

SEM: Scanning Electron Microscope (Microscopio Electrónico de Barrido)

EDS: Energy Dispersive Spectrometer (espectroscopia de rayos X de dispersión de energía)

ERD: Espectro de reflectancia difusa

FRX: Espectrometría de Fluorescencia de rayos X

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

NIR: Región espectral del Infrarrojo cercano

SWIR: Infrarrojo de Onda corta

VIS: Espectroscopia ultravioleta-visible

MIR: Rango infrarrojo medio

SiO₂: Óxido de Silicio

Al₂O₃: Óxido de aluminio

K₂O: Óxido de Potasio

Fe₂O₃: Óxido de Hierro (III)

TiO₂: Óxido de Titanio

FeO: Óxido de Hierro (II)

OH: Grupo Hidroxilo

AlOH: Hidróxido de Aluminio

FeOH: Hidróxido de Hierro

rpm: Revoluciones por minuto

INDICE GENERAL

CERTIFICACIÓN DE TRIBUNAL	II
DECLARACIÓN EXPRESA DE TUTORÍA	III
AUTORÍA DE LA INVESTIGACIÓN	IV
AGRADECIMIENTO	V
DEDICATORIA	VII
SIGLAS Y ABREVIATURAS UTILIZADAS	IX
RESUMEN	XIV
ABSTRACT	XV
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del Problema	2
1.2. Justificación	3
OBJETIVOS	4
2.1. General	4
2.1. Específicos	4
MARCO TEÓRICO	5
3.1. Material adsorbente: Las Arcillas	5
3.2. Propiedades físico-químicas	8
3.2.1. Capacidad de adsorción	8
3.2.2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	8
3.2.3. Superficie Específica	9
3.3. Activación de arcillas	9
3.4. Espectroscopia	9
3.5. Fluorescencia de Rayos X (FRX)	14
TÉCNICAS EXPERIMENTALES	14
4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	14
4.2. Espectroscopia de energía de fotones de rayos – X dispersados (EDS)	15
4.3. Radiometría	16
METODOLOGÍA	17
5.1. Materiales y métodos	17
5.2. Caracterización de cinco muestras de arcilla en estudio	17
5.2.1. Recolección de muestras	17
5.2.2. Pre tratamiento de arcillas	17

5.2.	Activación de arcillas.....	17
5.2.1.	Activación con Ácido	17
5.2.2.	Activación con Hidróxido	18
5.3.	Métodos Generales	19
5.3.1.	Microscopia Electrónica	19
5.3.2.	Espectroscopia de energía de fotones de rayos – X dispersados (EDS)...	19
5.3.3.	Radiometría	19
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		21
6.1.	Análisis morfológico.....	21
6.2.	Análisis Elemental	25
6.3.	Análisis de Firmas Espectrales	26
CONCLUSIONES.....		33
RECOMENDACIONES		34
BIBLIOGRAFÍA		35
ANEXOS.....		37

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructuras básicas de las arcillas.	5
Figura 2: Clasificación de arcillas tipo caolines.....	7
Figura 3: Clasificación de arcillas tipo esmectitas.	7
Figura 4: Espectro electromagnético y rango de medición del espectrómetro.	10
Figura 5: Firma espectral de cobertura de suelo representativo.....	10
Figura 6: Niveles de reflectividad para los diferentes tipos de minerales.....	11
Figura 7: Principales zonas de adsorción y el enlace iónico.	12
Figura 8: Curva espectral en la región VIS-NIR.....	12
Figura 9: Principales rasgos de absorción de un espectro electromagnético.	13
Figura 10: Micrografías SEM.	15
Figura 11: Tipo de análisis de las arcillas.	19
Figura 12: Microfotografías de las arcillas naturales.	22
Figura 13: Microfotografías de las arcillas Activadas con NaOH.	23
Figura 14: Microfotografías de la arcilla amarilla Activadas con HCl.	24
Figura 15: Firmas Espectrales de la Arcilla Amarilla.	27
Figura 16: Firmas Espectrales de la Arcilla Blanca.	28
Figura 17: Firmas Espectrales de la Arcilla Café.....	29
Figura 18: Firmas Espectrales de la Arcilla Gris.	30
Figura 19: Firmas Espectrales de la Arcilla Roja.....	31

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación general de las arcillas	6
Tabla 2: Características de absorción de las arcillas.	13
Tabla 3: Valores de porcentaje en peso de las arcillas analizadas (EDS)	25
Tabla 4: Valores de porcentaje en peso de las arcillas (FRX).....	26
Tabla 5: Valores de % en peso de las arcillas convertidas de Oxido a Elemento	26
Tabla 6: Análisis cualitativo de grupos funcionales.....	32

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue determinar las características físico-químicas de muestras de arcillas naturales y activadas procedentes de la Provincia de Pastaza. Se trabajó con arcillas naturales y activadas en medio ácido y básico. Las arcillas fueron caracterizadas por Microscopía electrónica de barrido, Fluorescencia de Rayos X y Reflectancia Difusa. Después del tratamiento con ácido el tamaño de los agregados disminuye, y aumenta su porosidad, en las micrografías de las arcillas naturales se puede identificar que el tamaño promedio de los agregados es de 142,02 μm , en comparación con las arcillas activadas con una base, en donde no se puede diferenciar el tamaño debido a una estructura amorfa. Las arcillas naturales gris y amarilla tienen un mayor porcentaje de SiO_2 que la arcilla roja. Mientras que los contenidos de Al_2O_3 y Fe_2O_3 son mayores en la arcilla roja. En las firmas espectrales de las 15 arcillas, se encontró diferentes grupos funcionales, como el FeO y sus variaciones (Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH). En todos los casos estudiados, la intensidad de la señal asociada al grupo funcional FeO fue alta en las arcillas café y roja, mientras que la intensidad de la señal asociada al Fe_2O_3 fue alta solamente en la arcilla roja. Lo que sugiere la presencia de una cantidad importante de óxido de hierro en la arcilla roja y café. La intensidad de la señal asociada al grupo funcional AlOH fue alta en la arcilla roja y blanca activada con ácido. Sugiriendo que estas arcillas tienen cantidades significativas de caolinita.

Estos resultados coinciden cualitativamente con los resultados del análisis de FRX, que sugieren que la arcilla más rica en compuestos con aluminio (caolín) y hierro es la arcilla roja. Sin embargo, la arcilla blanca también exhibe un contenido importante de compuestos con AlOH asociado al caolín.

Palabras clave: arcilla, activación, firma espectral, SEM, EDS, caolinita.

Abstract

The objective of this research was to determine the physical-chemical characteristics of samples of natural and activated clays from the Province of Pastaza. We worked with natural clays and activated in acid and essential medium. The clays were characterized by scanning electron microscopy, Fluorescence of X-rays and diffuse reflectance. After the acid treatment the size of the aggregates decreases, and its porosity increases, in the micrographs of clays can be identified that the average size of the aggregates is 142.02 μm , compared to clays activated with a base, where it cannot differentiate the volume due to an amorphous structure. Natural gray clays and yellow have a higher percentage of SiO_2 than red clay. While the contents of Al_2O_3 and Fe_2O_3 are higher in Red clay. In the signatures of the 15 clays, different functional groups were found, such as the FeO and its variations (Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH). In all the cases studied, the signal intensity associated with the functional group FeO was high in brown clays and red, while the strength of the signal related to Fe_2O_3 was high only in the Red clay. What suggests the presence of a significant amount of oxide of Iron in red clay and coffee? The intensity of the signal associated with the functional group AlOH was high in red and white clay activated with acid. They are suggesting that you Clays have significant amounts of kaolinite. These results coincide qualitatively with the results of the FRX analysis, which indicate that clay richer in compounds with aluminum (kaolin) and Iron is red clay. However, white clay also exhibits content relevant of compounds with AlOH associated with kaolin.

Keywords: clay, activation, spectral signature, SEM, EDS, kaolinite,



Reviewed by: Chávez, Maritza

Language Center Teacher



INTRODUCCIÓN

El Ecuador cuenta con una gran cantidad de industrias textiles de las cuales se estima que un 80% no realizan ningún tratamiento a sus aguas residuales y con frecuencia estas aguas son vertidas a fuentes hídricas principales (Coronel & Tenesaca, 2013). Al llegar éstos residuos a los cursos de aguas para consumo humano, producen efectos dañinos en órganos tales como: riñones, cerebro e hígado, generando el mal funcionamiento del sistema nervioso central, sistema reproductor, entre otros (Stagnaro, 2017). Además, son capaces de interferir directamente con algunas plantas acuáticas, afectando su actividad fotosintética.

La toxicidad de éstos materiales se debe a que algunos de ellos tienen aminas (NH_3) en presencia de agua, y también pueden contener otras sustancias peligrosas como metales pesados, cloruros (Cl^-), etc. (Stagnaro, 2017). Cabe destacar que no solo la industria textil hace uso de colorantes, sino también las papeleras e industrias que producen plásticos, cosméticos, impresiones y tapices (Dawood & Sen, 2014).

Una de las soluciones de mayor interés para tratar los contaminantes es la adsorción, puesto que se presenta como una técnica barata y sencilla de implementar. Investigaciones recientes han demostrado su eficiencia en la eliminación de ciertos contaminantes. Además, el proceso se manifiesta extremadamente útil en la potabilización de aguas en países en vías de desarrollo, donde apenas existen estaciones depuradoras de abastecimiento general (Insabato & Pannunzi, 2017). En investigaciones realizadas, se ha demostrado que al utilizar membranas de nanofiltración se llegan a tener resultados de hasta un 97% de remoción de color, pero que a pesar de ser un procedimiento viable, puede llegar a ser un método de alto costo, lo que resulta inaplicable para pequeñas y medianas industrias (Pérez *et al.*, 2016).

La arcilla es la más antigua y noble de las materias primas, estas han dado lugar a los materiales más diversos para la utilización en diferentes actividades de carácter industrial o tecnológico. Los minerales de la arcilla tienen una enorme importancia como componentes del suelo siendo responsables de numerosas propiedades, características y procesos que ocurren en los mismos. Estos incluyen la reactividad química para comprender los procesos de retención y lixiviación de nutrientes y contaminantes presentes. El poder de adsorción de algunas arcillas en torno a iones y moléculas, entre ellas el agua, tiene que ver con su capacidad de expansión-retracción por los procesos de humedecimiento y secado. Esto se evidencia donde las construcciones o cualquier

infraestructura apoyada en suelos ricos en este tipo de arcillas, pueden verse seriamente afectados por los repetidos ciclos de expansión-retracción, sobre todo en zonas mediterráneas, donde se presenta alternancia de periodos secos y húmedos (Cornejo, 2009).

El objetivo de esta investigación es determinar las características químicas y mineralógicas de las arcillas naturales y activadas, para verificar el potencial como adsorbentes de contaminantes. Las propiedades de adsorción de las arcillas se derivan de sus propiedades físico-químicas que engloban aspectos importantes como su estructura, tamaño de grano y su morfología laminar. Las muestras de las arcillas seleccionadas para este trabajo de investigación, son provenientes de las minas Santa Clara de la Provincia de Pastaza, el área incluye suelos pardos oscuros con poca profundidad y fertilidad con una capa arable de 10 a 25 cm de profundidad y excelente capacidad productiva con pH >7. Los subsuelos son semi-compactos, de textura diversa arcillo-arenosa, una excelente capacidad de intercambio y de coloración rojiza marrón oscuro (Hernandez, 2016). En esta zona, las características climáticas dan lugar a procesos de ferralitización y lixiviación de bases intercambiables (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ y K^+) y de sílice.

Cada muestra de arcilla natural será activada a través de un tratamiento químico, para modificar su afinidad hacia compuestos orgánicos. La caracterización y cuantificación elemental se realizará mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

1.1. Planteamiento del Problema

La industria textil se ha convertido en un puntal muy importante en el desarrollo del Ecuador. Pero al mismo tiempo estas actividades requieren el consumo de grandes cantidades de agua para sus procesos, ocasionando la generación de alta carga contaminante que, al no recibir el tratamiento adecuado, constituye un problema ambiental. Las descargas de compuestos orgánicos e inorgánicos poseen una compleja estructura molecular, lo que dificulta la degradación, para ser descargados dentro de los parámetros permisibles establecidos por la norma vigente.

Un adecuado proceso de remoción de contaminantes se realiza a través de la adsorción dando como resultado un efluente de mejor calidad. Los factores que favorecen o afectan la adsorción del material utilizado incluyen características como el tamaño, volumen, masa o peso molecular, además de los grupos funcionales por los que están constituidos.

Conjuntamente, es necesario determinar la solubilidad, relación hidrofobicidad/hidrofilicidad, afinidad relativa es decir la interacción de la solución con el adsorbente, constante de disociación y su reactividad con los contaminantes orgánicos que afectan el equilibrio de adsorción (Fomina & Gadd, 2017). La eliminación de la contaminación por adsorbentes, generalmente requiere de un material que presente una área superficial mayor suficientemente grande, gran superficie de contacto, porosidad, alta velocidad de adsorción y que requiera menor tiempo para alcanzar el equilibrio necesario (Valladares *et. al.*, 2018).

1.2. Justificación

Las arcillas son los materiales más utilizados para el control de la contaminación ambiental debido a que poseen la capacidad de actuar como un material adsorbente de compuestos orgánicos, y a sus diferentes propiedades físico-químicas como el tamaño de partícula, su morfología, capacidad de adsorción, capacidad de intercambio catiónico, superficie específica, y también su composición química caracterizada por la presencia de Si, Al y H₂O, junto a cantidades variables de Mg, Mn, Fe, Ca, Na y K permitiendo la adsorción de partículas en el tratamiento de aguas residuales (Stagnaro, 2017). Estos materiales son considerados como adsorbentes no convencionales (materiales naturales), empleados como alternativas sustentables para la remoción de metales pesados y colorantes en agua, esta tecnología resulta llamativa por su bajo costo y alta eficiencia sobre todo por la durabilidad de los materiales naturales (Valladares *et. al.*, 2018).

OBJETIVOS

2.1. General

Determinar las características físico-químicas de las muestras de arcillas naturales y activadas

2.1. Específicos

- Analizar la morfología de las muestras con el SEM
- Determinar la composición elemental mediante EDS y Fluorescencia de Rayos X.
- Determinar las firmas espectrales de las arcillas, mediante la técnica de radiometría.

