Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Físicas
Unidad de Posgrado

Evaluación del efecto térmico en arcillas por difracción de rayos X: análisis cuantitativo de fases por el método de Rietveld

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Mauro QUIROGA AGURTO

ASESOR

Dra. Elvira Leticia ZEBALLOS VELÁSQUEZ

Lima, Perú

2021



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Quiroga, M. (2021). *Evaluación del efecto térmico en arcillas por difracción de rayos X: análisis cuantitativo de fases por el método de Rietveld*. [Tesis de maestría, de doctorado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Mauro Quiroga Agurto
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	10235960
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-5957-1639
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Elvira Leticia Zeballos Velasquez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	6300389
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-5957-1639
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Dr. Raúl Félix Carita Montero
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	8385676
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Dr. Felipe Reyes Navarro
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	7630687
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Mg. Emilio Medrano Atencio
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	10357735
Miembro del jurado 3	
Nombres y apellidos	Dr. Óscar Gabriel Prieto Burmester
Tipo de documento	DNI

Número de documento de identidad	41183323
Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1.6 Cristalografía y Sistemas Cristalinos Bidimensionales
Grupo de investigación	Cristalografía, edafología, arqueometría y nuevos materiales
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento.
Ubicación geográfica de la investigación	Obligatorio. Indique el lugar o lugares y sus coordenadas en grados decimales GD donde ha sido realizada la investigación. Ejemplo: Edificio: Laboratorio de Cristalografía. Instituto de Investigación Facultad de Ciencias Físicas - UNMSM País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Cercado de Lima Latitud: -12.05905 Longitud: -77.08130
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2015 - 2020
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN LA MODALIDAD VIRTUAL PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

Siendo las 18:15 horas del 20 de setiembre de 2021, en la Sala de Sesión Virtual de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, se reunieron los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Raúl Félix Carita Montero	(Presidente)
Dr. Felipe Reyes Navarro	(Miembro)
Mg. Emilio Medrano Atencio	(Miembro)
Dr. Óscar Gabriel Prieto Burmester	(Miembro externo)
Dra. Elvira Zeballos Velásquez	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública de la tesis para optar el Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller Mauro Quiroga Agurto con código de matrícula N°05137003.

Después de darse lectura al expediente de Grado, en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la tesis titulada:

“Evaluación del efecto térmico en arcillas por difracción de rayos X: análisis cuantitativo de fases por el método de Rietveld”

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado Examinador, el presidente y los miembros del Jurado Examinador pasaron a otra sala virtual para la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación, el Dr. Raúl Félix Carita Montero invitó a los miembros del Jurado Examinador a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al resultado de la deliberación. Obteniendo como resultado la calificación de:

17	**DIECISIETE**	**MUY BUENO**
(NÚMERO)	(LETRAS)	(ESCALA)

A continuación, el Presidente del Jurado Examinador entrega el Acta de Sustentación de Tesis a la Unidad de Posgrado, para continuar el trámite correspondiente para obtener el Grado Académico de Magister Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller Mauro Quiroga Agurto.

Siendo las 20:15 horas, se levantó la sesión.

Los miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en la Ciudad de Lima, a los 20 días del mes de setiembre de 2021.

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

Acta de Sustentación de Tesis del Bachiller Mauro Quiroga Agurto.

Dr. Raúl Félix Carita Montero
Presidente

Dr. Felipe Reyes Navarro
Miembro

Mg. Emilio Medrano Atencio
Miembro

Dr. Óscar Gabriel Prieto Burmester
Miembro externo

Dra. Elvira Zeballos Velásquez
Asesor

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:
Unirse a la reunión Zoom:
https://us06web.zoom.us/j/84419240392?pwd=UHhGRG9tNm1RSHRxNmV6bHA3NDU0dz09
ID de reunión: 844 1924 0392
Código de acceso: 765680
Grabación archivada en:
https://drive.google.com/file/d/1yk-uPAhD_mAD4SMBCmSN7_QbzZUQXUID/view?usp=sharing

CALIFICACIÓN OBTENIDA: 17 (DIECISIETE) MUY BUENO

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradezco a Dios por permitir la culminación del presente trabajo de investigación, el cual sin lugar a duda me permitirá continuar con el éxito profesional.

Agradezco a la Dra. Elvira L. Zeballos Velásquez por su invaluable apoyo al desarrollo del presente trabajo, a sus valiosos conocimientos y experiencia que me fueron transmitidos durante la dirección del presente trabajo y un especial agradecimiento a la tolerancia demostrada durante el desarrollo de la investigación.

Al Vicerrectorado de Investigación y Posgrado de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y a la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas por todo el apoyo y facilidades brindadas para que este trabajo se lleve a cabo.

A mis colegas Patricia Melero y Mery Miñano por sus inapreciables recomendaciones, opiniones, críticas constructivas así como experiencias en la materia, lo que desencadenó en el enriquecimiento de esta tesis.

DEDICATORIA

A mis hijos,

Antonella Zendaya

Mauro Sebastian

A mis hijos, los cuales son la fuente de motivación para seguir adelante en mi formación profesional, a ellos dedico todas las bendiciones que de parte de Dios vendrán a nuestras vidas como recompensa de tanta dedicación y esfuerzo.

A mi esposa y padres por haberme apoyado en cada uno de mis pasos y enseñarme buenos valores, por la motivación constante que permitieron que hoy en día sea la persona que soy y por su amor incondicional.

Tabla de contenido

Resumen **1**

Introducción **3**

Capítulo 1 ..... **5**

Estructura de arcillas **5**

1.1 Generalidades ***6***

1.2 Estructura de las arcillas ***7***

1.3 Clasificación de las arcillas ***8***

1.3.1 *Estructura T:O* 9

1.3.2 Estructura T:O:T 9

1.3.3 Estructura T:O:T:O 10

1.3.4 Arcillas expansivas 12

1.3.5 Arcillas no expansivas 14

1.4 Carga laminar ***15***

Capítulo 2 ..... **17**

2.1 Generación de rayos X ***18***

2.2 Efectos de los rayos X cuando inciden sobre la materia ***20***

2.3 Difracción de rayos X *21*

2.4 Factores que influyen en la intensidad de la reflexión *22*

Capítulo 3 ..... **27**

3.1 Identificación de fases cristalinas *28*

3.2 Método de Rietveld *29*

Capítulo 4 ..... **36**

4.1 Tratamiento térmico. Proceso de cocción. *37*

4.2 Medidas de difracción de rayos X. *38*

4.3 Identificación de fases *43*

4.4 Proceso de refinamiento de la estructura por el método de Rietveld *47*

Capítulo 5 ..... **62**

Anexo I **64**

Anexo II **69**

Bibliografía **73**

Índice de figuras

Figura 1.1. Celda primitiva. 7

Figura 1.2. Estructura atómica básica de minerales de arcilla (Whitlow 1994)..... 8

Figura 1.3. Capas de minerales arcillosos. 10

Figura 1.4. Estructura macroscópica de algunos minerales arcillosos. 11

Figura 1.5. Estructura característica de las esmectitas. La montmorillonita. 14

Figura 1.6. Estructura de la caolinita. 15

Figura 2.1. Tubo de rayos X..... 18

Figura 2.2. (a) Espectro continuo y (b) característico de rayos X, para un blanco de molibdeno..... 20

Figura 2.3. Difracción de los de rayos X a cierto ángulo θ. 22

Figura 3.1. Funciones de forma de picos (a) Gauss, (b) Lorentz, (c) Pseudo-Voigt y (c) Pearson-VII. . 35

Figura 4.1. Proceso del tratamiento térmico …….38

Figura 4.2. Difractómetro de rayos X……..39

Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de muestras antes y después del tratamiento térmico a temperaturas desde 150°C a 300°C……..……..40

Figura 4.4. Difractogramas de rayos X de muestras después del tratamiento térmico a temperaturas desde 350°C a 550°C 41

Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de muestras después del tratamiento térmico a temperaturas desde 600°C a 800°C 42

Figura 4.6. Fases identificadas en la muestra sin tratamiento témico (M-ST) a partir del análisis del difractograma de rayos X. 43

Figura 4.7. Disminución de la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca con el aumento de la

temperatura..... 45
Figura 4.8. Desaparición del pico característico de la caolinita debido al colapso de su estructura. 46
Figura 4.9. Ingreso de datos instrumentales. 47
Figura 4.10. Refinamiento del background. 48
Figura 4.11. Corrección del “Zero error”. 48
Figura 4.12. Ingreso del paso de la medida experimental. 49
Figura 4.13. Refinamiento de los parámetros de la función de forma de pico (U, V, W, Z, X, Y) 49
Figura 4.14. Refinamiento de parámetros de la celda unitaria. 50
Figura 4.15. Posiciones atómicas. 50
Figura 4.16. Refinamiento Rietveld. Muestra sin tratamiento térmico (M-ST). 51
Figura 4.17. Refinamiento Rietveld correspondiente a las muestras antes y después del tamiento térmico a temperaturas desde 150°C hasta 250°C..... 52
Figura 4.18. Refinamiento Rietveld correspondiente a las muestras con tratamiento térmico a temperaturas desde 300°C hasta 450°C. 53
Figura 4.19. Refinamiento Rietveld correspondiente a las muestras con tratamiento térmico a temperaturas desde 500°C hasta 650°C. 54
Figura 4.20. Refinamiento Rietveld correspondiente a las muestras con tratamiento térmico a temperaturas desde 700°C hasta 800°C. 55
Figura 4.21. Distancia interlaminar de la estructura de la montmorillonita en función de la temperatura. 58
Figura 4.22. Distancia interlaminar de la estructura de la caolinita en función de la temperatura 60

Índice de tablas

Tabla 1.1. Clasificación de los minerales arcillosos más comunes. 9

Tabla 2.1. Factores que afectan la intensidad según niveles de interacción…….22

Tabla 3.1. Criterios de ajuste..... 31

Tabla 4.1. Fases identificadas en la muestra M-ST..... 43

Tabla 4.2. Porcentajes en peso de las fases identificadas en cada muestra, obtenidos por refinamiento Rietveld. 56

Tabla 4.3. Valores de d001 (en Å) de la montmorillonita-Ca en muestras tratadas hasta 800ºC, determinados por refinamiento. 57

Tabla 4.4. Valores de d001 (en Å) de la Caolinita en muestras tratadas hasta 800ºC, determinados por refinamiento. 59

Tabla 4.5. Índices R de refinamiento. 61

Resumen

Las propiedades físicas de los minerales arcillosos se ven influenciadas directamente por sus factores estructurales, por ello es importante entender los efectos del tratamiento térmico en la estructura del material durante el proceso cerámico. Para el presente trabajo se han analizado muestras traídas de las canteras de cerro de Pasco con el propósito de evaluar sus características y los diversos cambios que puedan sufrir las estructuras como consecuencia de los cambios de temperatura durante el proceso de cocción, particularmente en la región interlaminar.

Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico en el rango de temperaturas entre 150ºC y 800ºC, con intervalos de 50ºC. Para evaluar los cambios estructurales en las muestras producidos por la temperatura se hicieron medidas de Difracción de rayos X antes de cada tratamiento térmico y posterior a este. Gracias al análisis cualitativo hecho a las medidas experimentales tomada a cada muestra se logró identificar su composición mineralógica, encontrándose las siguientes fases: montmorillonita-Ca, caolinita, illita y cuarzo.

El análisis cuantitativo mediante la aplicación del método de Rietveld permitió detectar cambios estructurales en las muestras, particularmente en el caso de la arcilla expansiva montmorillonita-Ca, la cual presentó un cambio en su distancia interlaminar d_{001}, de 14,66893 Å (temperatura ambiente) a 10,00158 Å (250°C), debido a la eliminación del agua contenida principalmente en la región interlaminar. Pudo observarse también la disminución del porcentaje en peso de la caolinita hasta el colapso de su estructura entre 450°C y 500°C. Mayor estabilidad térmica presentó la illita, con ligeras variaciones porcentuales durante el tratamiento térmico, sin comprometer su estructura. La fase de cuarzo no presentó cambios estructurales durante el tratamiento térmico, pero sí ligeros aumentos porcentuales con el aumento de la temperatura, lo que podría deberse a una mayor cristalización de esta fase con el calentamiento.

Abstract

The physical properties of clay minerals are directly influenced by their structural factors, therefore it is important to understand the effects of heat treatment on the structure of the material during the ceramic process. For the present work, samples brought from the Cerro de Pasco quarries have been analyzed in order to evaluate their characteristics and the various changes that the structures may undergo as a consequence of temperature changes during the firing process, particularly in the interlaminar region.

The samples were subjected to heat treatment in the temperature range between 150ºC and 800ºC, with intervals of 50ºC. To evaluate the structural changes in the samples produced by temperature, X-ray diffraction measurements were made before and after each thermal treatment. Thanks to the qualitative analysis made to the experimental measurements taken on each sample, it was possible to identify its mineralogical composition, finding the following phases: montmorillonite-Ca, kaolinite, illite and quartz.

The quantitative analysis by means of the application of the Rietveld method allowed to detect structural changes in the samples, particularly in the case of the expansive clay montmorillonite-Ca, which presented a change in its interlaminar distance d_{001}, of 14.66893 Å (room temperature) at 10.00158 Å (250 °C), due to the elimination of the water contained mainly in the interlaminar region. It was also possible to observe the decrease in the percentage by weight of the kaolinite until the collapse of its structure between 450 °C and 500 °C. The illite presented greater thermal stability, with slight percentage variations during heat treatment, without compromising its structure. The quartz phase did not show structural changes during heat treatment, but it did show slight percentage increases with increasing temperature, which could be due to a greater crystallization of this phase with heating.

Introducción

Las arcillas engloban un grupo de minerales con diferentes características y múltiples aplicaciones tecnológicas. Son utilizadas tanto en la elaboración de cerámica tradicional como en nuevos materiales útiles en la actualidad.

Son materiales complejos constituidos por alumino-silicatos hidratados, comúnmente acompañados de otros minerales tales como hierro, calcio, magnesio y titanio. Estructuralmente están constituidos por láminas de tetraedros SiO_4 y octaedros ALO_6. La combinación de estas láminas forma diferentes tipos de estructuras arcillosas que a su vez dan origen a paquetes, que al combinarse generan las placas de mineral arcilloso [35].

Las propiedades físico – químicas de las arcillas dependen de su estructura y tamaño de grano inferior a 2 μm. Su gran plasticidad es consecuencia del efecto lubricante que ocurre cuando el agua envuelve las partículas laminares facilitando el deslizamiento de unas sobre otras al ser sometidas a algún esfuerzo [36].

Los procesos de calentamiento producen en los minerales de arcilla una serie de transformaciones de carácter estrictamente evolutivo, que comienzan con la perdida de agua existente en la estructura (deshidratación), pasando por procesos intermedios como deshidroxilización, colapso de la estructura cristalina y formación de nuevas fases cristalinas, terminando en la aparición de una fase vítrea [34]. Al respecto, los artesanos que utilizan estos materiales para la preparación de sus productos (por ejemplo, vasijas de cerámica) reportan dificultades en el proceso de cocción, pues el calentamiento no controlado puede producir deformaciones o fracturas en dichos productos. Esta ha sido una de las motivaciones para la realización del presente estudio.

Debido a la influencia de la estructura de las arcillas en sus propiedades físicas, como ha sido reportado en trabajos anteriores [1-3], es importante determinar los cambios estructurales producidos por la temperatura durante el proceso de cocción de estos materiales. En tal sentido, el objetivo del presente trabajo es analizar el efecto térmico que tiene lugar en arcillas sometidas a diferentes temperaturas, a fin de establecer cualitativa y cuantitativamente los cambios estructurales producidos.

Las muestras de arcillas analizadas fueron sometidas a temperaturas de 150°C a 800°C. La evolución de la estructura de las fases en cada muestra, por efecto de la cocción, fue seguida por medidas de difracción de rayos-X (DRX) posterior a cada tratamiento térmico. El análisis cualitativo y cuantitativo de las medidas de difracción de rayos-X fue realizado por refinamiento de la estructura mediante el método de Rietveld [4], utilizando el programa TOPAS [5, 6], particularmente útil para el análisis de estructuras desordenadas como en este caso.

Este trabajo se ha dividido en cinco capítulos, cuyo contenido se detalla a continuación:

En el Capítulo 1 se presenta una introducción general a los diversos aspectos teóricos que contextualizan el trabajo, relativos a la estructura cristalina y, en particular, a la estructura de arcillas.

En el Capítulo 2 se realiza una descripción de los fundamentos teóricos de la técnica de difracción de rayos X.

En el capítulo 3 detallamos los métodos usados para el análisis de los perfiles de difracción obtenidos para cada muestra, estos métodos analíticos son el método de Hanawalt y el método de Rietveld.

El procedimiento experimental, así como la metodología utilizada se describe en el capítulo 4. En este capítulo se presentan también los resultados cualitativos, cuantitativos, así como la discusión de estos.

Las conclusiones y perspectivas del trabajo son presentadas en el capítulo final 5.

Capítulo 1

Estructura de arcillas

1.1 Generalidades

"La arcilla es un material arcilloso que se puede definir, en general, como cualquier material natural, terroso, arcilloso constituido por partículas finas" [13]. Debido a su abundancia en la naturaleza, la variedad de sus propiedades depende de su composición y estructura. Según su tamaño podemos referirnos a ellas como substancias formadas por pequeñas partículas no mayores a 2μm. La arcilla se utiliza también para referirse a productos que se obtienen luego de tratamientos de sedimentación o alterados hidrotérmicamente. [7,8]

Los minerales de arcillas se constituyen de silicatos de aluminio hidratados y en ocasiones metales hidratados como silicatos de magnesio y hierro. Se trata de estructuras cristalinas regulares donde los átomos forman laminas, teniendo en cuenta que la energía potencial del ordenamiento cristalino deberá corresponder al mínimo de energía potencial.

"Este ordenamiento dependerá de la naturaleza de los enlaces que unen a los átomos, iones o moléculas, de la densidad y el tamaño relativo de éstos, de las condiciones de cristalización, de la existencia o no de interacciones magnéticas y de la presencia de átomos extraños que químicamente intervienen en el compuesto" [39].

Por ejemplo, la Figura 1.1 muestra un paralelepípedo como la estructura básica que usamos como referente y el que queda completamente definido por sus tres aristas (*a, b, c*) y 3 ángulos (α, β, γ) que definen sus direcciones y convergen en el vértice O. Si combinamos estos seis valores y considerando las reglas de simetría traslacional obtenemos siete paralelepípedos conocidos como sistemas cristalinos. La celda unitaria es tal que debe reproducir toda la red por yuxtaposiciones paralelas. En la celda unitaria todos los puntos forman un poliedro regular con una forma que constantemente corresponde a uno de los poliedros de los 7 sistemas cristalinos [39].

La celda primitiva se define como aquella celda unitaria que tiene el volumen más pequeño V_p y está asociada a un solo punto reticular.

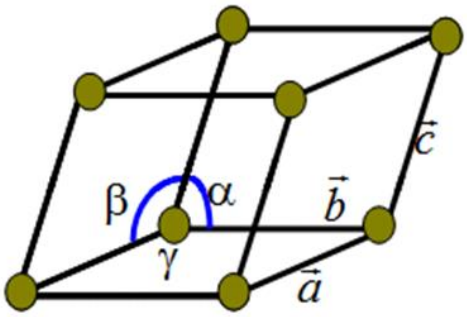


Figura 1. 1. Celda primitiva.

Es importante tener presente esto ya que en cristalografía cada fase de un material corresponde a una estructura cristalina distinta y si esta cambia corresponde a una transición de fase. En cristalografía se denomina *racionales* a puntos reticulares que determinan las características de las estructuras cristalinas y al plano definido por tales puntos se le conoce como plano racional. "En 1839 W. H. Miller en su obra *A Treatise on Crystallography*" [39] planteo la notación actual conocida con el nombre de *Índices de Miller (hkl),* los cuales se basan en la orientación de los planos determinados por la celda unitaria según las direcciones cristalográficas en la red de Bravais que le corresponde.

1.2 Estructura de las arcillas

Las arcillas están constituidas por *capas* tetraédricas (*T*) y octaédricas (*O*) que provienen de compartir oxígenos o hidroxilos apicales; estas capas constituyen una *lámina*. La Figura 1.2 muestra las dos unidades estructurales básicas de los minerales de arcilla: una tetraédrica la cual está compuesta por un ión de silicio con cuatro átomos de oxígeno a su alrededor (Figura 1.2a) y la unidad octaédrica constituida por un ión de aluminio o magnesio en el centro rodeado por seis iones de oxidrilo (o hidróxilo) (Figura 1.2b). En los dos casos los metales con valencia positiva se ubican en el interior de la estructura y los iones no metálicos con valencia negativa se ubican el exterior de la estructura atómica. Desde el punto de vista geométrico esto es posible debido a que las distancias entre los oxígenos (O) que hay tanto en las capas tetraédricas (*O*) como las octaédricas (*T*) están a distancias iguales entre ellas, aproximadamente 2.7 Å. [7]

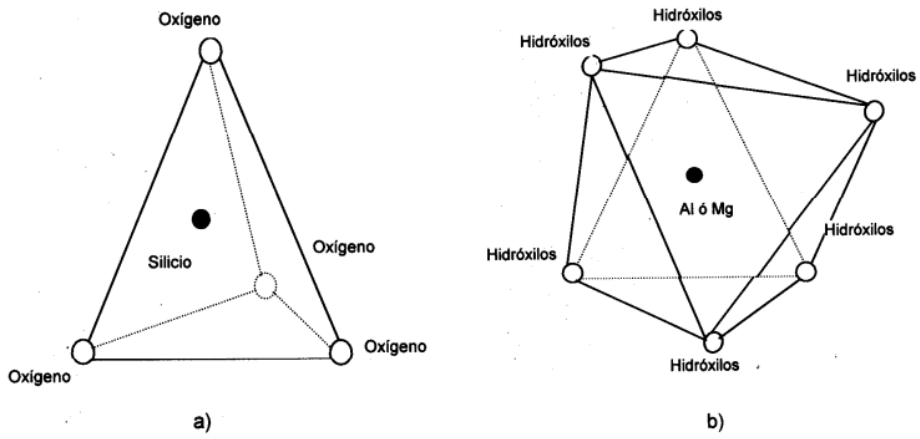


Figura 1. 2. Estructura atómica básica de minerales de arcilla (Whitlow 1994)

Los tetraedros que conforman las capas tetraédricas están constituidos por un átomo de silicio (Si) en el centro y tres átomos de oxígeno (O) en los vértices, además estos oxígenos forman parte de los otros tetraedros adyacentes de tal forma que mantienen una base común entre ellos. La distancia de enlace es de 1.62 Å para los átomos Si − O y de 2.64 Å para los átomos de O – O.