MARCO TEÓRICO

3.1. Material adsorbente: Las Arcillas

Las arcillas forman parte de una gran familia de minerales constituidas por compuestos arcillosos acompañados por impurezas tales como cuarzo, feldespato, y/o yeso, entre otros. El significado del término mineral arcilloso varía entre disciplinas, aunque como denominador común se puede clasificar a estos materiales según su tamaño de partícula, cantidad de fracción arcillosa, constitución química y propiedades específicas. De ésta manera es posible definir a la arcilla como un material natural compuesto por partículas de grano fino con propiedades plásticas, que contienen agua en su estructura y poseen la propiedad de endurecer al ser secadas y/o calcinadas (Stagnaro, 2017). Los minerales arcillosos poseen estructura laminar y es por esta razón que son incluidos dentro de los denominados filosilicatos. Estructuralmente las arcillas (Figura 1), se encuentran formadas por dos unidades básicas o capas:

- 1) Grupos tetraédricos de Si^{+4} , cuyos iones pueden ser reemplazados por Al^{+3} , Fe^{+3} y Fe^{+2} .
- 2) Grupos octaédricos, principalmente Al^{+3} , con un cierto grado de sustitución isomórfica por iones Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} (Stagnaro, 2017).

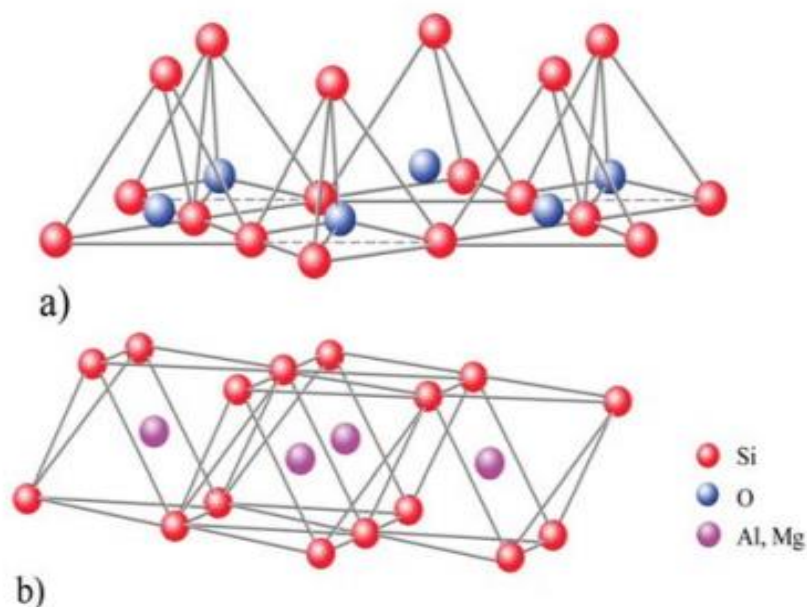


Figura 1: Estructuras básicas de las arcillas.
a) Capa tetraédrica, b) capa octaédrica
Fuente: (Urquiza, Lluïsa, & Rulduà, 2009)

Las arcillas se clasifican en dos grandes grupos: arcillas laminares o filosilicatos y fibrosas. Los grupos dan lugar a subgrupos según el tipo de “capa” y finalmente a especies divididas según la composición química, la geometría, o la superposición de las capas

individuales (Largo & Villamarin, 2013). En la siguiente tabla se resume la clasificación general de las arcillas según su estructura cristalina (Tabla 1).

Tabla 1: Clasificación general de las arcillas

Laminares o filosilicatos				
Estructura 1:1	Dioctaédrica	Sin sustituciones	Espesor fijo	Caolinita $Al_2Si_5(OH)_4$
	Trioctaédrica	Sin sustituciones	Espesor fijo	Serpentina $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Estructura 2:1	Dioctaédrica	Sin sustituciones	Espesor fijo	Pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Dioctaédrica	Con sustituciones en la capa tetraédrica	Espesor fijo	Moscovita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Dioctaédrica	Con sustituciones en la capa octaédrica	Espesor variable	Montmorillonita $Na_{0.4}(Al_{1.6}Mg_{0.4})Si_4O_{10}(OH)_2$
	Trioctaédrica	Con sustituciones en la capa tetraédrica	Espesor fijo	Talco $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Trioctaédrica	Con sustituciones en la capa tetraédrica	Espesor fijo	Flogopita $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Trioctaédrica	con sustituciones en la capa octaédrica	Espesor variable	Hectorita $Na_{0.4}(Mg_{2.6}Li_{0.4})Si_4O_{10}(OH)_2$
	Dioctaédrica y Trioctaédrica	Con sustituciones en la capa tetraédrica y octaédrica	Espesor variable	Vermiculita Formula variable
	Fibrosas			
Estructura 2:1	Con giro de los tetraedros y octaedros cada seis		Espesor variable	Sepiolita
	Con giro de los tetraedros y octaedros cada cuatro		Espesor fijo	Paligorsquita

Fuente: (Largo & Villamarin, 2013)

Grupo 1-Son un grupo de arcillas compuestas fundamentalmente por los minerales de la familia de las kanditas, caolinita, nacrita y dickita, haloisita y metahaloisita. Los caolines se forman por alteración de silicatos aluminicos, principalmente de feldespatos, en un ambiente cálido y húmedo. La unidad fundamental de la estructura es la lámina tetraédrica-octaédrica; una hoja de tetraedros de silicio-oxígeno unida a otra hoja de octaedros de aluminio-oxígeno. La sustitución del silicio por otro elemento, como el aluminio, o bien la sustitución del aluminio en la lámina de tipo octaédrica por otro elemento de menor carga, causa un cambio químico en el material, pero mantiene

esencialmente la misma estructura. Estas sustituciones dan origen a la familia de los caolines (Largo & Villamarin, 2013) (Figura 2).

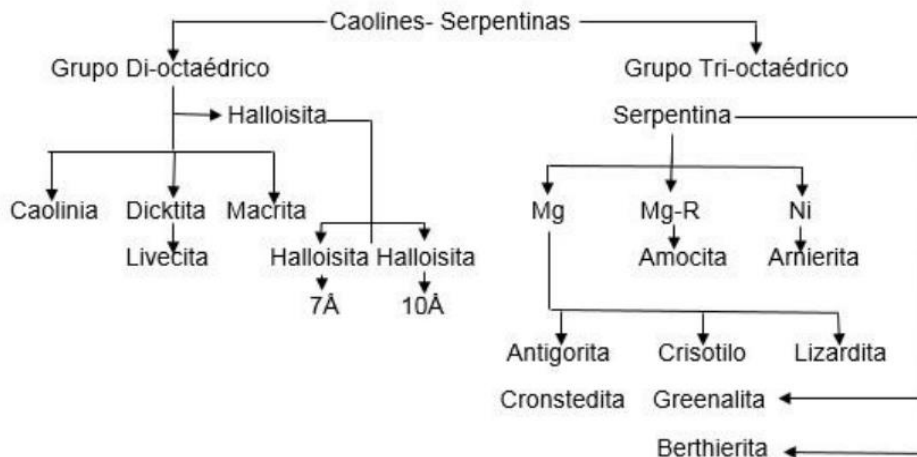


Figura 2: Clasificación de arcillas tipo caolines.
Fuente: (Largo & Villamarin, 2013)

Grupo 2- Es el nombre genérico que recibe un grupo de filosilicatos cuyas composiciones corresponden a la de silicatos aluminicos y/o magnésicos de Na, Ca, Mg, Fe y Li, hidratados. Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones en la capa tetraédrica se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa octaédrica contienen aluminio. Sin embargo, existen numerosos tipos de arcillas en las cuales algunas veces el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa tetraédrica, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa octaédrica. Luego, estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla sean distintas (Figura 3).

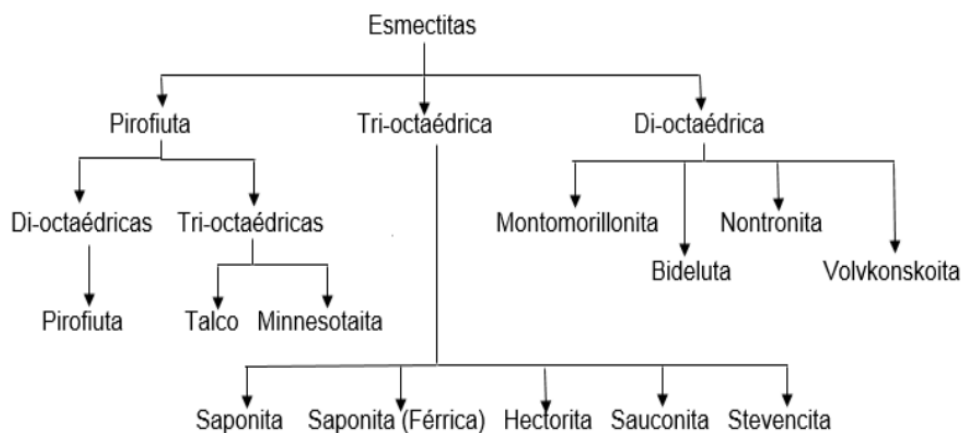


Figura 3: Clasificación de arcillas tipo esmectitas.
Fuente: (Largo & Villamarin, 2013)

3.2. Propiedades físico-químicas

Las características de un material como el de las arcillas reflejan el comportamiento de la materia ante diferentes acciones externas, como por ejemplo el calentamiento, las deformaciones o el ataque de productos químicos debido a su estructura microscópica y configuración electrónica. Dichas propiedades derivan principalmente de:

- Tamaño pequeño de partícula inferior a 2 μm .
- Su morfología
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Otras características importantes de las arcillas incluyen: capacidad de absorción, capacidad de intercambio catiónico, superficie específica (Barbosa *et al.*, 2017)

3.2.1. Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato). El estudio del proceso de adsorción usualmente implica una serie de experimentos donde se controla uno de los siguientes parámetros; concentración inicial del adsorbato, la temperatura, la concentración inicial del adsorbente y el pH. La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate (Guerra, 2014).

3.2.2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) es una medida de cantidad de cargas negativas presentes en las superficies de los minerales y componentes orgánicos del suelo (arcilla, materia orgánica o sustancias húmicas) y representa la cantidad de cationes que las superficies pueden retener (Ca, Mg, Na, K, NH_4 etc.). Estos serán intercambiados por otros cationes o iones de hidrogeno presentes en la solución del suelo. Un suelo con bajo CIC indica baja habilidad de retener nutrientes, arenoso o pobre en materia orgánica (FAO, 2019)

3.2.3. Superficie Específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad (Guerra, 2014).

3.3. Activación de arcillas

Los procesos de activación se emplean como una alternativa que busca optimizar las propiedades fisicoquímicas de las arcillas como la capacidad de hinchamiento, ya que este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión, las propiedades de adsorción, entre otras y ajustarlas a un uso específico. Los procesos más empleados para activar sólidos y en especial las arcillas son el tratamiento térmico, químico y mecánico (Largo & Villamarin, 2013).

La arcilla se puede activar mediante una activación ácida o una activación sódica. La activación ácida se realiza con un ácido mineral que puede ser ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, pero se debe tener en cuenta que una activación excesiva puede provocar pérdida de porosidad y fuerza ácida en la arcilla. La activación sódica se realiza mediante el contacto de la arcilla con una solución sódica durante un tiempo determinado, tal sea carbonato de sodio o cloruro de sodio, esta activación es mucho más sencilla y efectiva porque al intercambiar el catión divalente calcio presente en la arcilla por el catión monovalente sodio, mejora la estabilidad y la dispersión de la arcilla en el agua (Rosas & Guerrero, 2014).

3.4. Espectroscopia

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación y la materia como función de la longitud de onda, que ha sido emitida, reflejada o dispersada, desde un sólido, líquido o gas; la reflectancia se define como la tasa de energía reflejada desde un material con respecto a la energía incidente en el mismo (Gómez, 2015). La firma espectral se define como el comportamiento diferencial que presenta la radiación reflejada (reflectancia) o emitida (emitancia) desde algún tipo de superficie u objeto terrestre en los distintos rangos del espectro electromagnético: 1) VNIR, visible, cercano

e infrarrojo, entre 350 y 1000 nm, 2) SWIR1 onda corta infrarroja entre 1001 y 1800 nm y 3) SWIR 2 entre 1801 y 2500 nm (Figura 4).

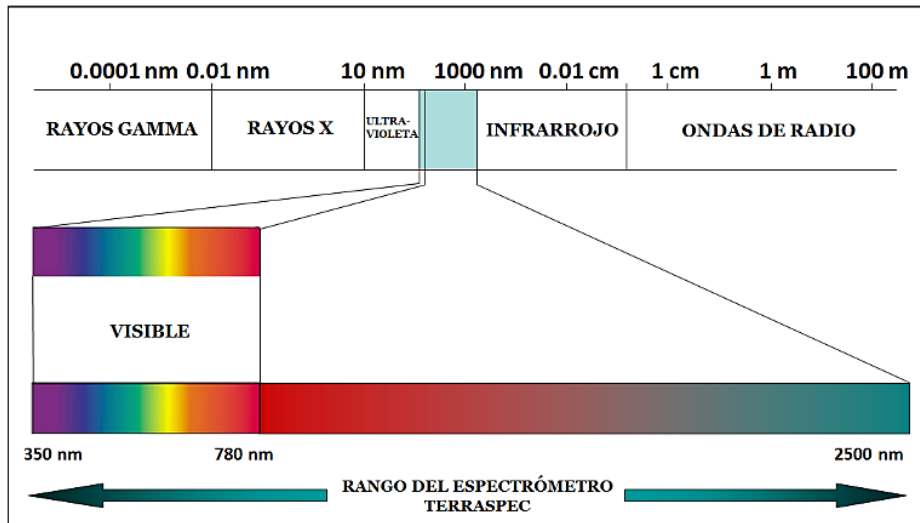


Figura 4: Espectro electromagnético y rango de medición del espectrómetro.
Fuente: (Gómez, 2015)

Las técnicas espectroscópicas permiten el análisis de la respuesta espectral de las diferentes cubiertas terrestres. Los datos espectrales pueden ser registrados mediante sensores remotos o próximos. Esto se conoce como radiometría, un conjunto de técnicas que permiten la detección y análisis de las características espectrales y biofísicas de los objetos de la superficie terrestre en su entorno natural cercano (campo próximo). Complementa a las técnicas de teledetección y se caracteriza porque, proporciona datos para desarrollar y probar modelos que describen las relaciones entre la reflectancia espectral direccional de las diferentes superficies y sus atributos biofísicos (Arquero, 2003).