La capa octaédrica (*O*) está formada por unidades de octaedros, de tal forma que los átomos de aluminio (Al) o magnesio (Mg) se mantienen rodeados de seis unidades de hidroxilos, formándose una capa octaédrica. El espacio de enlace O – O es de 2.67 Å y entre OH − OH 2.94 Å.

1.3 Clasificación de las arcillas

Las arcillas las podemos clasificar en base a su estructura en familias o grupos. La Tabla 1.1 muestra a los minerales arcillosos clasificados según su tipo y estructura y seguidamente damos una descripción concreta de ellos [10].

Tabla 1.1 Minerales arcillosos según su tipo y estructura.

TIPO		DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
T:O	1:1	KANDITAS	Caolinita Nacrita Dickita Haloisita	SERPENTINAS	Antigorita Crisolito Lizardita Berthierita
		MICAS	Illita Moscovita Paragonita Pirofilita	MICAS	Flogopita Biotita Lepidolita Talco
T:O:T	2:1	ESMECTITAS (Expandibles)	Montmorillonita Beidelita Nontronita Vermiculita	ESMECTITAS	Saponita Hectorita Sauconita
		ATAPULGITAS (Fibroso)	Paligorskita	ATAPULGITAS	Sepiolita
T:O:T:O 2:1:1		CLORITAS	Sudoitas	CLORITAS	Clinocloros Procloritas

Fuente: Tomada y modificada de García R. E. & Suárez B. M. (2002).

1.3.1 *Estructura T:O*

Se presenta de la unión de una capa tetraédrica con una octaédrica mediante átomos de oxígeno. La figura 1.3 (a) muestra el sistema que constituye esta estructura que también es conocida como 1:1. En esta clasificación podemos distinguir la familia de la Kandrita o Caolinita que son dioctaédricos y la familia de Serpentinas que son Trioctaédricos. [10]

1.3.2 Estructura T:O:T

La figura 1.3 (b) muestra este tipo de estructura, la que resulta de la unión de 2 capas tetraédricas con una capa octaédrica. Esta estructura es también conocida como 2:1. Reúne las familias de las esmectitas que son minerales expandibles y las atapulgitas que son minerales fibrosos. [10]

1.3.3 Estructura T:O:T:O

Este tipo de estructura también se le denomina 2:1:1 y son minerales arcillosos con láminas que se componen de dos capas tetraédricas y dos capas octahédricas. Sus laminas poseen carga eléctrica debido a las sustituciones entre cationes de cargas diferentes y de dimensiones parecidas. Los grupos hidróxilos y los cationes que se alojan en la región interlaminar y cuya separación es del orden de 14 Å, contribuyen a que la carga sea neutralizada. Estos cationes pueden ser potasio, sodio, magnesio o calcio. [10]

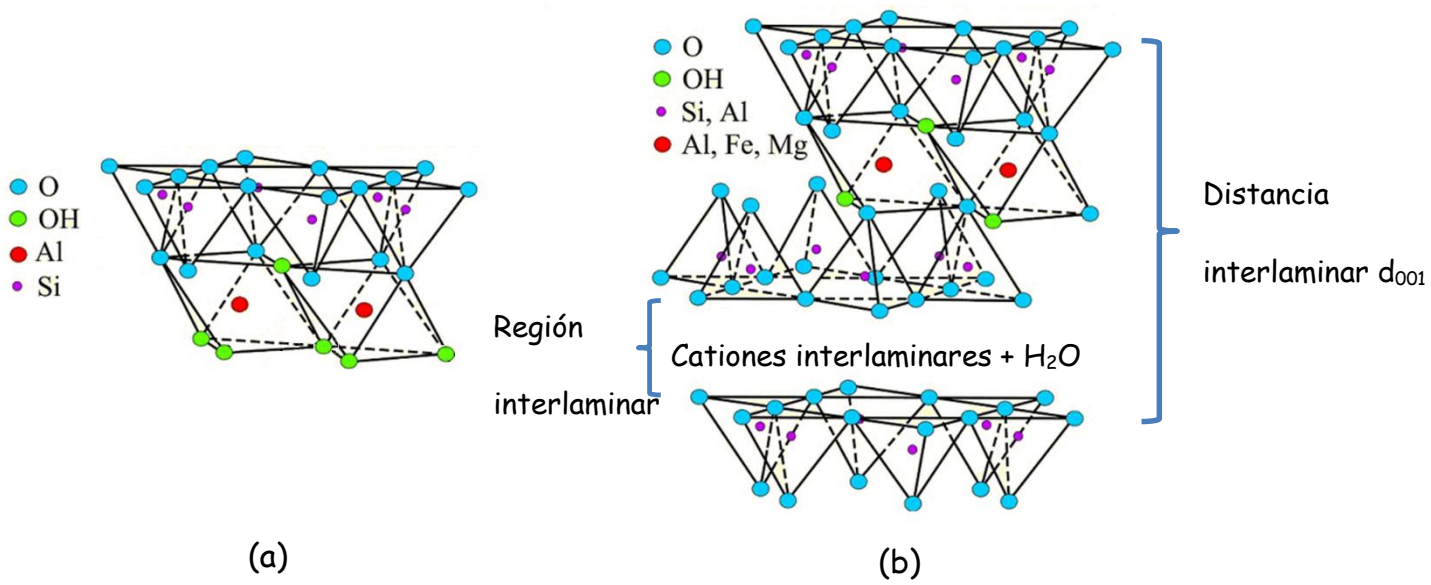


Figura 1. 3. Capas de minerales arcillosos (*Grim 1962*).

Cómo se mencionó en 1.2 , los minerales arcillosos tienen Si^{4+} en el centro de las unidades tetraédricas y Al^{3+} en las unidades octaédricas, estos frecuentemente realizan un tipo de fenómeno llamado sustitución isomórfica, la cual consiste en intercambiar cationes semejantes en carga y tamaño de una de las dos capas, sin que esto afecte demasiado la estructura cristalina, siendo lógico pensar que los iones que se sustituyen deben tener un radio del mismo orden, de tal forma que se adecúe a la estructura. [12]

"*En este sentido, la sustitución de un Si^{4+} en la capa tetraédrica se produce generalmente por un Al^{3+} y la sustitución de un Al^{3+} en la capa octaédrica se puede realizar por un catión Fe^{2+}, Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} o´ Cu^{2+} "* [12].

La forma como están organizadas los cationes en la capa octaédrica permite distinguir entre dos tipos de arcillas. En primer lugar, si consideramos cationes vecinos en una capa octaédrica que ocupan dos de cada tres lugares de la capa octaédrica esto constituye una estructura dioctaédrica. Por ejemplo, sí en una capa tetraédrica hay solamente ocupación de cationes Si^{4+}, en la capa octaédrica deberá haber cationes trivalentes los que solamente necesitan ocupar dos de las tres posiciones disponibles para compensar la carga negativa de los seis iones hidroxilos OH^- vecinos al catión. Figura 1.3.

En segundo lugar, cuando la capa está ocupada completamente por cationes consecutivos tenemos una arcilla trioctaédrica. Si solo hubiera cationes divalentes en la capa del ejemplo anterior, esto hará que necesariamente se ocupen todas las posiciones, es decir tres de las tres posiciones en la capa octaédrica, de tal forma que se compense la carga negativa de los seis iones hidroxilos vecinos. La estructura macroscópica de los minerales arcillosos se debe a que estos forman capas adyacentes separadas por un espacio llamado intercapa como se ve en la figura 1.4. Es importante mencionarlo debido a que en esta región se producen procesos de absorción o eliminación de agua en el caso de arcillas expansivas cómo se verá posteriormente. [12]

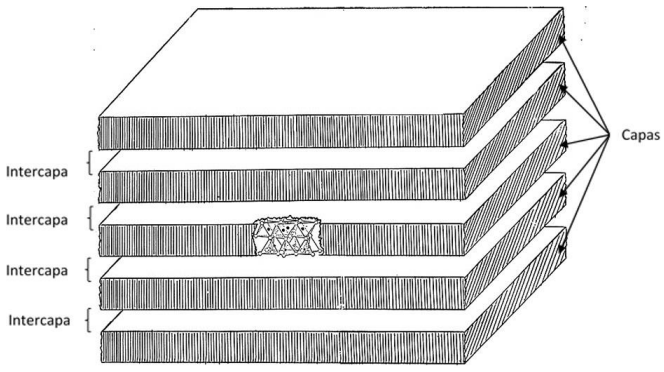


Figura 1. 4. Estructura macroscópica de algunos minerales arcillosos.

El concepto de celda unitaria es ligeramente diferente en los filosilicatos, en estos minerales la combinación de una hoja octaédrica de alúmina o magnesia con oxígenos de hidroxilos, una o dos hojas tetraédricas de silicio con oxigeno más la región interlaminar, asociada al parámetro d_{001} (distancia interlaminar) constituye la celda unitaria. La figura 1.3 (b) muestra la celda unitaria de arcillas tipo T: O: T (2:1). El tamaño de la celda unitaria depende de las especies [2].