En la Figura 5 se muestra una forma gráfica de estudiar este comportamiento de disponer los datos de reflectancia (%) y la longitud de onda λ obteniendo una representación bidimensional de la firma espectral (Hernández, 2012).

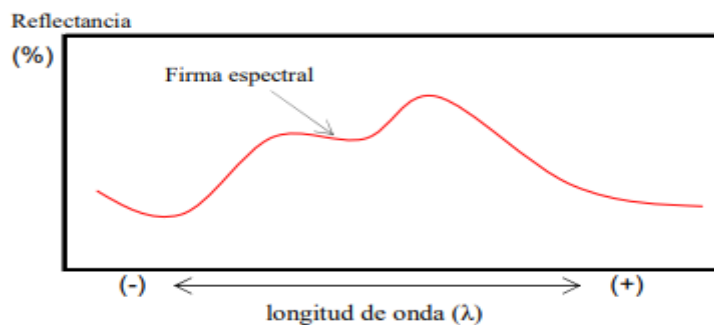


Figura 5: Firma espectral de cobertura de suelo representativo.
Fuente: (Hernández, 2012)

Generalmente, el comportamiento de los minerales está asociado a su color por los minerales blancos que presentan una reflectancia muy fuerte contrario a los minerales oscuros, quienes son fuertemente absorbentes y reflejan poca luz en toda la extensión del espectro. Como ejemplo tenemos las micas que por su parte tienen baja reflectancia particularmente la biotita, una mica negra, que presenta una absorción cercana al 95% (Scanvic, 1989).

El estudio espectral de los minerales permite mediante técnicas geomáticas la detección de minerales de alteración que son de alto interés a la hora de ubicar algunos yacimientos, acumulaciones de minerales y/o zonas de alteración hidrotermal (Riaza, 2000). La Figura 6 muestra firmas espectrales para diferentes tipos de minerales (Hernández, 2012).

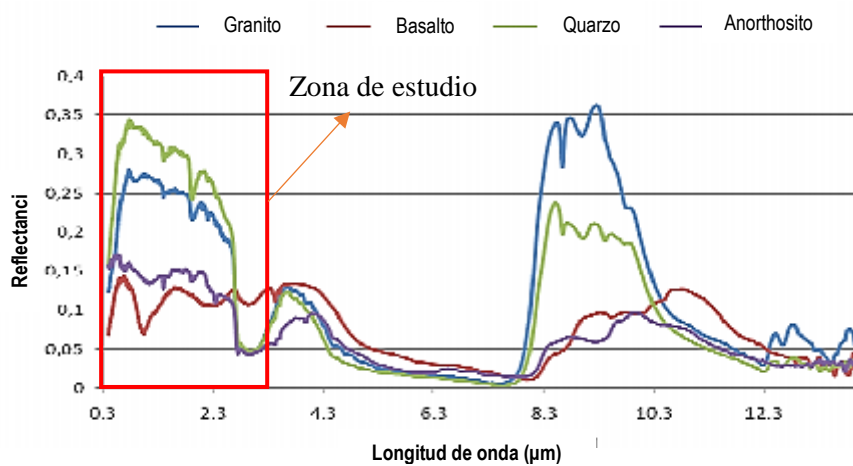


Figura 6: Niveles de reflectividad para los diferentes tipos de minerales.
Fuente: (Hernández, 2012)

La firma espectral cambia de forma y profundidad respecto al eje vertical, y posición respecto al eje horizontal (longitud de onda) que indica zonas de energía que se producen por la vibración de ciertas moléculas y radicales en un campo de detección de los espectros que abarca de 1300 a 2500 en donde se pueden identificar patrones espectrales como : OH, H₂O, NH₄, CO₃ y enlaces del catión OH como Al-OH, Mg-OH, Fe-OH, (Figura 7) (Hunt 1971; Goetz *et al.*, 1982).

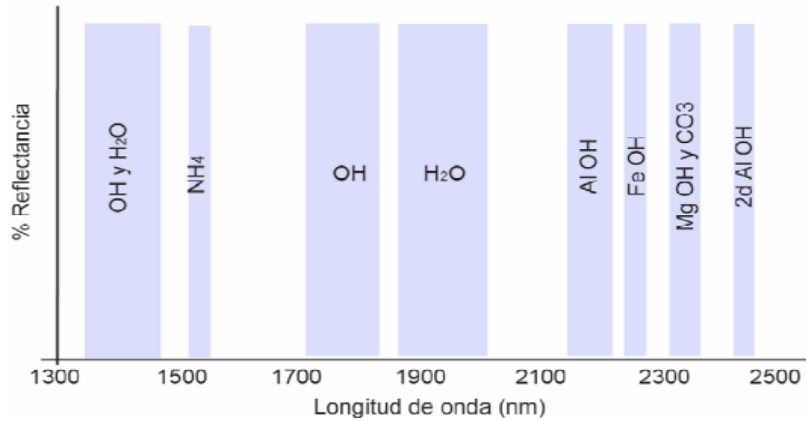


Figura 7: Principales zonas de adsorción y el enlace iónico.
Fuente: (Páez Cruz, 2008).

La absorción de energía en la región VIS y próxima al NIR (entre 400 y 1000 nm) se debe al contenido de carbono del suelo y a los óxidos de hierro, especialmente por minerales como la hematita y la goethita, mientras que el NIR está fuertemente relacionado con los contenidos de agua, minerales de la arcilla, carbonatos y materia orgánica (Camacho, 2013), siendo que en la región de 2200 y 2300 nm se puede identificar claramente el contenido de caolinita y gibsita. En la región MIR, igualmente se pueden definir regiones relacionadas con minerales y un mayor número de picos, donde se resalta la zona comprendida entre 2700 y 2900 nm, relacionados con grupos OH. En la región comprendida entre 2900 y 6600 nm la presencia de picos se puede atribuir a enlaces dentro de moléculas orgánicas, tales como hidrocarburos alifáticos, compuestos aromáticos, ácidos carboxílicos, aminas, amidas y algunos compuestos de fósforo y compuestos de azufre (McDowell *et al.*, 2012).

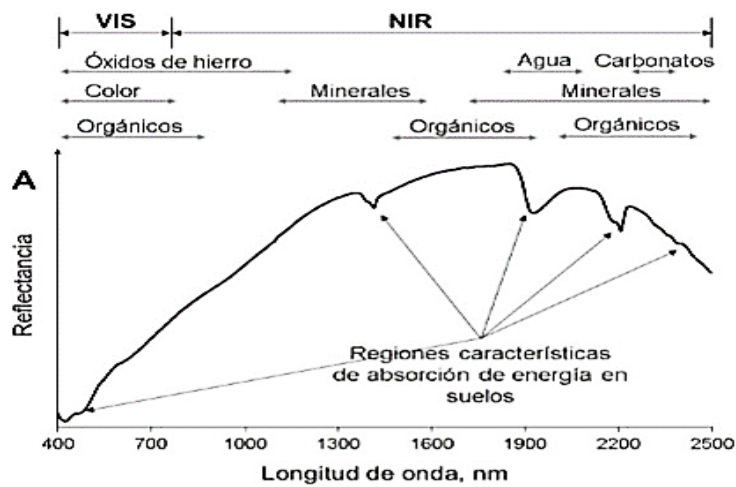


Figura 8: Curva espectral en la región VIS-NIR.
Fuente: (McDowell *et al.*, 2012).

Los rasgos de absorción según su forma y profundidad, pueden ser: agudos, dobles y agudos, simple abierto, dobles y abiertos, en forma de hombro, múltiples (Figura 9).

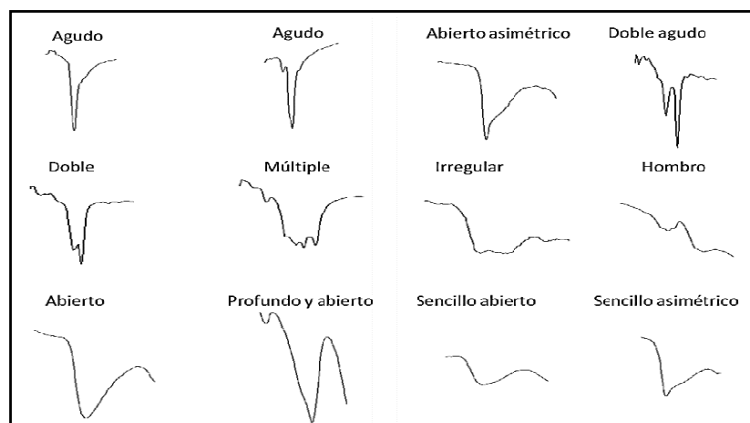


Figura 9: Principales rasgos de absorción de un espectro electromagnético.

Fuente: (Cruz, 2008).

La forma y profundidad de cada uno de ellos está en función de las características químicas de la molécula del mineral analizado (Cruz, 2008). Las bandas de absorción tienen frecuencias o posiciones características de longitud y amplitud de ondas, las cuales son mostradas convencionalmente por la intensidad de las vibraciones de energía característicos de cada mineral. En la Tabla 2, se muestran los principales grupos funcionales que se localizan en un rango de 1400 a 2370 nm, en arcillas.

Tabla 2: Características de absorción de las arcillas.

Rango (nm)	Molécula (Grupo Funcional)	Grupo Mineral
1400, 1800	(OH) ⁻ y Agua	Esmectita, Halloysita, Caolinita, dickita, illita, illita/esmectita y clorita
1900	Agua	Esmectita, halloysita, illita, illita/esmectita y clorita
2200	Al – (OH)	Montmorillonita, halloysita, caolinita, dickita, illita, illita/esmectita y beidelita
(2260-2290)	Fe(OH)	Nontronita
2310	Mg(OH)	Hectorita, saponita, sepiolita
(2310-2330)	Mg(OH)>Fe(OH)	Clorita de Mg
2340	Mg(OH)	Palygorskita
2340-2370	Fe(OH)>Mg(OH)	Clorita de Fe
380, 1020, 1150, 1200,	Fe ⁺²	
(400-600), 750, 875, 930, 1140	Fe ⁺³	
1560, (2020-2120)	NH ₄	Especies con NH ₄
2350	CO ₃	Carbonatos

La espectrometría de reflectancia es una herramienta eficiente para la identificación de minerales en muestras individuales. Atributos que son considerados durante un análisis incluyen:

- **Humedad:** el agua posee características espectrales bien definidas que pueden generar o disolver los diagnósticos de otros minerales.
- **Color:** El método se basa en medir las características de las ondas reflejadas por los minerales. En el caso de minerales de alta reflexión como sulfuros, las características del espectro se ven afectadas por ruido, en mayor o menor proporción dependiendo del contenido de estos minerales. Por otro lado, aquellos con un alto nivel de absorción, de color oscuro, por ejemplo turmalina, y también aquellos minerales translúcidos como calcita pura, yeso y otros, que más que reflejar, conducen la luz en su interior, generando un pobre desarrollo de rasgos de absorción (Cruz, 2008).

3.5. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. Esta técnica permite el análisis químico elemental de muestras sólidas (Alicante, 2018).

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica es una técnica muy versátil en diferentes áreas de la ciencia, que nos permite determinar las características microestructurales como topografía, morfología y tamaño de la partícula; se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, consiguiendo una resolución hasta 100 Å. Su funcionamiento se basa en hacer coincidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica (Sanjuán, 2012).

Al alcanzar el haz la superficie de la muestra genera principalmente las siguientes partículas:

Electrones retrodispersados: reflejados elásticamente por los átomos de la muestra y dan la información sobre los elementos químicos y su distribución.

Electrones secundarios: son extraídos de la muestra por el haz de electrones incidente, ofreciendo la información de morfología superficial de la muestra.

Radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas.

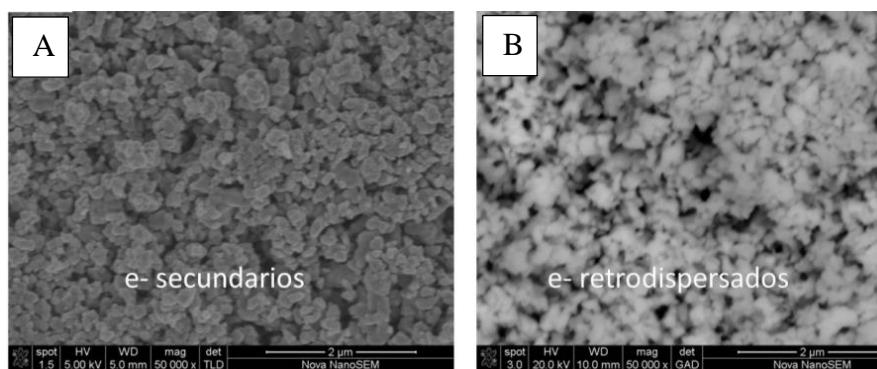


Figura 10: Micrografías SEM.

A= electrones secundarios, B= electrones retrodispersados.

En un microscopio electrónico de barrido, la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza ampliada en la imagen final.

4.2. Espectroscopia de energía de fotones de rayos – X dispersados (EDS).

La espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS), se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones, enfocado en un área muy pequeña, en donde los rayos X característicos emitidos por la muestra, son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Luego son procesados por un analizador multicanal, finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía, lo que permite identificar rápidamente la distribución de los elementos presentes en una muestra (Ipohorski & Bozzano, 2013).

4.3. Radiometría

La radiometría como parte de la Teledetección, es la técnica que permite obtener información de objetos a distancia sin que exista un contacto material. Para que esta observación sea posible es necesario que exista algún tipo de interacción entre los objetos (arcillas) y el sensor. En este caso la interacción es un flujo de radiación que parte de las arcillas y se dirige hacia el sensor. La radiometría de campo VNIR está relacionada con la medición de la radiación electromagnética en la región del visible (350nm – 750nm) e infrarrojo cercano (750nm – 2500nm). Esta técnica se fundamenta en la respuesta espectral que emiten las superficies de los materiales expuestos a radiación. Estas regiones abarcan las longitudes de onda en el cual los materiales analizados poseen un comportamiento espectral distintivo que permite su detección, cuantificación y discriminación entre ellos (Córdoba, Navarro, Meléndez, Almendro, & Gómez, 2008).