"*Una fórmula estructural para los minerales arcillosos se puede expresar según la ecuación 2.1*

$$[(Si_nAl_m)(Al_0Fe_pMg_q)O_r(OH)_s]M_t^+ \qquad (2.1)$$

donde los elementos que se encuentran dentro del primer paréntesis son los que forman parte de la capa tetraédrica del mineral, los que se encuentran dentro del segundo paréntesis son los que constituyen la capa octaédrica, los oxígenos y oxhidrilos forman parte de ambas capas, el metal M ubicado fuera de los corchetes representa los cationes de intercambio como Ca^{2+} *,* Na^+ *y* K^+ *presentes en la intercapa del material y finalmente los subíndices n y t son las relaciones estequiométricas".* [12]

El mineral arcilloso es una estructura periódica que queda constituida por la repetición de celdas unitarias, las que están representadas por la ecuación 2.1. Como es conocido, las propiedades y características de los materiales están definidas por la composición de su estructura, entonces el valor de la carga constante producida por las sustituciones isomórficas tendrá un comportamiento importante en las arcillas. [11,12]

1.3.4 Arcillas expansivas

Los minerales tipo ***T:O:T*** de carga laminar intermedia, también denominados esmectitas, destacan por su fácil intercalación, gracias a su capacidad de intercambio catiónico [13], presentando en considerable extensión el fenómeno de la sustitución isomórfica dentro de las láminas estructurales.

Una alta capacidad de intercambio catiónico trae como consecuencia un incremento en la

distancia interlaminar en relación con la distancia propia que tiene la estructura. Este incremento en el CIC se debe principalmente a la compensación de la carga negativa a efecto de mantener la estructura estable. Esta carga negativa se produce debido a dos factores los cuales son: las sustituciones de metales con grado de oxidación menores y a las vacantes catiónicas que existen en la superficie de las láminas.

Las arcillas expansivas se caracterizan por poseer agua y cationes en la interlámina debido a la capacidad de intercambio catiónico, lo que produce que aumente la distancia interlaminar [12]. Mientras más capas de agua se van interpolando más será la distancia entre láminas y más la fuerza de repulsión electrostática entre ellas, produciendo que la arcilla se hinche hasta separar por completo las láminas entre sí, este proceso dependerá de la relación que existe entre la fuerza de interacción entre las cargas de los cationes en las láminas y a la energía de los cationes cuando absorben moléculas de agua.

Como ejemplo podríamos mencionar a las esmectitas, dentro de las cuales están las montmorillonitas (dioctaédricas) y de las cuales hay varios tipos. En la composición de estas arcillas se presentan cargas laminares debido a las sustituciones que se dan en la capa tetraédrica (por ejemplo, la beidelita), o bien completamente en la capa octaédrica (montmorillonita). Para los minerales arcillosos que pertenecen a este subgrupo de las esmectitas, el defecto en la carga esta entre 0.6 y 1.2 por celda unitaria. [14].

Un ejemplo de arcilla expansiva, dentro del grupo de las esmectitas, es la montmorillonita, debido a que sufre cambios en su distancia interlaminar cuando experimenta hidratación y deshidratación de la región interlaminar.

Este proceso descrito anteriormente se da por el hecho de que las moléculas de agua y cationes pueden ser albergadas en la región interlaminar, permitiendo que la arcilla se hinche y contraiga según los efectos térmicos que experimente. Los procesos de hidratación y deshidratación son independientes del tipo de catión involucrado en el proceso, pero el nivel de hidratación depende de la carga de la lámina y del tipo de catión en la interlámina. La propiedad tiene gran utilidad en variados procesos industriales [12].

"*La Figura 1.5 muestra la estructura de la montmorillonita, con fórmula química (Al, Mg)$_2$[Si$_4$O$_{10}$ (OH)$_2$] Xx(H$_2$O)n, donde (x) representa otros posibles elementos. En la capa*

tetraédrica pueden existir átomos de aluminio sustituyendo a los de silicio y en la capa octaédrica las sustituciones isomórficas vienen dadas por átomos de hierro y/o magnesio" [12].

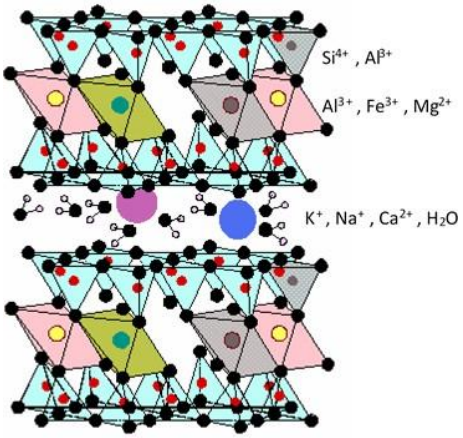


Figura 1. 5. Estructura de la montmorillonita.

1.3.5 Arcillas no expansivas

Los minerales arcillosos que no permiten que se alojen moléculas de agua en la región interlaminar reciben el nombre de arcillas no expansivas, esto se debe a la fuerte unión entre sus láminas y a la poca capacidad de intercambio catiónico. Esto se justifica por qué existe una moderada cantidad de carga en las láminas, produciendo un ión en la región interlaminar.

La caolinita es un mineral arcilloso de tipo de tipo T:O que casi no presenta sustituciones isomorficas en su zona interlaminar, presentan átomos de silicio en el centro de los tetraedros que forman la capa tetraédrica y Al^{+3} en el centro de los octaedros de las capas octaédricas (fig. 1.6). Se trata de una arcilla no expansiva porque su estructura tiene carga neta cero por lo que no se necesitan cationes para compensar alguna carga negativa. Sus capas están unidas por puentes de hidrógeno y no presenta un espaciado interlaminar debido a que no tiene la capacidad de absorber moléculas de agua como en el caso de las arcillas expansivas. [12]

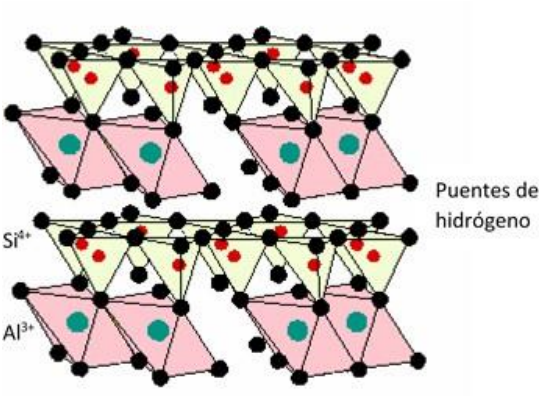


Figura 1. 6. Estructura de la caolinita.

1.4 Carga laminar

Esta carga se obtiene como resultado de dos procesos, uno de ellos es las sustituciones isomorfas y el otro a un tipo de carga que es dependiente del PH del entorno de donde se localiza el material. La carga que se obtiene por sustituciones isomórficas es la que se produce cuando se forma el material, es constante e independiente del PH. Los minerales arcillosos donde se presenta este tipo de carga son las esmectitas, vermiculitas, illitas, micas y cloritas.

El otro tipo de carga que depende del PH es causado por los procesos de protonación (perdida de electrones) y desprotonación (ganan electrones) de hidroxilos sobre la superficie del sólido, siendo más negativa cuando se incrementa el PH y más positiva cuando disminuye el PH.

El hecho de que el material tenga la capacidad de albergar cationes para compensar la carga negativa nos permite entender que el proceso de intercambio catiónico está relacionado directamente con el número de cationes con capacidad de alojarse en la superficie. Por ejemplo, en el caso de la caolinita, las capas se mantienen unidas por puentes de hidrógeno y no poseen carga neta por lo que no necesita de cationes para compensarla. Esta característica hace a la caolinita una arcilla no expansiva en contraste con la montmorillonita

del grupo de las esmectitas, la cual sí posee una gran capacidad de intercambio catiónico ya que deben compensar la carga negativa constante con cationes que se alojan en la intercapa.

Capítulo 2

Difracción de Rayos X

2.1 Generación de rayos X

Los rayos X, llamados así por Roentgen debido a lo desconocido de su naturaleza, son radiaciones del espectro electromagnético de longitudes de onda algo menores que 1Å. Muestran el comportamiento típico de una onda transversal, como polarización, interferencia y difracción. Los rayos X se producen en el blanco de un tubo de rayos X como el mostrado en la figura 2.1, cuando un haz de electrones de alta energía, acelerados a través de una diferencia de potencial de miles de voltios, se frena al chocar con un blanco [17]. La mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean el blanco se convierte en calor y únicamente menos de un 1% se transforma en rayos X.

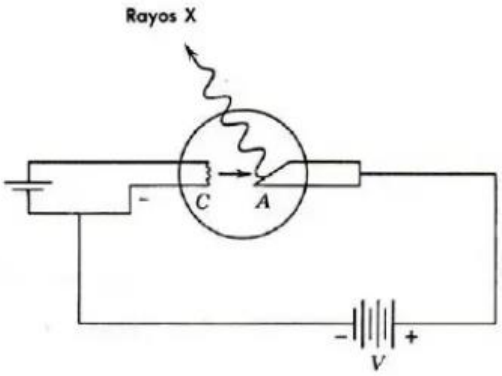


Figura 2. 1. Tubo de rayos X

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X descubriéndose también la difracción de rayos X en cristales, proporcionando un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5 - 2.5 Å. Es bien conocido que la radiación electromagnética tiene un comportamiento dual es decir se comporta en algunos casos como onda y en otros como partículas llamados fotones. La energía de cada fotón es $h\nu$, dónde h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34}\ J \cdot s$) y ν es la frecuencia, se establece así una relación entre las dos teorías, debido a que la frecuencia y la energía se relacionan de tal forma que se puede calcular uno de éstos si se conoce el otro.

Los rayos X de alta energía con mínima longitud de onda se producen cuando los electrones de alta energía son frenados súbitamente por los átomos de un material, estos electrones pierden toda su energía la cual es liberada en forma de fotones de alta energía, es decir, se liberan rayos X que producen un espectro continuo denominado radiación blanca o de Bremsstrahlung. La longitud de onda mínima en función del voltaje aplicado es

$$\lambda_{min} = \frac{12.398}{V} \tag{2.1}$$

La potencia de los rayos X está relacionada con la cantidad de electrones por unidad de tiempo que incide sobre el blanco (corriente *i*) y el número de átomos de este (Z). La expresión que nos permite calcular la intensidad de los rayos X está dada por

$$I_{cont} = AiZV^m \tag{2.2}$$

donde *A* es una constante de proporcionalidad y *m* es una constante con un valor en torno a 2.

Cuando la diferencia de potencial en un tubo rayos X excede un valor crítico se presentan dos picos que se superponen al espectro continuo. En la figura 2.2 muestran dos espectros: (a) el espectro continuo para un blanco tungsteno y (b) el espectro característico para un blanco de molibdeno. Por ejemplo, para el molibdeno se observan líneas de emisión intensas donde se ven los picos agudos para ciertas longitudes de onda entre 0.63 y 0.71 Å, estos se denominan líneas características y en general dependen del metal usado como blanco. Cada metal que recibe rayos X tiene un espectro característico, donde sus líneas se asocian en conjuntos K, L, M, etc. a medida que λ crece.

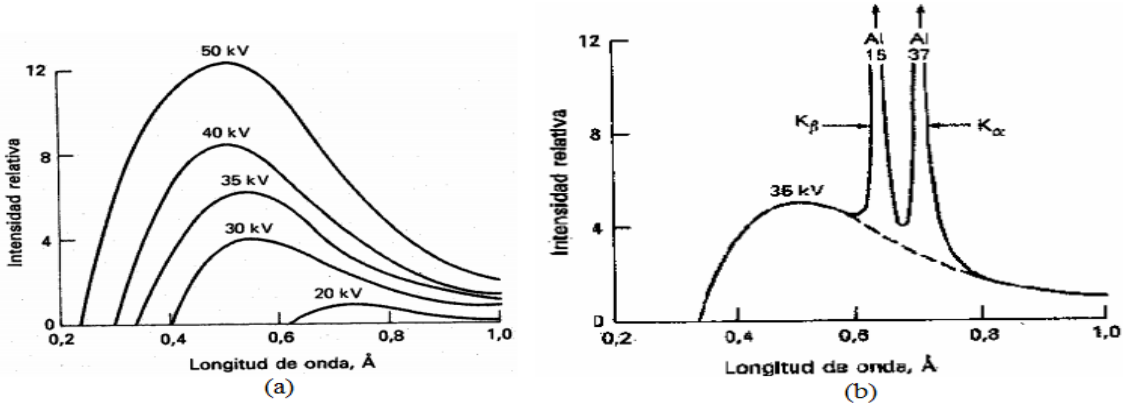


Figura 2. 2. (a) Espectro continuo para un blanco de Tungsteno y (b) característico de rayos X, para un blanco de molibdeno.

2.2 Efectos de los rayos X cuando inciden sobre la materia

Los efectos que se producen cuando la radiación interactúa con la materia son diversos ya que dependen de muchos factores cuando los fotones interactúan con los átomos, electrones o núcleo. Según el tipo de interacción algunos de estos fenómenos que se presentan son:

1. Absorción fotoeléctrica, cuando el átomo absorbe por completo al cuanto incidente.

2. Efecto Auger, cuando la desaparición de un electrón interno de un átomo causa la emisión de un segundo electrón llamado electrón Auger.

3. Dispersión coherente, consiste en la interacción de un fotón en un átomo, la radiación dispersa coherente está constituida por una fracción de la radiación primaria que el material remite sin variar su longitud de onda.

4. Dispersión incoherente, o dispersión de Compton, cuando la longitud de onda es ligeramente superior a la de la radiación primaria [18].

2.3 Difracción de rayos X

Es considerada hasta la actualidad como una de las más importantes técnicas para el análisis, estudio e identificación de minerales de arcilla; la literatura [19, 20] demuestra la gran utilidad de la técnica de Difracción de rayos X (DRX) en polvo aplicada a materiales dirigidos a estudios de análisis estructurales y semi cuantitativos.

La DRX se produce cuando la radiación es dispersada a través de los átomos que se encuentran en las posiciones periódicas en las celdas unitarias que forman el cristal (fig. 2.3). Los resultados experimentales que se obtienen se ven reflejados en un perfil de difracción del cual se puede extraer información de los picos de difracción, así como sus posiciones 2θ, intensidades máximas, áreas y ancho de los picos de difracción, los cuales representan los máximos de interferencia. Esta información se utiliza para describir propiedades microestructurales como el tamaño del cristal, micro deformaciones, permite además determinar las orientaciones preferenciales de los cristales, así como identificar y cuantificar las fases que componen el material ya sean de origen natural o mineral, la cual es información que nos permite estudiar el material. [37]

En general los picos de difracción que se obtienen no son perfectos, si no que presentan asimetría en su forma y ancho determinado. Se debe resaltar la importancia de contar con datos digitales de las intensidades de la radiación difractada y sus correspondientes posiciones angulares 2θ, ya que vienen a ser la base para representar los perfiles de difracción experimentales y que serán analizados por diversos métodos a fin de obtener la máxima información posible, como la mencionada anteriormente, así como también el ancho del perfil (FWHM, full width at half maximum), toda esta información resulta ser sustancial para el análisis de los picos de difracción.

El 11 de noviembre de 1912 se presentó ante la Cambridge philosophical Society la denominada Ley de Bragg propuesta por W. H. Bragg y W.L. Bragg y que permite analizar la estructura cristalina mediante el fenómeno de difracción.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, una fracción de la radiación se refleja especularmente en los planos atómicos paralelos del cristal y dado que los planos o familia de planos están separados por una distancia, se producirá una interferencia constructiva de estos haces si se cumple que: [40]

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (2.3)$$

dónde d es justamente la distancia que existe entre los dos planos atómicos contiguos, θ es el ángulo de difracción, n es un número entero que representa el orden de la difracción y λ es la longitud de onda de la radiación. [21,22]

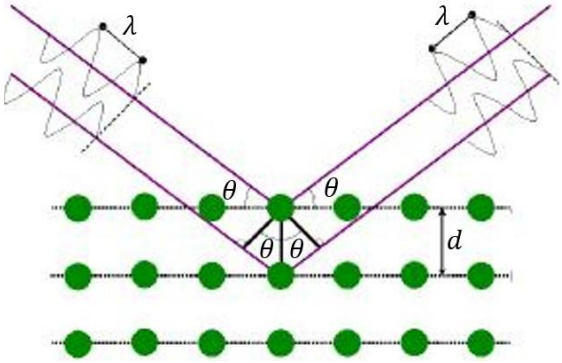


Figura 2. 3. Reflexión de los rayos X cuando incide en una red cristalina con un ángulo θ.

2.4 Factores que influyen en la intensidad de la reflexión

Para calcular la intensidad de un pico de difracción debemos considerar los factores que la afectan a cada nivel de interacción, como se muestra en la tabla 1.2 [23]:

Tabla 2.1. Factores que afectan la intensidad según niveles de interacción.

Nivel	Factor para considerar
Electrón.	Factor de polarización. Formula de Thomson.
Átomo.	Factor de dispersión atómica.
Celda unitaria.	Factor de estructura.
Cristal.	Ley de Bragg.

J. J. Thomson desarrollo una expresión para determinar la intensidad de la radiación dispersada por el electrón

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{(mc^2R)^2}\left(\frac{1+cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{2.4}$$

donde I_0 representa la intensidad incidente; *m* y *e* representan la masa y carga eléctrica del electrón, respectivamente; *c* es magnitud de la velocidad de la luz en el vacío; *R* representa el espacio que hay entre el electrón y el punto de observación y el ángulo de dispersión esta dado por 2θ.

Para que la ecuación (2.4) sea válida el electrón en el átomo no debe entrar en resonancia con la radiación incidente, motivo por el cual la frecuencia de la radiación debe ser diferente de todas las posibles frecuencias de resonancia del electrón y además debe ser radiación no polarizada.

Uno de los fenómenos que ocurren a nivel del átomo es la dispersión, la cual se puede cuantificar con un factor denominado factor ***de dispersión atómica f***, definido por el cociente entre las amplitudes de los campos eléctricos dispersados por un átomo y por un electrón respectivamente.

$$E_{at} = fE_e \tag{2.5}$$

El campo eléctrico resultante dispersado por los electrones de un átomo se obtiene aplicando el principio de superposición de la siguiente forma

$$E_{at} = E_e \sum_j e^{2\pi i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot \boldsymbol{r}_j} \tag{2.6}$$

Siendo $\boldsymbol{k_0}$ el vector de onda de la radiación incidente y $\boldsymbol{k}$ el vector de onda de la radiación dispersada y donde $2\pi(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0) = \boldsymbol{s}$. La ecuación (2.6) describe la onda dispersada por el *j*-ésimo electrón en la posición $\boldsymbol{r_j}$ y su fase viene a estar representada por el exponente. Si consideramos a las funciones de onda ψ_j para describir a la nube de electrones en los átomos, la ecuación 2.6 se escribiría como:

$$E_{at} = fE_e = E_e \sum_j \int \left|\psi_j\right|^2 e^{is\cdot r} dv = E_e f(\lambda, 2\theta) \tag{2.7}$$

El factor de dispersión atómica reacciona según el valor de θ, tomando el valor del número atómico Z cuando θ = 0 y decreciendo a medida que θ aumenta. La interferencia constructiva y destructiva se da según si las ondas dispersadas por los diferentes electrones interfieren constructiva o destructivamente, es decir, están o no en fase. Si θ = 0 estarán en fase, donde la amplitud resultante será igual *ZEe*, y se ira desfasando con el incremento de θ.

El fenómeno de superposición que se produce a nivel de la celda elemental, es decir, por los átomos en esta celda, se puede describir con el factor de estructura *F* que se define como el cociente entre las amplitudes de los campos eléctricos dispersados por la celda elemental y los dispersados por el electrón que se ubica en el origen de coordenadas.

$$E_{cel} = E_e F \tag{2.8}$$

Aplicando nuevamente la superposición:

$$E_{cel} = E_e\, F = E_e \sum_k f_k e^{is\cdot \boldsymbol{r_k}} \qquad F = \sum_k f_k e^{is\cdot \boldsymbol{r_k}} \tag{2.9}$$

Para encontrar la amplitud resultante del campo debido a la dispersión en una celda se aplica el principio de superposición considerando el sistema básico, es decir, el electrón y teniendo en cuenta que se producen desfases debido a que los dispersores se encuentran en niveles distintos. Este razonamiento se puede extender al caso de difracción en un cristal. La siguiente expresión nos permite determinar la amplitud del campo eléctrico resultante dispersado por un pequeño cristal

$$E_{cristal} = E_e F \sum_L e^{is\cdot \boldsymbol{A_L}} \tag{2.10}$$

donde $\boldsymbol{A_L}$ es un vector reticular del cristal. Dado que la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo dado por la ecuación (2.10), los valores de las intensidades difractadas calculadas se centralizan para todos aquellos ángulos donde se

cumple la ley de Bragg, siendo que para la dirección donde se produce el máximo de difracción la intensidad viene dada por la siguiente ecuación:

$$I = I_e|F|^2N^2 \qquad (2.11)$$

Dónde N viene a ser el número de celdas que hay en el cristal que se estudia.

La intensidad medida experimentalmente con el detector recibe el nombre de intensidad integral, esto se consigue captando toda la energía de la radiación difractada por la muestra entorno a la dirección de los máximos de difracción. Esta intensidad puede ser calculada teniendo en cuenta otros factores adicionales, siendo el factor más importante el factor de estructura *F*. Teniendo en cuenta todo lo dicho, la ecuación (2.12) nos permite determinar la intensidad de integral de los picos de difracción obtenidos cuando se produce la difracción de rayos X en muestras en polvo.

$$I = K|F|^2p(LP)\frac{AT}{v^2} \qquad (2.12)$$

En esta ecuación **K** es un coeficiente experimental, que está relacionado a parámetros instrumentales del difractómetro como su geometría, tubo de rayos X, así como las dimensiones de la muestra, etc.