METODOLOGÍA

5.1. Materiales y métodos

Reactivos

Hidróxido de Sodio (NaOH) y Ácido Clorhídrico (HCl) fueron obtenidos de Fisher Scientific, (grado de pureza > 95%). El Agua destilada se usó sin modificación (Laboratorio de Servicios Ambientales UNACH).

5.2. Caracterización de cinco muestras de arcilla en estudio

5.2.1. Recolección de muestras

Las muestras de arcilla que se utilizaron en el proyecto de investigación fueron recolectadas en la Provincia de Pastaza, las cuales son suministradas por parte de la mina “Santa Clara” (coordenadas geográficas, x: 178371.00 y: 9858691.00), empresa minera que se dedica a la extracción de este tipo de material y en el cantón Puyo que se obtuvo de depósitos naturales.

5.2.2. Pre tratamiento de arcillas

La preparación de arcillas se realizó mediante el secado, triturado y tamizado de cada una de las muestras.

Se obtuvo 5 diferentes tipos de arcillas, mismas que fueron nombradas por su color característico como: amarilla, blanca, café, gris y roja.

5.2. Activación de arcillas

5.2.1. Activación con Ácido

- Se preparó un litro de una solución de ácido clorhídrico a una concentración de 2N por cada 100 g de arcilla.
- En un vaso de precipitación de 2000 ml se colocaron 100 g de arcilla y un litro de solución.
- Se mantuvo en agitación constante la muestra de arcilla con solución de HCl por un periodo de 2 horas a temperatura ambiente.
- Se dejó en reposo la muestra por un periodo de 2 horas hasta la sedimentación de la arcilla para proceder a la extracción del ácido mediante la utilización de una pipeta y un embolo.
- Se procedió a lavar la muestra de arcilla en el mismo vaso de precipitación con agua destilada para eliminar el exceso de cloruros llenando el vaso hasta la capacidad máxima y agitándolo por un periodo de 5 minutos con un agitador.

- Se dejó reposar la muestra por un periodo de 2 horas hasta la sedimentación de la arcilla para proceder a la extracción del agua destilada mediante la utilización de una pipeta y un embolo.
- Se repitió el proceso anterior hasta apreciar que el agua contenga una apariencia clara y translúcida o hasta que la muestra de arcilla quede en suspensión.
- Una vez lavadas las muestras de arcilla se procedió a secar en la estufa a 60°C por 12 horas.

5.2.2. Activación con Hidróxido

- Se preparó un litro de una solución de hidróxido de sodio a una concentración de 2N por cada 100 g de arcilla.
- En un vaso de precipitación de 2000 ml se colocaron 100 g de arcilla y un litro de solución.
- Se mantuvo en agitación constante la muestra de arcilla con solución de NaOH por un periodo de 2 horas a temperatura ambiente.
- Se dejó en reposo la muestra por un periodo de 2 horas hasta la sedimentación de la arcilla para proceder a la extracción del hidróxido mediante la utilización de una pipeta y un embolo.
- Se procedió a lavar la muestra de arcilla en el mismo vaso de precipitación con agua destilada para eliminar el exceso de sales llenando el vaso hasta la capacidad máxima y agitándolo por un periodo de 5 minutos con un agitador.
- Se dejó reposar la muestra por un periodo de 2 horas hasta la sedimentación de la arcilla para proceder a la extracción del agua destilada mediante la utilización de una pipeta y un embolo.
- Se repitió el proceso anterior hasta apreciar que el agua contenga una apariencia clara y translúcida o hasta que la muestra de arcilla quede en suspensión.
- Una vez lavadas las muestras de arcilla se procedió a secar en la estufa a 60°C por 12 horas.

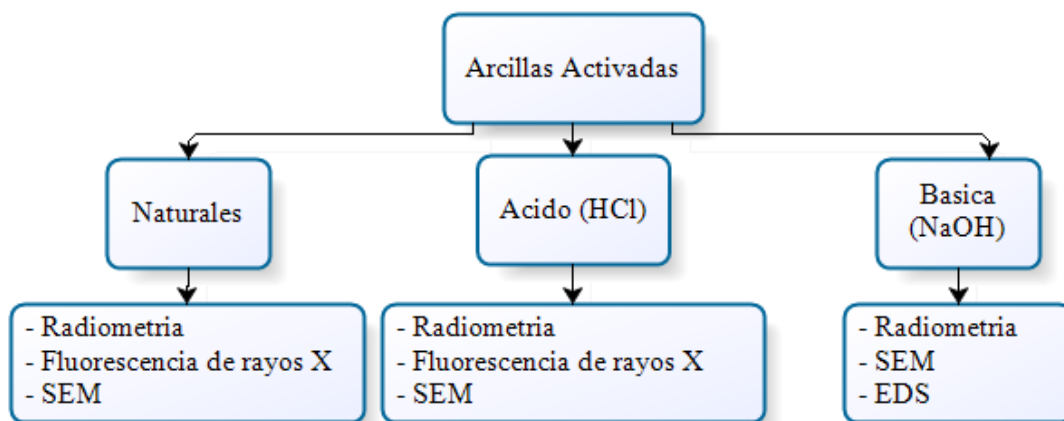


Figura 11: Tipo de análisis de las arcillas.
Fuente: Los Autores

5.3.Métodos Generales

5.3.1. Microscopia Electrónica

El análisis morfológico se realizó con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM; VEGA 3 TESCAN, TESCAN ORASYA HOLGING); previamente cada arcilla fue fijada en un porta muestras por medio de una cinta de carbono (de doble cara) y después recubiertas por una capa fina de oro. Las áreas de interés fueron capturadas como micrográficas, con sus respectivas dimensiones usando el software del SEM. Los parámetros utilizados incluyeron un voltaje de 20-30 kV; velocidad de escaneo: 5; aumentos de magnificación 50-200 μm y una distancia de trabajo de 16.0 mm.

Espectroscopia de energía de fotones de rayos – X dispersados (EDS)

Se realizó el análisis elemental para la cuantificación de cada arcilla en 5 puntos por muestra. Se tabularon los datos del porcentaje en peso, de los elementos más representativos y los elementos que se encuentran con bajo porcentaje (0-3) se consideran despreciables.

5.3.2. Radiometría

El análisis del espectro de reflectancia difusa (ERD), se realizó con el espectrómetro FieldsSpec4, que utiliza tres ventanas espectrales, desde los 350 – 2500 nm.

El análisis espectral se obtuvo mediante el siguiente método cuantitativo:

La muestra de arcilla (10 g) se colocó en una caja Petri y se ubicó debajo del lente de resolución (3-10nm, inclinación 90°, altura 1.5 cm) separa de la muestra. Se realizaron 10 mediciones (por 4 segundos) en 4 cuadrantes (0°, 90°, 180°, 270°), obteniendo un total

de 40 lecturas por cada muestra de arcilla. Se realizó una corrección de ERD, para eliminar las discontinuidades de las ventanas espectrales, mediante el software *View Spec Pro* y el comando *Splice Correction*. Los datos fueron tabulados en *Excel*, se calculó el promedio de las 40 lecturas, finalmente se normalizan las lecturas a 1. Utilizando el software *Origin Pro 8* obtuvimos las 15 firmas espectrales y se proyectó la primera derivada de cada firma espectral, facilitando la identificación de los grupos funcionales presentes (figuras 14-18), se realizó un análisis cualitativo de las intensidades de reflectancia de ciertos grupos funcionales (Tabla 4).

Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

Un haz de rayos X incidente impacta sobre la muestra a un ángulo poco profundo (por debajo del ángulo límite para la reflexión total de los rayos X en el sustrato) dando por resultado una reflexión prácticamente completa del haz de excitación lejos del detector de deriva de silicio (SDD). Esto permite reducir drásticamente las contribuciones de fondo del espectro medido con la fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF). Mediante la eficiente excitación de los elementos de la superficie, mientras que prácticamente se elimina el ruido de fondo, la técnica de TXRF permite un mayor rendimiento extremadamente alto de la señal a ruido, dando como resultado una medición elemental de sensibilidad ultra traza.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la alteración estructural de las arcillas, las características fisicoquímicas de las arcillas naturales permiten pronosticar el potencial éxito de las transformaciones como: análisis químico elemental que permite conocer la cantidad de metal activo que se fija en las estructuras, la Capacidad de intercambio catiónico (CIC) estima la proporción de este que ingresa en los materiales como consecuencia del intercambio catiónico (Silva & Enriquez, 2008).

6.1. Análisis morfológico

Se pudo verificar dos etapas, primero la caracterización de microfotografías morfológicas de las muestras y segunda etapa el análisis químico-elemental en varios puntos de la muestra (5 puntos), ya que, al sufrir cambios con la activación, las arcillas cambian su estructura morfológica de sus capas interlaminares, afectando su rugosidad y tamaño granulométrico.

Las micrografías de las muestras analizadas se presentan en las Figuras 12-14.

La Figura 12, muestra la morfología de las arcillas sin tratamiento de manera compacta, también se observa una densa agregación de materiales de aspecto rugoso, manifestando una granulometría irregular, con un tamaño mayor en su estado natural, de dimensiones superiores de 110 a 200 micras y las partículas más pequeñas tienen alrededor de 85.27 micras.

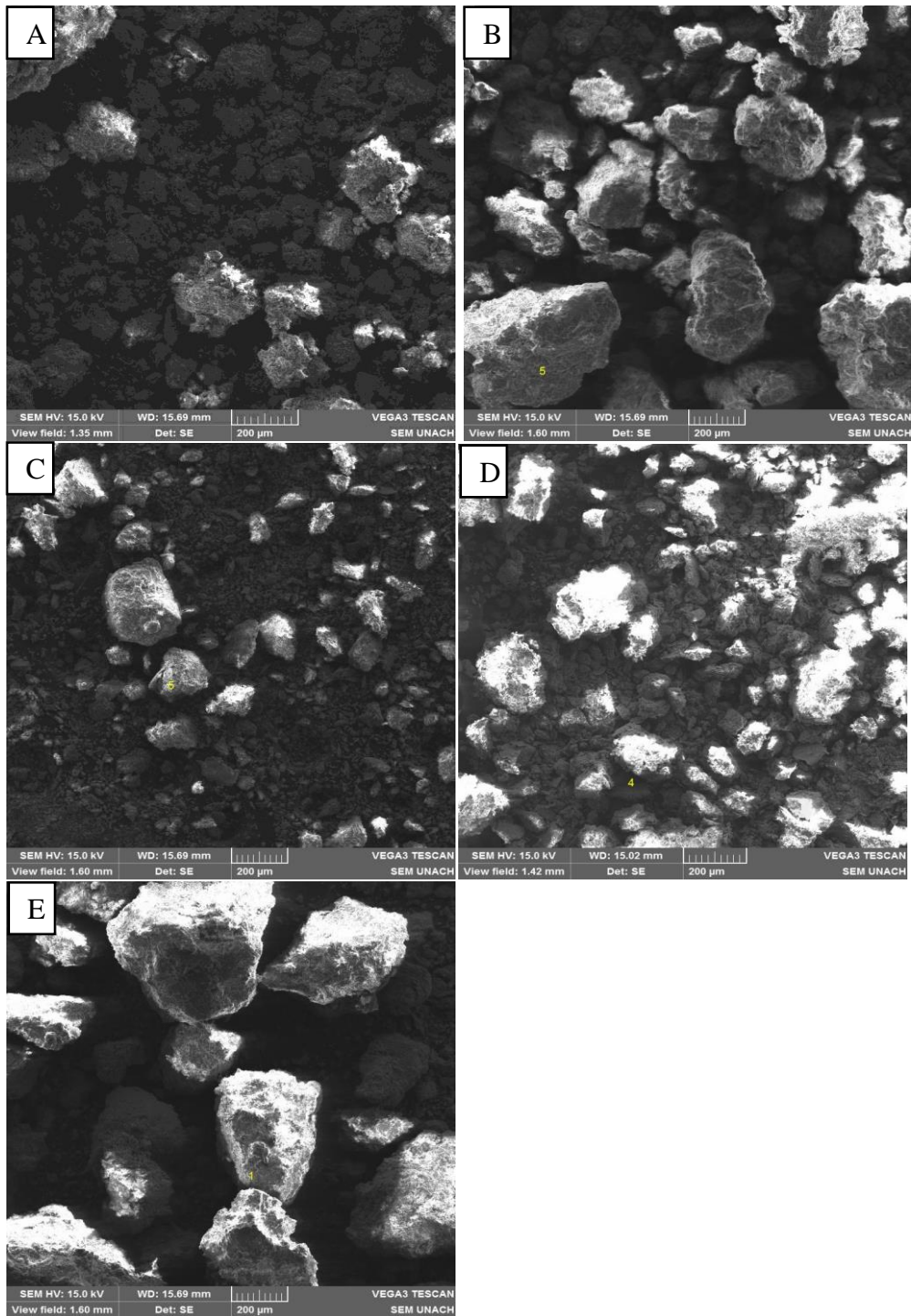


Figura 12: Microfotografías de las arcillas naturales.
 A= amarilla, B= blanca, C= café, D= roja, E= gris.
Fuente: Los autores

La Figura 13, representa la distribución granulométrica de las arcillas sometidas a activación con NaOH, donde se estima la disminución de las rugosidades superficiales de las partículas, esta activación sódica es mucho más sencilla y efectiva porque al intercambiar el catión divalente calcio presente en la arcilla por el catión monovalente sodio, mejora la estabilidad y la dispersión de la arcilla en el agua. Además, debido a que

el sodio es un catión de menor tamaño atómico, la superficie específica de la arcilla aumentará al igual que su capacidad de intercambio catiónico, favoreciendo de esta manera el contacto entre la arcilla y el compuesto que se desea remover (Rosas & Guerrero, 2014).