El número ***p*** se conoce como ***Factor de Multiplicidad*** que refleja el número de planos presentes en el cristal, los cuales son equivalentes entre sí debido a la simetría, pero poseen índices diferentes.

LP representa el ***Factor de Lorentz- Polarización***. En un caso general de la fórmula de Thomson este valor considera también factores geométricos, así como las intensidades que están distribuidas en todo el campo donde se produce la reflexión. La expresión que nos permite calcularlo para una medida hecha con un difractómetro de polvo que use radiación filtrada está dada por

$$(LP) = \frac{1+cos^2 2\theta}{sen^2\theta\ cos\theta} \qquad (2.13)$$

A es un factor que cuantifica la atenuación de haz difractado debido a la absorción y otros fenómenos. Se le conoce como ***factor de absorción*** y se calcula con la siguiente expresión

$$A = 1/2\mu \tag{2.14}$$

μ es un coeficiente lineal.

T es el ***Factor de Temperatura***. Este factor tiene su principal efecto en la atenuación de la radiación difractada debido a las excitaciones térmicas que se producen en el átomo. Para un caso simple se puede determinar con la siguiente expresión

$$T = e^{-\frac{Bsen^2\theta}{\lambda^2}} \tag{2.15}$$

Donde *B* se conoce como factor térmico isotrópico.

El termino v en la ecuación (2.12*)* representa el volumen de la celda elemental.

Capítulo 3

Análisis de las intensidades de difracción

3.1 Identificación de fases cristalinas

La identificación de las fases presentes en las muestras se basa en el método de Hanawalt. Este método utiliza las tres líneas más intensas, permutándolas entre sí para minimizar el problema de las orientaciones preferenciales que se puedan presentar en el análisis de la muestra.

En 1938 se publicó un catálogo con alrededor de 1000 diagramas de difracción, clasificados de acuerdo a un sistema que usaba las tres mayores intensidades, a este método se le conoce como método de Hanawalt [24]. En el catálogo de Hanawalt están registrados ordenadamente los valores de los máximos de difracción de las substancias, con los cuales pueden compararse las distancias interplanares (d) y las intensidades (I/I_0) presentes en los diagramas obtenidos. Las intensidades (I) están registradas en términos de sus valores relativos (I/I_0), para lo cual se asigna el valor 100 a la línea más intensa. La tarjeta específica de la substancia incógnita se ubica rápidamente en el fichero y proporciona una completa información sobre espaciados interlaminares, intensidades, composición química, características cristalográficas, etc. El procedimiento para identificar una substancia está detallado por ICDD, y hay tres entradas en cada substancia, dispuestas según las tres líneas de mayor intensidad. La más fuerte (primera entrada) selecciona un determinado número de tarjetas que conforman un grupo de Hanawalt. La línea de segunda intensidad (segunda entrada) determina el lugar aproximado dentro del grupo Hanawalt y lo encuentra sólo en algunas tarjetas, ya que muchas son eliminadas. La tercera línea de más intensidad (tercera entrada) se encuentra sólo en una tarjeta que identifica la substancia.

En resumen, sólo las tres líneas más intensas son permutadas. La entrada uno incluye las tres líneas más fuertes en el orden 1, 2, 3 y contiene, además, valores ***d*** completos con sus respectivas intensidades. La entrada dos enlista las tres líneas más fuertes en el orden 2, 1, 3 y la entrada tres dispone las líneas en el orden 3, 2, 1 [11]. Muchos de los programas informáticos que existen actualmente se basan en el método de Hanawalt cuyo propósito principal es facilitar la identificación de las fases presentes en un material, para lo cual se usa la base de datos PDF (Powder Diffraction File).

3.2 Método de Rietveld

Según la Unión Internacional de Cristalografía (International Union of Crystallograpy) el método Rietveld es: "*El ajuste de un patrón de difracción calculado a partir de patrones de difracción observados a través de refinamientos de mínimos cuadrados de los modelos de estructuras, efectos ópticos de difracción y factores instrumentales. Una característica clave es la retroalimentación durante el refinamiento, entre el conocimiento cada vez mejor de la estructura y la ubicación más exacta de la intensidad observada para las reflexiones de Bragg individuales*" [27].

Fue desarrollado por Hugo Rietveld [25,26] en 1967 y constituye hasta la actualidad una potente herramienta para el refinamiento de estructuras cristalinas de muestras monofásicas y polifásicas, su alcance se extiende al estudio de parámetros microestructurales como el tamaño de cristalita y micro deformaciones. Para el análisis se debe considerar criterios como parámetros de red (grupo espacial, posiciones atómicas y distancias interplanares) y parámetros relacionados al equipo que se usa en las medidas, estos parámetros instrumentales se ajustan durante el proceso de refinamiento. Todo esto se consigue comparando el perfil del modelo teórico con el experimental.

La tarea del refinamiento consiste en comparar el perfil de difracción experimental obtenido con un perfil modelado, que se construye a partir de toda la información de la estructura, procediendo luego a refinar los parámetros que permitan acercarse al perfil de difracción experimental. El perfil experimental obtenido se construye a partir de toda la data de las intensidades medidas con el difractómetro (y_i). Para el desarrollo del refinamiento entre el perfil experimental y el calculado (construido) se usa el modelo de mínimos cuadrados, dando por terminado el refinamiento una vez se haya obtenido el mejor ajuste entre los dos perfiles. Durante el proceso de refinamiento se ajustan o refinan parámetros del modelo que se clasifican en parámetros globales y por fase.

Como sabemos cada estructura pertenece a una fase diferente, por lo tanto, los parámetros por fase que son refinables estarán directamente relacionados con las propiedades físicas y químicas de las arcillas estudiadas, siendo alguno de estos parámetros los de red, factores térmicos isotópicos y anisotrópico, el ancho del perfil, el tamaño del cristal y microdeformaciones así como factores de extinción y orientación preferencial.

Los parámetros refinables que están relacionados al equipo de medida y la muestra recaen dentro de los globales, por ejemplo, la asimetría del perfil de difracción, corrimiento de cero, el fondo, transparencia, absorción y desplazamiento de la muestra y la longitud de onda de la radiación.

La calidad del ajuste se determina mediante una función residual S_y, la que es una de las funciones más complejas ya que involucra parámetros que tienen que ver con la función modelada y con los datos experimentales, esta dada por:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \qquad (3.1)$$

Donde y_i representan las intensidades experimentales del patrón de difracción, $w_i = 1/y_i$; y y_{ci} representa la intensidad que se calcula por etapas. El objetivo es obtener el menor valor posible para S_y debiendo ser inferior a 1. Para esto, se deben hallar los valores óptimos para los parámetros que definen el modelo usado para la función y_{ci} modelada [26].

El parámetro que mide el grado de dispersión de los datos experimentales y_i entorno a los calculados y_{ci} siguiendo la función usada para el refinamiento y la relación de estas intensidades calculadas respecto al parámetro que se está considerando, se denomina desviación estándar, siendo así que la precisión alcanzada para cada parámetro refinado queda determinada con el cálculo de este valor estadístico.

Para indicar la confiabilidad o calidad general del refinamiento se utilizan los indicadores R_F, R_B, R_P, R_{WP} y R_e, cuyas funciones están dadas en la Tabla 3.1. Estos valores no deben exceder el 10% [26]; y todo el proceso de cálculo del refinamiento se realiza en base al criterio de estos indicadores.

Se debe tener en cuenta que un valor pequeño para un índice *R* no necesariamente es señal de un buen refinamiento. Un caso que se podría presentar seria si comparamos dos refinamientos similares, donde el nivel de fondo de uno es más bajo que el otro, en este caso el índice *R* mayor corresponderá al que tiene el fondo más bajo. Los índices R_B y R_F se pueden considerar como criterios que provienen de la cristalografía de monocristales. Si observamos la tabla 3.1 notamos que el criterio R_{WP} tiene en su numerador el residuo S_y el cual reduce el proceso de ajuste, haciendo que este criterio sea el más simple de interpretar.

El criterio R_p es sencillo de interpretar, ya que se trata de la variación relativa entre los valores observados y calculados.

Tabla 3.1. Criterios de ajuste

$R_F = \frac{\sum \left\lvert (I_k(obs))^{\frac{1}{2}} - (I_k(calc))^{\frac{1}{2}} \right\rvert}{\sum (I_k(obs))^{\frac{1}{2}}}$	R – factor de estructura
$R_B = \frac{\sum \lvert I_k(obs) - I_k(calc) \rvert}{\sum I_k(obs)}$	R – Bragg
$R_P = \frac{\sum \lvert y_i(obs) - y_i(calc) \rvert}{\sum y_i(obs)}$	R – Patrón
$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$	R – Patrón pesado
$R_e = \left(\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2(obs)} \right)^{\frac{1}{2}}$	R-Esperada donde *N* es el número de datos observados *P* es el número de parámetros a refinar

Otro indicador importante cuando se hace el ajuste es el valor S, el que puede estar entre 1 < S < 1.5.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \tag{3.2}$$

La ecuación que se usa para calcular las intensidades simuladas y_{ci} del patrón para un

determinado valor $2\theta_i$ debe contemplar la superposición de todas las reflexiones que satisfacen la condición de Bragg y que además tenga una función llamada de fondo y_{bi}. Se calcula mediante la relación:

$$y_{ci} = s\sum_k L_k|F_k|^2 \emptyset(2\theta_i - 2\theta_k)P_k A + y_{bi} \quad (3.3)$$

El subíndice *k* denota los índices de Miller (*h k l*) en cada reflexión y donde:

- *s* es el factor de escala correspondiente a la fase.
- L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.
- F_k es conocido como el factor de estructura de una fase.
- $\emptyset$ $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la forma o perfil del pico de difracción simulado cuyo centro debe coincidir con los ángulos donde se cumple la ley de Bragg $2\theta_k$ de la fase.
- P_k qué es la función encargada cuando se presentan orientación preferencial, es decir, cuando en una determinada fase los cristales presentan cierta orientación predeterminada y no de forma aleatoria.
- *A* se conoce como el factor de absorción el cual está relacionado con el espesor de la muestra y parámetros geométricos del equipo.
- y_{bi} es la función que define la intensidad de fondo descrita anteriormente y que puede ser calculada usando el siguiente polinomio de grado cinco:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^{5} B_m \left[\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1\right]^m \quad (3.4)$$

En esta expresión B_m representa los coeficientes refinables y BKPOS viene a ser el

polinomio elegido para dar forma a los picos, muy importante. Existen alrededor de diez funciones representativas donde el ensanchamiento de los picos se caracteriza a través de la variable H_k, el "ancho completo a media altura" (FWHM = Full Width at Half Maximum). Los efectos instrumentales al valor de H_K se pueden calcular usando una expresión empírica conocida como fórmula de Caglioti et al (1958), dada por:

$$H_k^2 = U\ tan^2\theta + V\ tan\theta + W \tag{3.5}$$

Donde los valores *U*, *V* y *W* son parámetros refinables.

A continuación, mencionaremos las funciones $\emptyset$ más usadas para modelar la forma de un perfil de difracción [28]:

Gauss:

$$\phi(x) = G(x) = \frac{\sqrt{C_G}}{\sqrt{\pi}H}\exp(-C_G x^2) \tag{3.6}$$

Lorentz:

$$\phi(x) = L(x) = \frac{\sqrt{C_L}}{\pi H'}(1 + C_L x^2)^{-1} \tag{3.7}$$

Pseudo-Voigt:

$$\phi(x) = PV(x) = \eta\frac{\sqrt{C_G}}{\sqrt{\pi}H}\exp(-C_G x^2) + (1-\eta)\frac{\sqrt{C_L}}{\pi H}(1 + C_L x^2)^{-1} \tag{3.8}$$

Pearson-VII:

$$\phi(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta-\frac{1}{2})}\frac{\sqrt{C_P}}{\sqrt{\pi}H}(1 + C_P x^2)^{-\beta} \quad (3.9)$$

donde

- H y $H´$ son el ancho completo y ancho a media altura (FWHM).

- $x = \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}$ es esencialmente el ángulo de Bragg del i-ésimo punto en el patrón de difracción de polvo con su origen en la posición del pico k, dividido por el FWHM del pico k.

- $2\theta_i$ es el ángulo de Bragg en el i-ésimo del patrón de difracción;

- $2\theta_k$ es el ánguo de Bragg calculado para la k-ésima reflexión de Bragg.

- $C_G = 4ln2, y\ \frac{\sqrt{C_G}}{\sqrt{\pi}H}$ es el factor de normalización para la función de Gauss, tal que $\int_{-\infty}^{\infty} G(x)dx = 1$.

- $C_L = 4$, y $\frac{\sqrt{C_L}}{\pi H'}$ es el factor de normalización para la función de Lorentz, tal que $\int_{-\infty}^{\infty} L(x)dx = 1$.

- $C_P = 4\left(2^{\frac{1}{\beta}} - 1\right)$ y $\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta-\frac{1}{2})}\frac{\sqrt{C_P}}{\sqrt{\pi}H}$ es el factor de normalización para la función Pearson-VII, tal que $\int_{-\infty}^{\infty} PVII(x)dx = 1$.

- $H' = \frac{X}{cos\theta} + Ytan\theta$ es el ancho completo a media altura en función de θ para la función de Lorentz, X y Y son variables libres.

- $\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 2\theta^2$, donde $0 \leq \eta \geq 1$, es el parámetro de mezcla de la función Pseudo-voigt, es decir, la contribución fraccional de la función gauss en la combinación lineal de la función Gauss y Lorentz; η_0, η_1 y η_2 son variables libres.

- Γ es la función Gama.

- $\beta = \beta_0 + \frac{\beta_1}{2\theta} + \frac{\beta_2}{(2\theta)^2}$ es el exponente en función del ángulo de Bragg en la función Pearson-VII; β_0, β_1 y β_2 son variables libres.

La función Pseudo-Voigt resulta de combinar la función de Gauss y la función de Lorentz. La forma Gaussiana o Lorentziana de los picos quedan determinados por el parámetro η.

En la figura 3.1 mostramos la forma de las funciones descritas respectivamente.

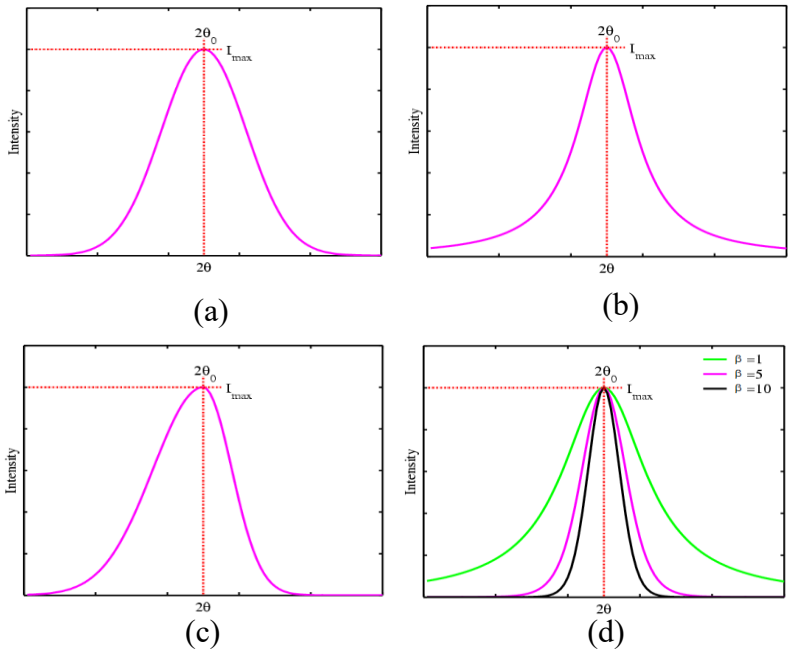


Figura 3.1. Funciones de forma de picos (a) Gauss, (b) Lorentz, (c) Pseudo-Voigt y (c) Pearson-VII.

Capítulo 4

Procedimiento experimental

Las muestras de arcilla investigadas provenientes de las canteras de la región de Cerro de Pasco, fueron obtenidas por sedimentación, proceso que no es parte del presente trabajo. Antes del tratamiento térmico, las muestras fueron pulverizadas y tamizadas.

4.1 Tratamiento térmico. Proceso de cocción.

El tratamiento térmico se realizó utilizando un horno Modelo PT 1600 que funciona en tres etapas. Se calentaron las muestras de arcilla a diferentes temperaturas, desde 150ºC hasta 800ºC, aumentando 50°C en cada caso durante un tiempo de 2 hs y con una rapidez de calentamiento de 50ºC/min rodeado de aire. La muestra fue colocada en un crisol para luego introducirla en el tubo del horno, como se ve en la figura 4.1. Muestras individuales fueron usadas para cada temperatura.

El procedimiento seguido para el tratamiento térmico se basó en los antecedentes del trabajo anterior [2] que resumimos en 3 pasos importantes:

1. La muestra fue colocada en un recipiente llamado crisol y puesta en la parte central interna del horno, garantizando así la uniformidad del calentamiento.
2. La programación del horno fue hecha siguiendo los parámetros dados anteriormente.
3. Concluido el tiempo de exposición a la temperatura programada, se dejó enfriar la muestra dentro del horno hasta alcanzar la temperatura ambiental; posteriormente la muestra fue almacenada en un ambiente seco.

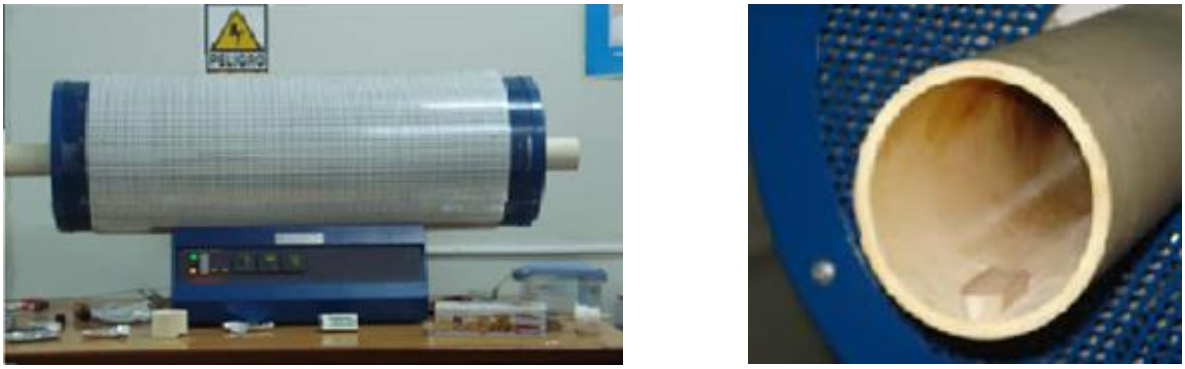


Figura 4.1. Proceso del tratamiento térmico [28].

Las muestras fueron codificadas según el tratamiento térmico. Por ejemplo, M-ST (muestra sin tratamiento térmico); M-150 (muestra a 150ºC), etc. Cada muestra fue expuesta a medidas de difracción de rayos X (DRX) antes y después del proceso de cocción.

4.2 Medidas de difracción de rayos X.

Para la adquisición de los patrones de Difracción de rayos X se usó un sistema de difracción de rayos X (difractómetro) marca Bruker, modelo D8 − Focus (Figura 4.2). Las condiciones de trabajo fueron: geometría θ - 2θ, radiación de Cu (Kα), "slit" o rendija de recepción de 0.1 mm, "slit" o ventana de divergencia de 1 mm, ventana "soller" de 2.5° con detector de centelleo; voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. Intervalo de medidas de 4º a 65º, con paso de 0, 02º y 4s por paso.



Figura 4.2. Difractómetro de rayos X.

El montaje de las muestras en el portamuestras para la exposición a la radiación fue hecho usando la técnica del llenado lateral con la finalidad de minimizar la orientación preferencial.

Las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 presentan los difractogramas de todas las muestras tratadas térmicamente. Se puede observar el predominio de cuarzo en contraste con las demás fases.