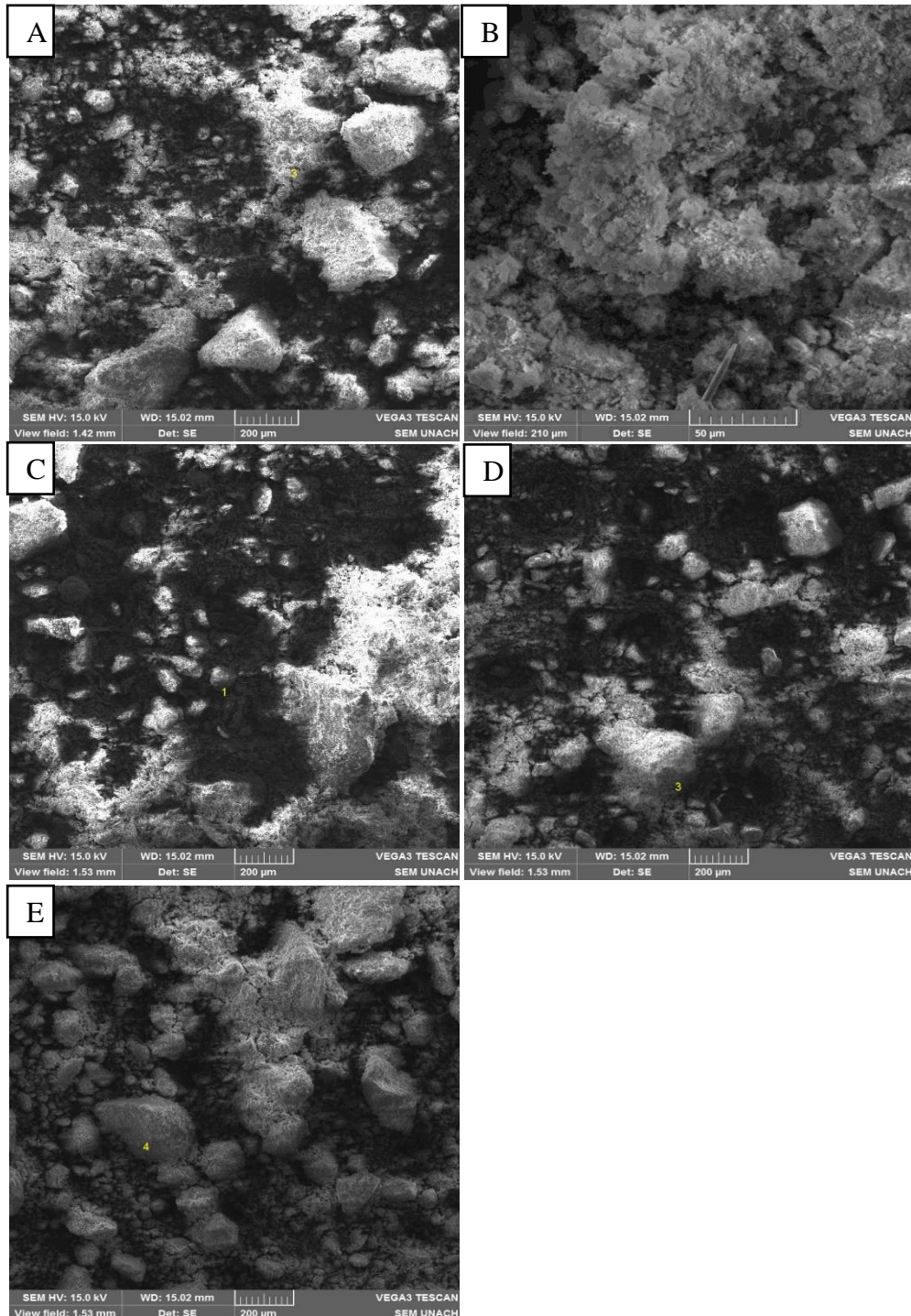


Figura 13: Microfotografías de las arcillas Activadas con NaOH.
A= amarilla, B= blanca, C= café, D= roja, E= gris.

Fuente: Los autores

En la Figura 14, existen cambios morfológicos ocasionados en la muestra debido a la activación con ácido clorhídrico (HCl), se puede observar varias partículas esféricas irregulares de menor tamaño. Este procedimiento permite controlar el tamaño y la distribución de los poros en la estructura de las arcillas intercaladas (Barroyeta, 2009).

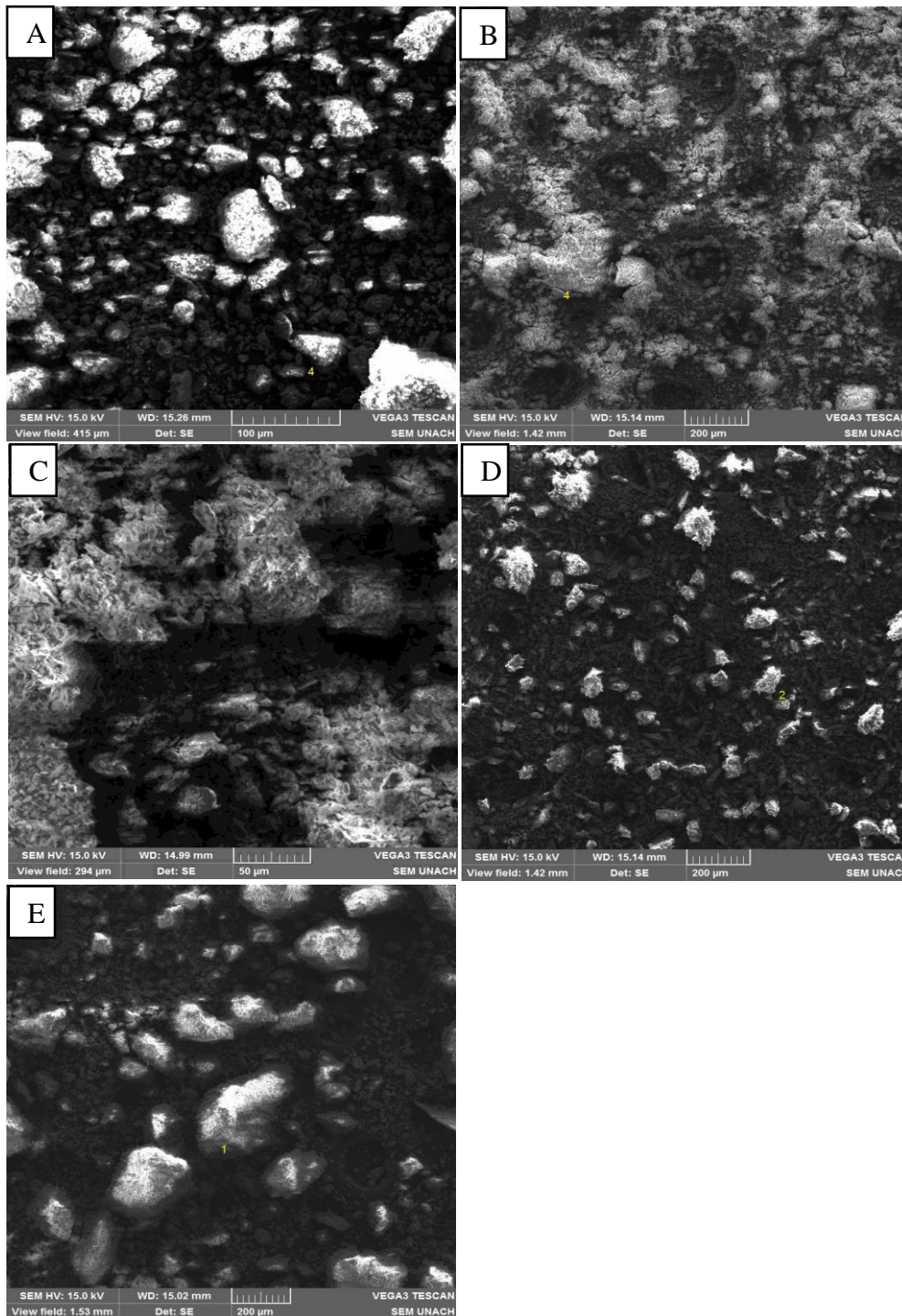


Figura 14: Microfotografías de la arcilla amarilla Activadas con HCl.

A= amarilla, B= blanca, C= café, D= roja, E= gris

Fuente: Los autores

6.2. Análisis Elemental

En la Tabla 3 se muestra el análisis elemental en las arcillas activadas con NaOH del porcentaje en peso de los elementos más representativos en donde se analizó sus concentraciones, a excepción de la arcilla blanca que presentó un bajo porcentaje de silicio, en la mayoría de las arcillas se muestra altas cantidades de silicio, seguido del aluminio, hierro y sodio, esta última debido a la activación a las que fueron sometidas con NaOH. Se puede resaltar que el elemento con mayor porcentaje es el oxígeno debido a que las arcillas están constituidas por óxidos e hidróxidos y en este caso tienden a formar óxidos de silicio y aluminio, característicos de las arcillas que deben estar constituidos por aluminosilicatos y bajos contenidos de metales.

Se aprecia la eliminación completa del hierro durante el tratamiento con base. La relación de Si/Al de la arcilla amarilla y café básica es de 2:1 (grupo illita), y para las arcillas gris, y roja tienen una relación de 1:1 (grupo caolinita), para la arcilla blanca tiene un caso particular puesto que el porcentaje en peso del aluminio es mayor al silicio, esta diferencia se debe a que el proceso de activación produce la extracción de aluminio estructural y de cationes de intercambio.

Tabla 3: Valores de porcentaje en peso de las arcillas analizadas (EDS)

		Porcentaje en peso (%)					
		Si	Al	K	Fe	Na	O
Arcillas Básicas (NaOH)	Amarilla	22.10	6.21	0.63		0.78	70.28
	Blanca	5.72	12.50			1.50	80.28
	Café	16.49	9.67	0.77		0.67	72.40
	Gris	15.04	12.70			1.04	71.23
	Roja	11.89	14.64		5.79	3.12	64.55

Fuente: Los autores

En la Tabla 4 se identifica un gran porcentaje de concentración de Sílice (SiO_2) en las arcillas activadas con ácido en un porcentaje del 60,10%, y para las arcillas naturales con un porcentaje de 46,5%, seguido del óxido de aluminio (Al_2O_3) cuyos valores oscilan entre 0,71 a 0,83 % tanto para los dos tipos de arcilla. En este análisis no se puede indagar con exactitud a qué tipo de arcilla puede corresponder ya que se presentan metales como el hierro y el titanio en donde sus concentraciones son significativas para darles una clasificación específica. En la arcilla roja se destacan los elevados contenidos de silicio y aluminio al igual que un alto porcentaje de Fe_2O_3 , lo que justifica el color rojo característico de esta arcilla.

Tabla 4: Valores de porcentaje en peso de las arcillas (FRX)

Tipo de arcilla	Tratamiento	Porcentaje de concentración (%)				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Amarilla	Natural	46.20	13.10	0.61	2.25	0.40
	Acida	61.40	14.70	0.73	2.11	0.50
Gris	Natural	47.20	17.80	0.92	2.39	0.53
	Acida	57.50	18.60	1.04	1.77	0.52
Roja	Natural	25.90	17.50		8.71	1.03
	Acida	35.90	28.30		12.80	1.64

Fuente: Los autores

En la Tabla 5 se observa el análisis elemental de las arcillas naturales y activadas con ácido, transformados de óxidos a elementos, utilizando los datos del análisis de Fluorescencia de Rayos X y el peso molecular.

Tabla 5: Valores de % en peso de las arcillas convertidas de Oxido a Elemento

Tipo de arcilla	Tratamiento	Porcentaje en peso (%)				
		Si	Al	K	Fe	Ti
Amarilla	Natural	21.59	6.93	0.51	1.57	0.27
	Acida	28.70	7.78	0.61	1.48	0.33
Gris	Natural	22.06	9.42	0.76	1.67	0.35
	Acida	26.88	9.84	0.86	1.24	0.35
Roja	Natural	12.11	9.26		6.09	1.09
	Acida	16.78	14.98		8.95	0.69

Fuente: Los autores

6.3. Análisis de Firmas Espectrales

Las firmas espectrales de las cinco arcillas con sus diferentes tratamientos, nos permite identificar los minerales o grupos funcionales que se presentan en un rango de absorción definido, de acuerdo a sus variaciones composicionales, se utilizó los espectros normalizados y primera derivada de la reflectancia, ya que se obtiene mejores resultados para su comparación (Clark, 1999).

En la Figura 15, se presenta el ERD de la Arcilla amarilla, se puede observar que la reflectancia se mantiene moderadamente en los tres tipos de arcilla en un rango de longitud de onda de 415 nm a 715 nm correspondientes a la formación de Óxido de Hierro (FeO). Referente a la formación del grupo OH y H₂O se observa que en la arcilla natural y activada con ácido hay una reflectancia mayor debido a que oscurece parcialmente los

patrones de absorción de la arcilla en la longitud de onda de 1400 nm y 1900 nm respectivamente, haciendo que su rasgo de absorción sea profundo y abierto.

La zona correspondiente al grupo Fe-OH con longitud de onda 2170 nm, muestra un rasgo de absorción característico de una posible arcilla de tipo caolinita.

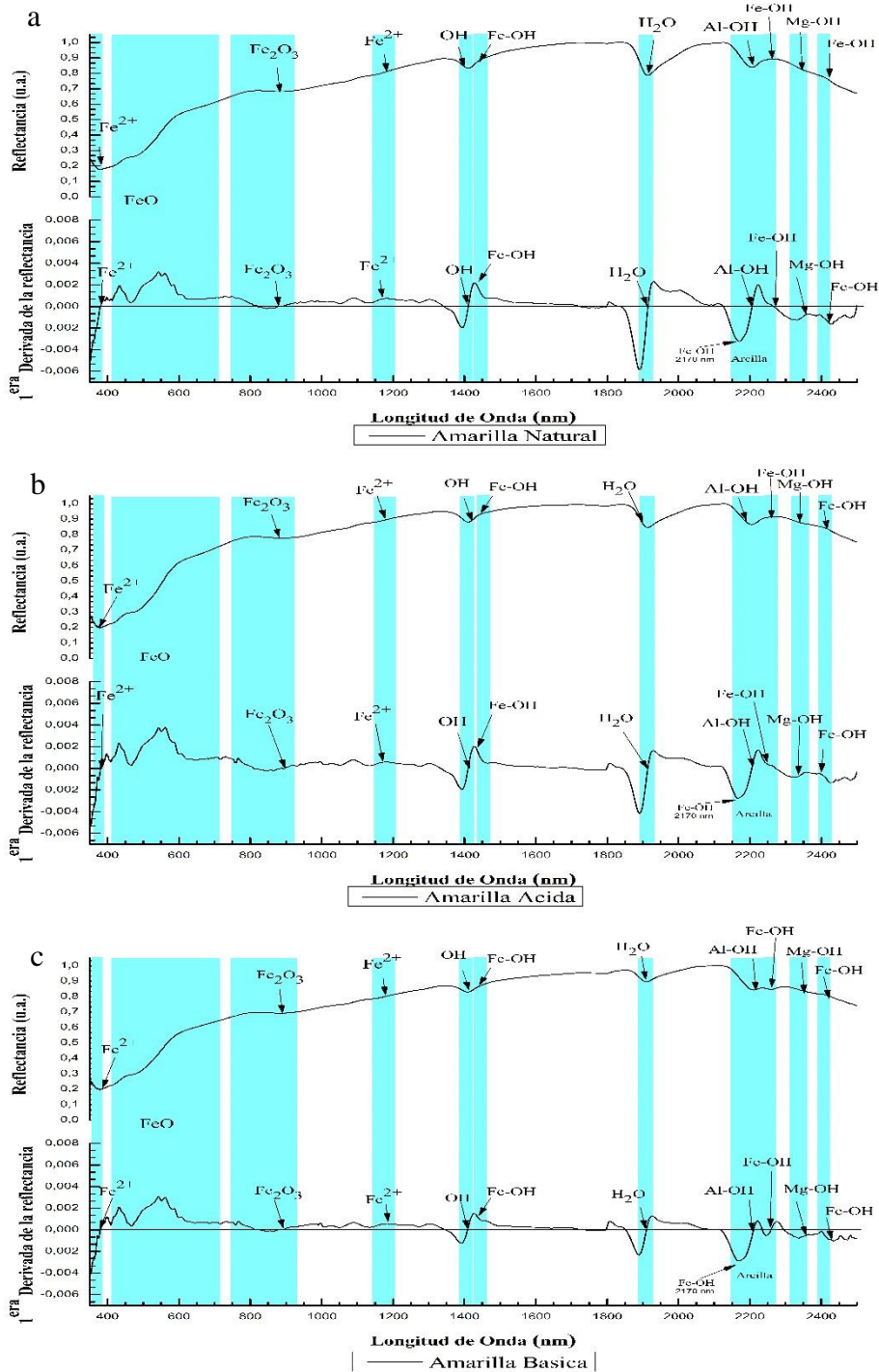


Figura 15: Firmas Espectrales de la Arcilla Amarilla.
a = Natural, b= Acida, c= Básica

Fuente: Los autores

En la Figura 16 se muestra los grupos funcionales de la Arcilla Blanca, tomada en cuenta como la más representativa de todas las arcillas debido a que generó más comparaciones y características que la clasificaron como una arcilla caolinita, y como la más apta para una posible adsorción de contaminantes de acuerdo a su capacidad de absorción de reflectancia ya que muestra a una longitud de onda de 2150 nm a 2250 nm rasgos característicos.

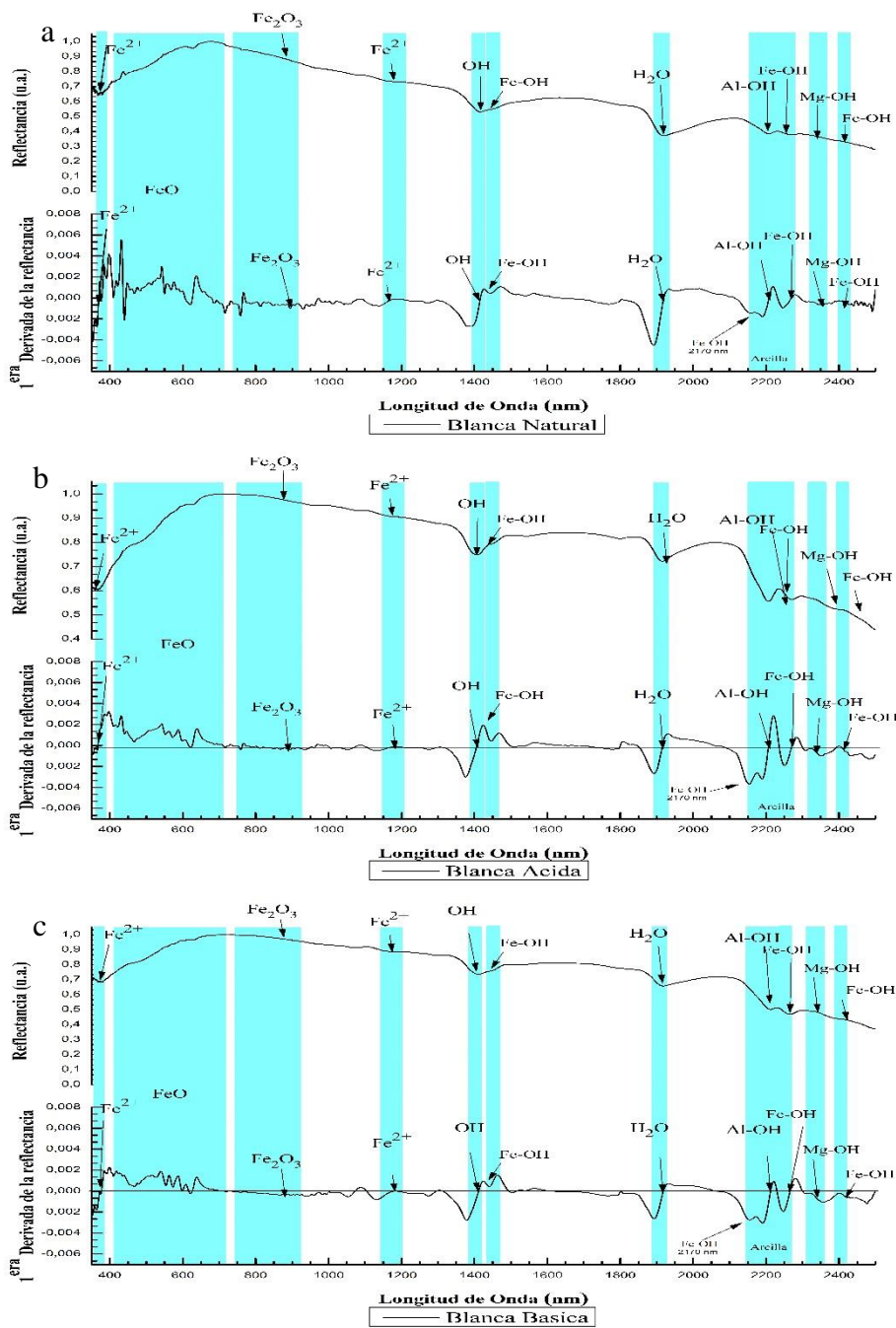


Figura 16: Firmas Espectrales de la Arcilla Blanca.
a = Natural, b= Acida, c= Básica
Fuente: Los autores

En la Figura 17 la arcilla café se puede diferenciar con mayor claridad el grupo funcional FeO, en comparación con los diferentes rasgos de absorción de otras moléculas asociadas con el Hierro, que no muestran mayor significancia para el estudio a excepción del FeOH situado en la longitud de onda de 2150 nm a 2250 nm, el cual nos ayuda a definir el tipo de arcilla.

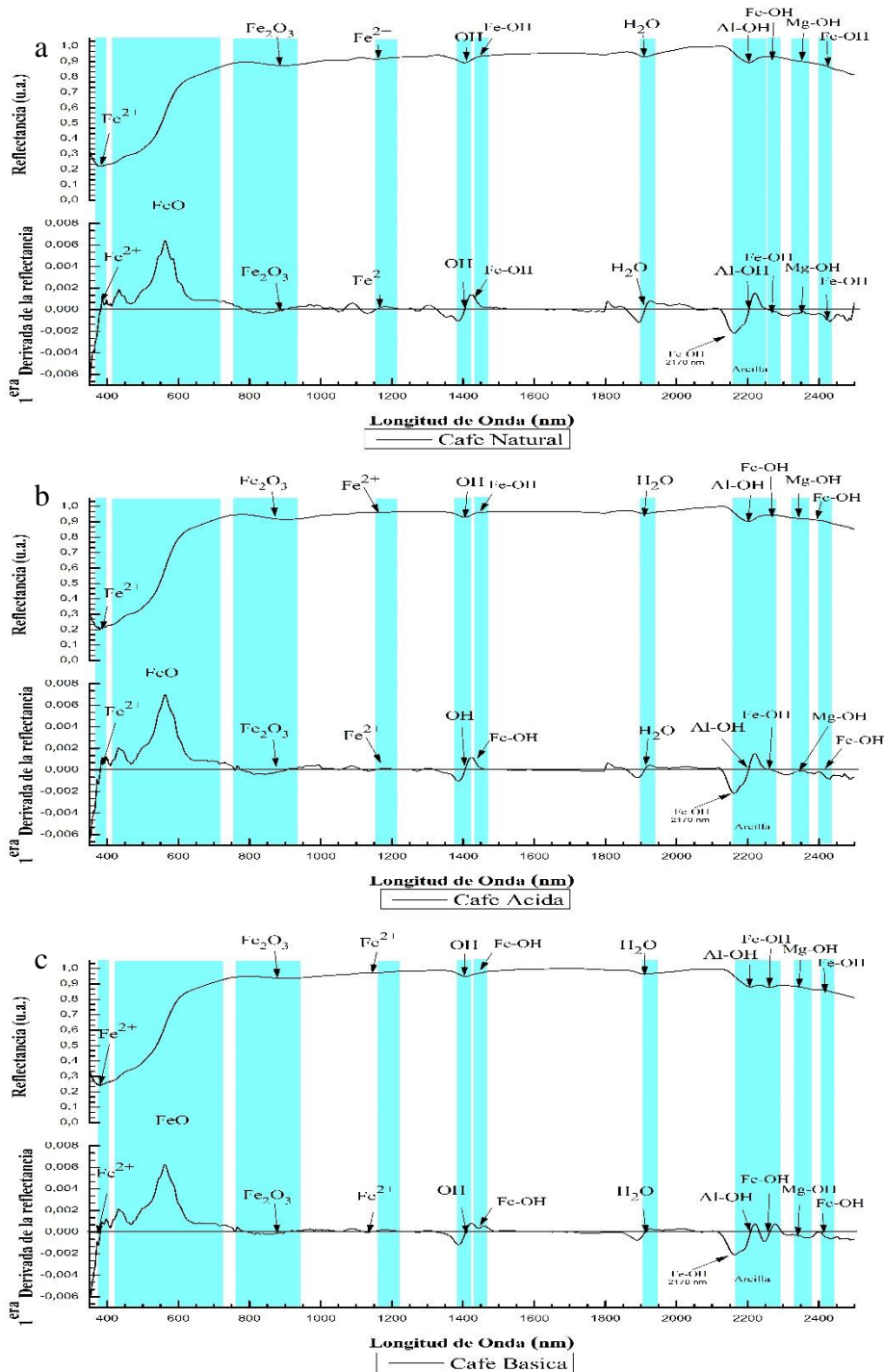


Figura 17: Firmas Espectrales de la Arcilla Café.

a = Natural, b= Acida, c= Básica

Fuente: Los autores

En la Figura 18 sobre la arcilla gris, no presenta mayores rasgos de absorción que sean relevantes para el estudio lo cual concuerda con la tabla 3 donde las magnitudes de longitud de onda oscilan entre muy leve y leve.

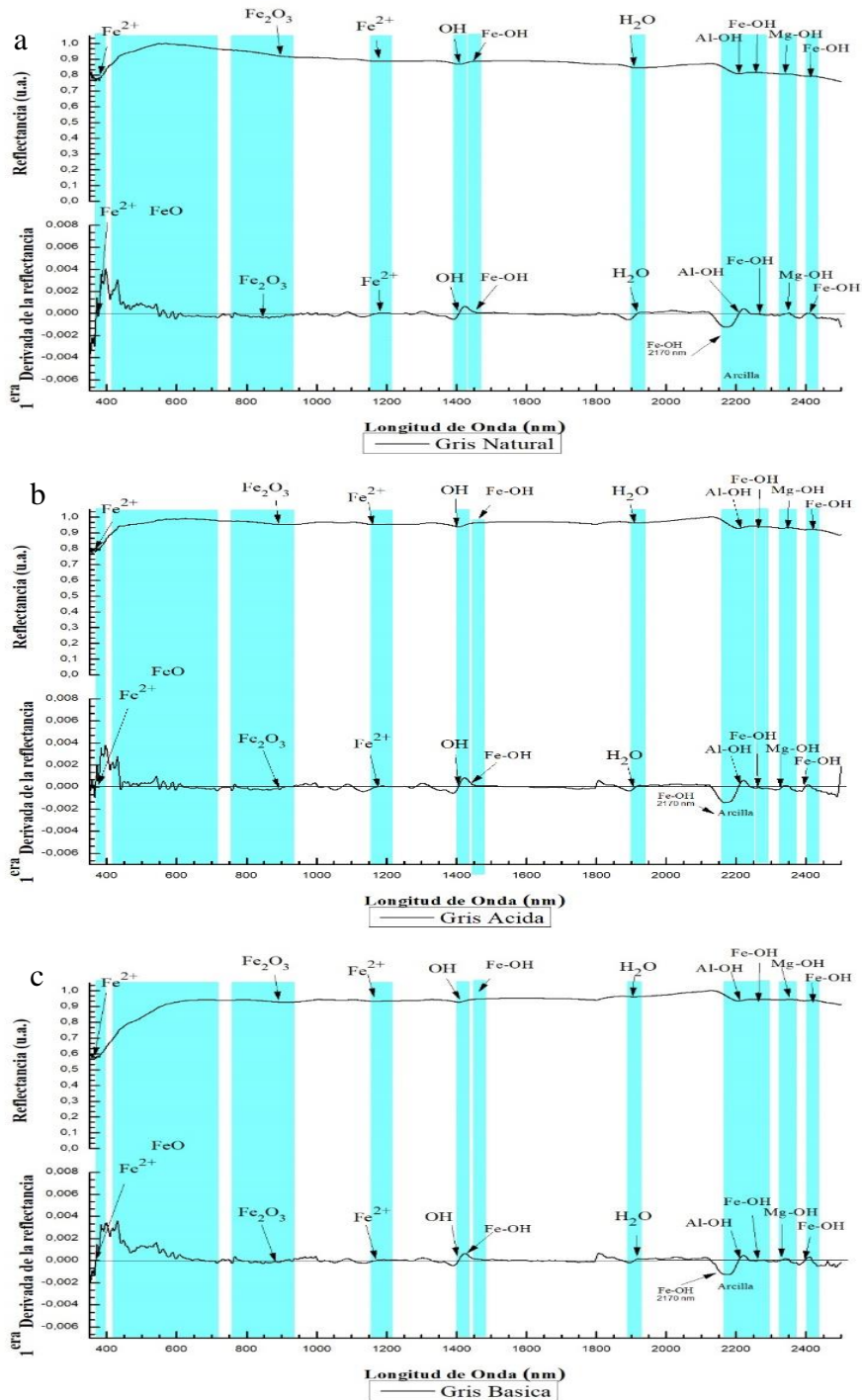


Figura 18: Firmas Espectrales de la Arcilla Gris.
a = Natural, b= Acida, c= Básica
Fuente: Los autores

En la Figura 19 respecto a la arcilla roja, por su color característico el rasgo de absorción del grupo funcional FeO, no varía en ninguno de los tratamientos, teniendo una magnitud

de moderado a intensa, al igual que los demás grupos funcionales relacionados con el Hierro. Para el H₂O se da una disminución en su longitud de onda en las arcillas activadas con HCl y NaOH.

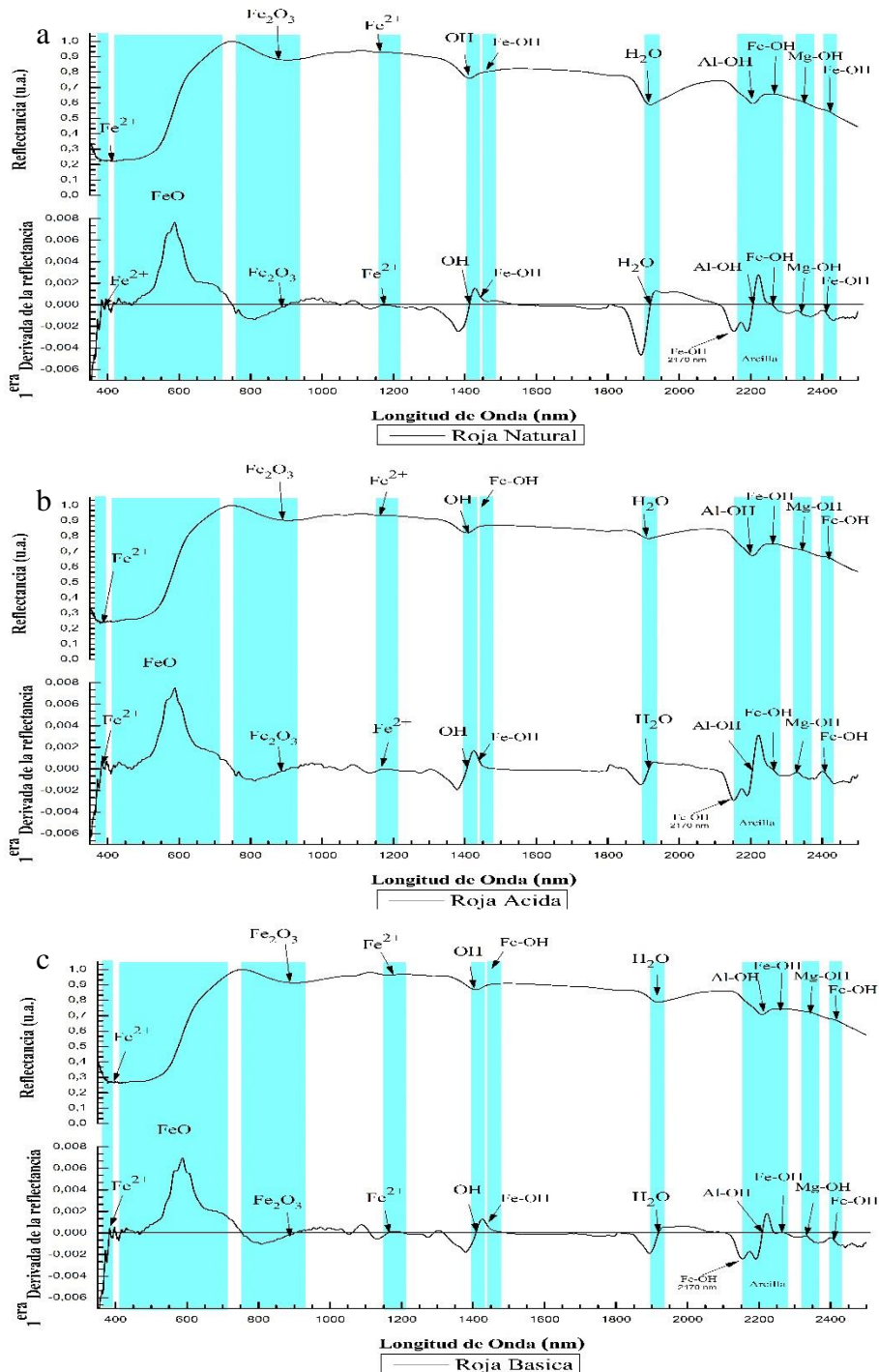


Figura 19: Firmas Espectrales de la Arcilla Roja.

a = Natural, b= Acida, c= Básica

Fuente: Los autores

La Tabla 6 muestra una comparación cualitativa de grupos funcionales más representativos identificados en las arcillas en su estado natural y activado con HCl y

NaOH. Tal es el caso del Óxido de Hierro (FeO), presente en las arcillas café y roja, no existe una modificación en su magnitud, pues en los tres tratamientos, se mantiene de forma intensa (I), por otra parte la arcilla gris tiende a disminuir de leve (L) a muy leve (ML) al activarse con HCl, pero se estabiliza de una forma leve (L) al activar con NaOH, finalmente las arcillas amarilla y blanca mantienen una magnitud moderada (M) en los tres tipos de análisis.

La arcilla blanca al ser activada con HCl muestra una alteración significativa que se enriquece de leve a intensa para el grupo funcional AlOH, esto debido al intercambio catiónico que mantiene la estructura de la arcilla con el ácido.

Tabla 6: Análisis cualitativo de grupos funcionales

Tratamiento	Molécula (Grupo Funcional)	Longitud de onda (λ nm)	Arcillas				
			Amarilla	Blanca	Café	Gris	Roja
Natural	FeO	415 - 712	M	M	I	L	I
	Fe ₂ O ₃	900	ML	L	ML	ML	I
	OH	1400	M	M	L	ML	M
	FeOH	1435	M	ML	L	ML	L
		2170	I	L	M	ML	M
	H ₂ O	1900	I	M	L	ML	M
	AlOH	2200	M	L	L	ML	M
Acida	FeO	415 - 712	M	M	I	ML	I
	Fe ₂ O ₃	900	ML	ML	M	ML	I
	OH	1400	M	I	L	ML	M
	FeOH	1435	M	M	L	L	M
		2170	M	I	M	L	M
	H ₂ O	1900	I	M	ML	ML	L
	AlOH	2200	L	I	L	ML	I
Básica	FeO	415 - 712	M	M	I	L	I
	Fe ₂ O ₃	900	ML	M	ML	ML	I
	OH	1400	L	M	L	ML	M
	FeOH	1435	L	M	L	L	M
		2170	M	M	M	L	M
	H ₂ O	1900	M	M	L	ML	M
	AlOH	2200	L	M	M	ML	M

Leyenda

Muy Leve ML

Leve L

Moderado M

Intenso I

Fuente: Los autores

CONCLUSIONES

- La utilización del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), permitió analizar las arcillas naturales y sus modificaciones, obteniendo su morfología y los cambios producidos debido a la activación con HCl (2N), y con NaOH (2N), las micrografías fueron tomadas a 50 y 200 μm , cuyas partículas presentan una superficie rugosa y amorfa. Después del tratamiento con ácido el tamaño de las partículas disminuye, y aumenta la porosidad del material, en las micrografías de las arcillas se puede identificar que el tamaño promedio de los agregados de 142,02 μm , en comparación con las arcillas activadas con una base, en donde no se puede diferenciar el tamaño debido a una estructura amorfa.
- El análisis elemental (EDS) de las 5 muestras de arcilla están compuestas en su mayoría por oxígeno, aluminio, silicio y hierro, puesto que son elementos constituyentes del material arcillosos. Las proporciones de Si y Al sugieren la presencia de arcillas tipo caolinita (1:1) e illita (2:1).
- Con referencia a los datos del análisis elemental reportado por el EDS y FRX podemos concluir que en la arcilla roja presenta un alto contenido de hierro tanto en las arcillas naturales como en las activadas.
- En las firmas espectrales de las 15 arcillas, se encontró diferentes grupos funcionales, como el FeO y sus variaciones (Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH). En todos los casos estudiados, la intensidad de la señal asociada al grupo funcional FeO fue alta en la arcilla café y roja, mientras que la intensidad de la señal asociada al Fe_2O_3 fue alta solamente en la arcilla roja. Lo que sugiere la presencia de una cantidad importante de óxido de hierro en la arcilla roja y café. La intensidad de la señal asociada al grupo funcional AlOH fue alta en la arcilla roja y blanca activada con ácido. Sugiriendo que estas arcillas tienen cantidades significativas de caolinita.

RECOMENDACIONES

- Durante el proceso de activación de las arcillas, deben ser sometidas al secado a una temperatura de 60°C, el tiempo necesario para que puedan ser trituradas, y el resultante colocar en recipientes aislados, y evitar la absorción de humedad.
- El tratamiento de activación de las arcillas puede ser realizadas con otros derivados de ácidos como: ácido clorhídrico, nítrico, fórmico, fluorhídrico, perclórico y mezclas de ellas, en una concentración de 2N y 10N, con una agitación de 300 a 700 rpm en un periodo de 1 a 3 horas, con la finalidad de evidenciar la variación de su estructura morfológica, elemental y su potencial como posibles absorbentes de contaminantes.
- Para el análisis con el radiómetro, las muestras deben estar en una base fija, sin interferencia de luz exterior, ya que existen factores físicos que pueden crear interferencias en los espectros.

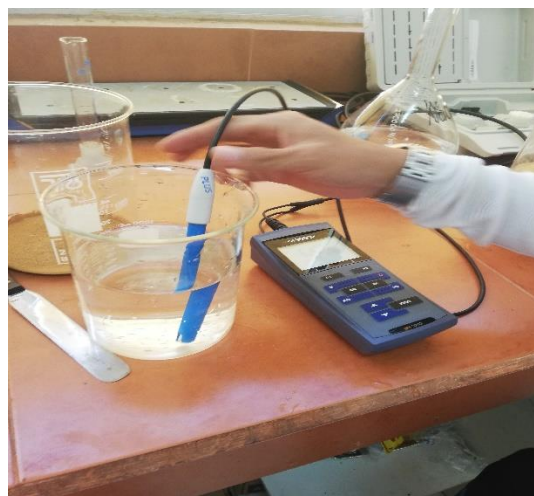
BIBLIOGRAFÍA

- Arquero, A., Martínez, E., & Gonzalo, C. (2003). Reducción de datos hiperespectrales de Radiometría de Campo”. In *Teledetección y Desarrollo regional; X Congreso Nacional de Teledetección, Cáceres (Spain): 439* (Vol. 442, pp. 529-545).
- Barbosa, C., Cajamarca, R., & Anderson, S. (2017). Determinación de la superficie específica en suelos caoliníticos y bentoníticos mediante la aplicación de adsorción de azul de metileno aplicando diferentes gradientes térmicos. *Universidad Nacional de Colombia*.
- Barroyeta, S. (2009). Estudio de arcillas porosas heteroestructuradas y sus aplicaciones como catalizadores ácidos (Doctoral dissertation).
- Camacho, T. (2013). Uso de la reflectancia difusa -NIR en la determinación de características físicas y químicas de un Oxisol. Carimagüa -Meta. *Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá.*, 149. <https://doi.org/10.1109/TVCG.2014.2346898>
- Castro, D., & CORAL, K. (2013). Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales (Doctoral dissertation, Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Química Industrial).
- Clark, R. (1999). Espectroscopia de rocas y minerales, y principios de la espectroscopia. *Manual de teledetección*, 3 (3-58), 2-2.
- Cornejo, J. (2009). Arcillas : Del Barro a La Nanotecnología. *Real Academia Sevillana de Ciencias*, 30.
- Coronel, V., Sisalima, T., & Narcisa, M. (2013). Estudio de factibilidad de un proceso de biorremediación del colorante índigo presente en aguas residuales de la industria textil en la ciudad de Cuenca, a través de hongos ligninolíticos (Bachelor's thesis).
- Dawood, S., & Sen, T. (2014). Revisión sobre la eliminación de colorantes de su solución acuosa en adsorbentes alternativos, rentables y no convencionales. *Revista de ingeniería química y de procesos*, 1 (104), 1-11.
- Fomina, M., & Gadd, G. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*, 160, 3-14.
- Jiménez, J., Guerra, G., Morgan, J., Noyola, A., Theuerl, S., & Klocke, M. (2014). Caracterización microbiológica y molecular de la comunidad anaerobia durante la co-fermentación de residuos agropecuarios con adición de arcillas para la obtención

- de metano. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 45(1).
- Hernandez, E. (2016). Exploración y explotación de materiales no metálicos de la concesión San Ramón , código 200437 titular minero consultor responsable BEK Consultoría y Soluciones Integrales Puyo - Pastaza. Retrieved from <https://maecalidadambiental.files.wordpress.com/2017/10/eia-concesic3b3n-san-ramc3b3n-cc3b3digo-2004371.pdf>
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales. *Ciencia e Investigacion*, 63(3), 43–53.
- Martínez, S. (2017). Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil (*Doctoral dissertation, Facultad de Ingeniería*).
- Páez, C. (2008). Espectrometría de reflectancia (SWIR) aplicada para mapeo de alteración en la zona de Viruela-La Cruz, proyecto La India: Distrito Minero Mulatos, Sahuaripa, Sonora México. *Memoria de Titulo, Universidad de Sonora, Mexico*.
- Pérez, S., Miranda, S., Lin-Ho, S., Álvarez, J., Pérez, J., Corrales, K., & Morales, J. (2016). Membranas de nanofiltración, preparadas vía polimerización en interfase, dopadas con nanopartículas de ZnO: efecto en su desempeño. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(3), 961-975.
- Rosas, N., Guerrero, V., & Cañar, F. (2014, May). Activación química de nanoarcillas y su aplicación en la remoción de metales pesados. In *Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE* (Vol. 9, No. 1, pp. 117-122).
- Sánchez, G., & Robinson, P. (2015). Correlaciones entre espectrometría de reflectancia, geoquímica y mineralogía de sedimentos fluviales de la cuenca del río Elqui, IV Región, Chile.
- Sola, P., & MELENDEZ, I. (2009) Uso de radiometría de campo VNIR para determinar propiedades en suelos mediterráneos de zonas áridas y semiáridas.
- Valladares, M., Cárdenas, C., De la Cruz, P., & Alemán, R. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55-73.

ANEXOS

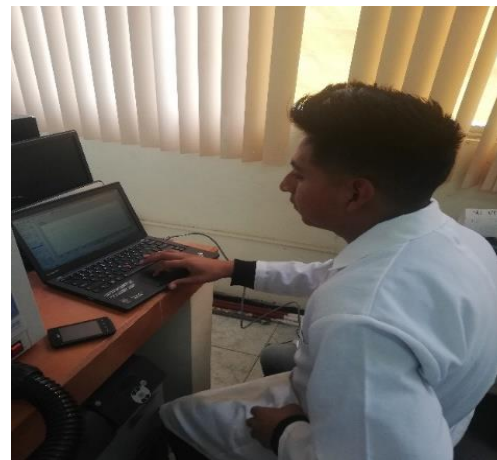
Anexo 10. 1. Activación y secado de las arcillas con NaOH





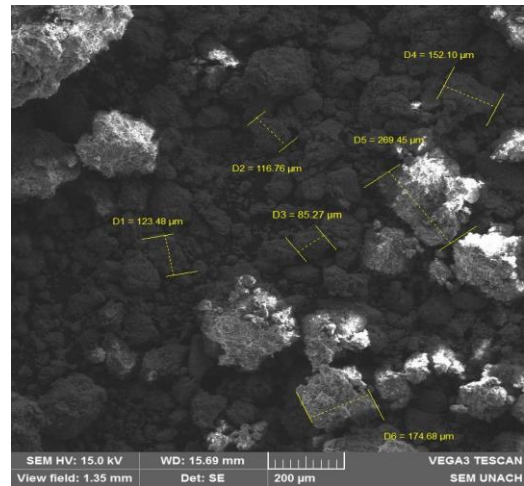
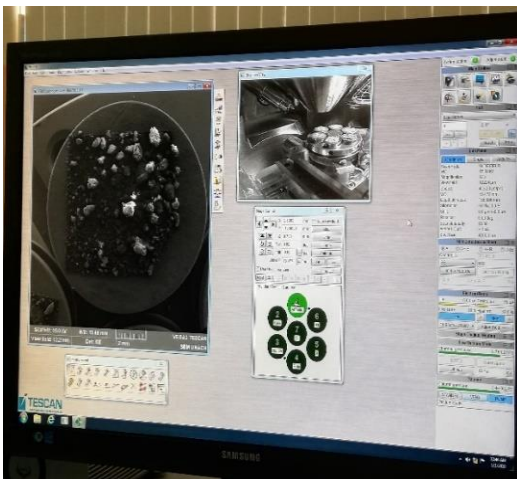
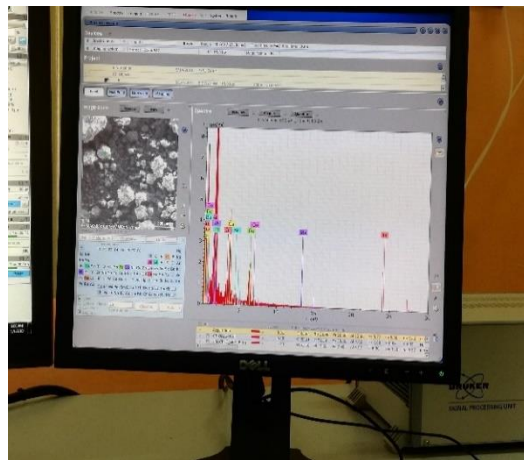
Anexo 10. 2 Toma de ERD, para cada muestra de arcilla y su tratamiento



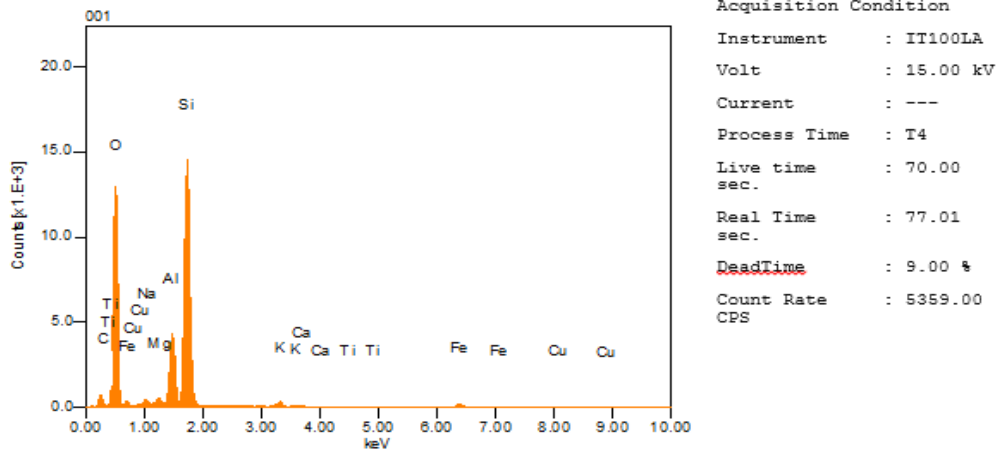


Anexo 10.3 Análisis elemental con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, EDS)

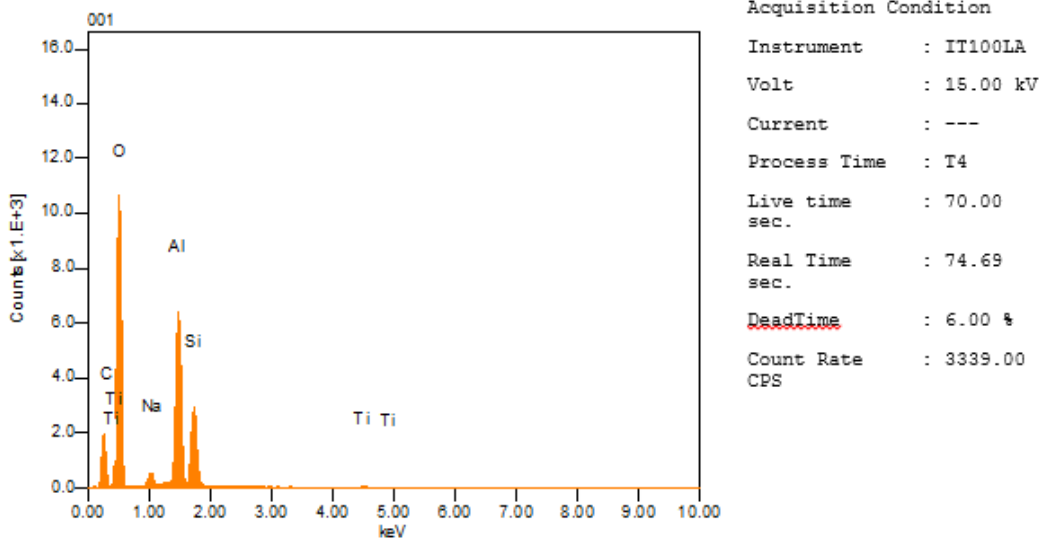




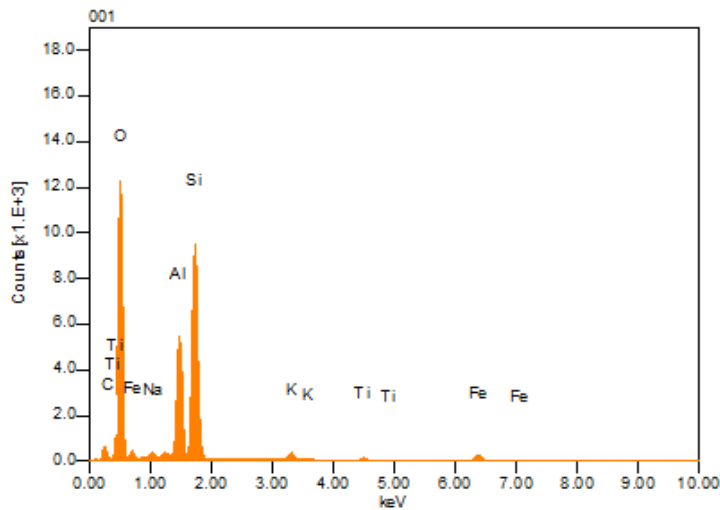
Anexo 10.4 Composición química de las muestras de arcilla natural y activada



Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	15.40	15.58	0.18	3557	0.0279626	K
O	75.95	57.70	0.17	71980	0.6006257	K
Na	1.20	0.64	0.03	2159	0.0075404	K
Mg	1.09	0.54	0.03	2533	0.0067749	K
Al	11.31	5.10	0.06	30529	0.0815498	K
Si	41.92	18.14	0.11	116564	0.3454781	K
K	1.67	0.52	0.03	2847	0.0153703	K

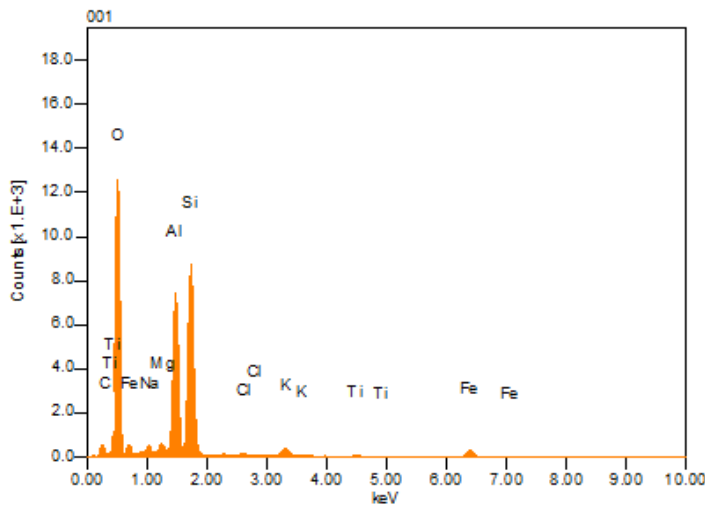


Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	27.38	29.95	0.17	9606	0.0755188	K
O	68.22	56.02	0.17	58458	0.4877934	K
Na	1.84	1.05	0.03	3208	0.0112047	K
Al	17.91	8.72	0.07	47748	0.1275450	K
Si	8.53	3.99	0.05	23721	0.0703044	K
Ti	0.97	0.27	0.03	1027	0.0080711	K
Total	124.85	100.00				



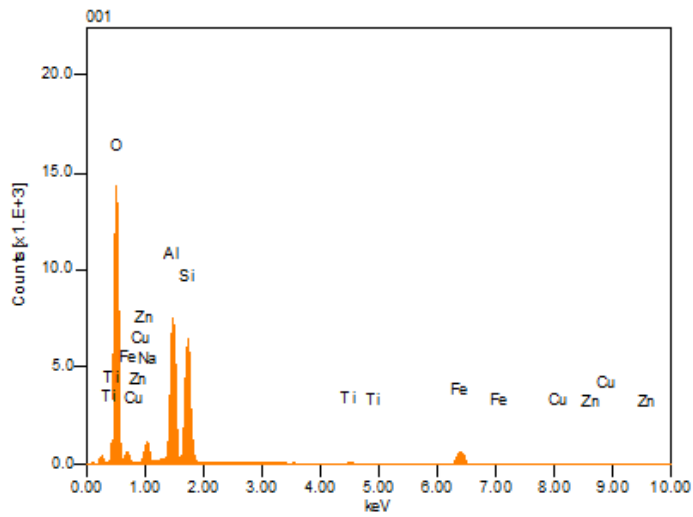
Acquisition Condition
 Instrument : IT100LA
 Volt : 15.00 kV
 Current : ---
 Process Time : T4
 Live time : 70.00 sec.
 Real Time : 76.28 sec.
 DeadTime : 8.00 %
 Count Rate : 4652.00 CPS

Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	12.67	14.75	0.16	3213	0.0252614	K
O	68.78	60.12	0.16	67724	0.5651156	K
Na	0.92	0.56	0.03	1593	0.0055649	K
Al	15.49	8.03	0.07	41427	0.1106585	K
Si	27.50	13.69	0.09	76548	0.2268753	K
K	1.79	0.64	0.03	3073	0.0165882	K
Ti	1.29	0.38	0.03	1362	0.0107052	K



Acquisition Condition
 Instrument : IT100LA
 Volt : 15.00 kV
 Current : ---
 Process Time : T4
 Live time : 70.00 sec.
 Real Time : 76.64 sec.
 DeadTime : 9.00 %
 Count Rate : 5239.00 CPS

Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	10.91	12.45	0.16	2680	0.0210676	K
O	68.95	59.07	0.16	69447	0.5794874	K
Na	1.45	0.86	0.04	2549	0.0089015	K
Mg	1.51	0.85	0.03	3491	0.0093376	K
Al	20.72	10.53	0.08	55473	0.1481795	K
Si	25.55	12.47	0.09	70502	0.2089550	K
Cl	0.47	0.18	0.02	987	0.0040797	K



Acquisition Condition

Instrument : IT100LA
 Volt : 15.00 kV
 Current : ---
 Process Time : T4
 Live time : 70.00 sec.
 Real Time : 76.38 sec.
 DeadTime : 9.00 %
 Count Rate : 4927.00 CPS

Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	59.45	63.87	0.13	77866	0.6497424	K
Na	4.13	3.09	0.07	6964	0.0243228	K
Al	22.74	14.49	0.08	56826	0.1517924	K
Si	19.24	11.77	0.08	51063	0.1513432	K
Ti	0.60	0.22	0.03	651	0.0051179	K
Fe	18.63	5.73	0.11	9893	0.1566186	K
Cu	1.52	0.41	0.11	362	0.0120343	K