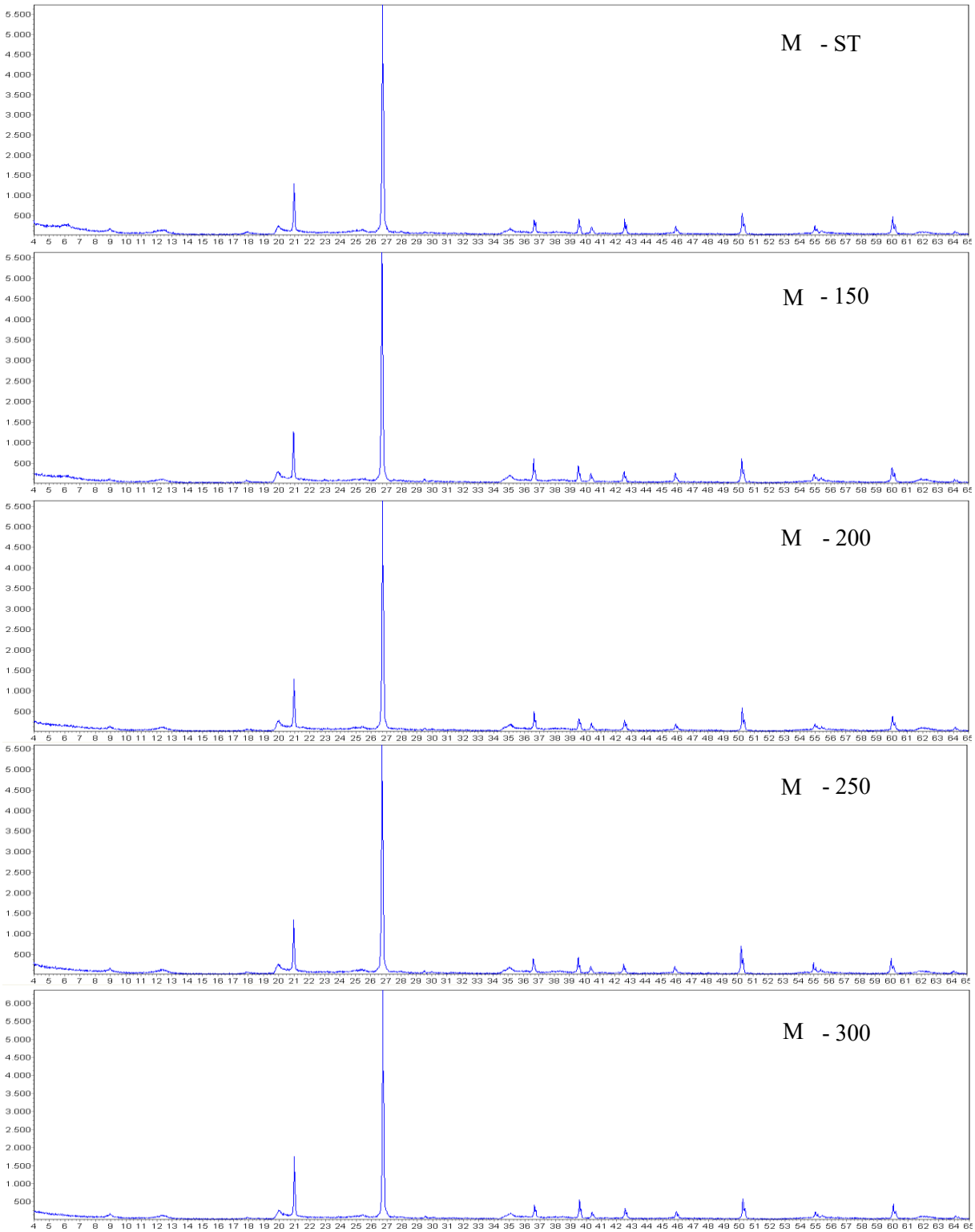


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de muestras antes y después del tratamiento térmico a temperaturas desde 150°C a 300°C

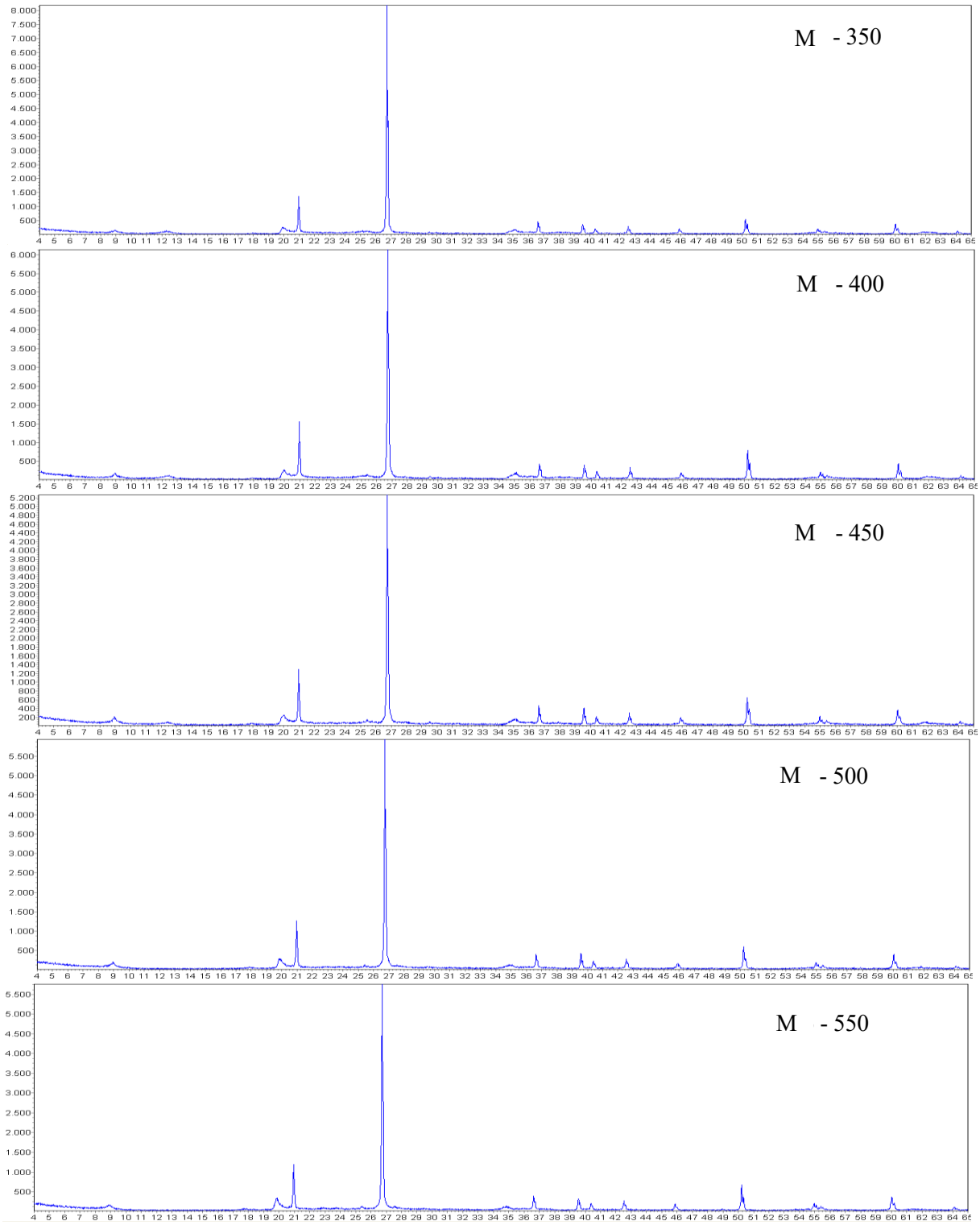


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X de muestras después del tratamiento térmico a temperaturas desde 350°C a 550°C

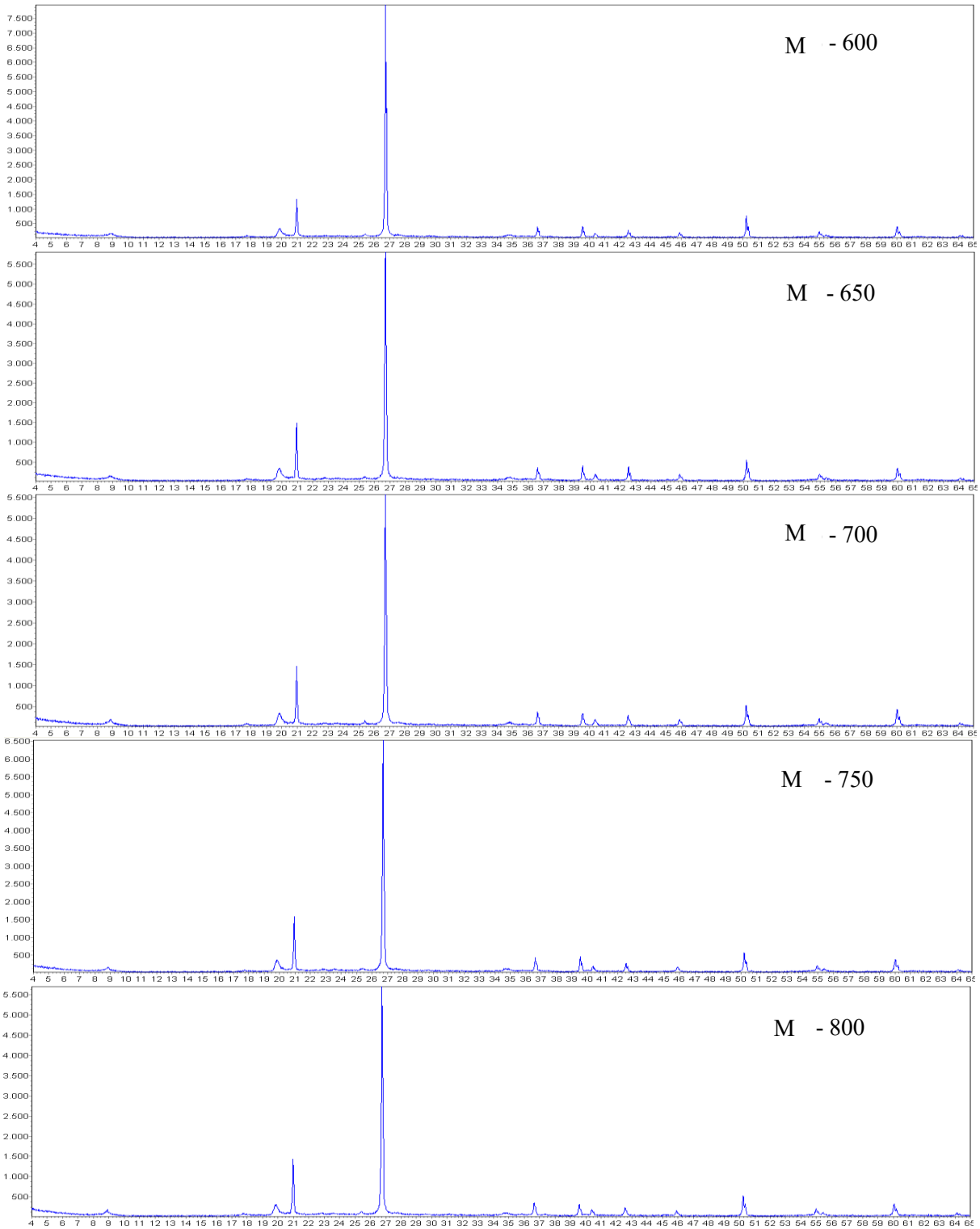


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de muestras después del tratamiento térmico a temperaturas desde 600°C a 800°C

4.3 Identificación de fases

En la Figura 4.6 se presenta los resultados de la identificación de fases para la muestra sin tratamiento térmico (M-ST), donde se determinó la presencia de montmorillonita-Ca, illita, caolinita, y una gran cantidad de cuarzo (Tabla 4.1). Esta identificación fue confirmada con el refinamiento de la estructura mediante el método de Rieltved. En las muestras sometidas a tratamiento térmico fueron identificadas las mismas fases, no observándose la aparición de nuevas fases cristalinas en el rango de temperaturas aplicado.

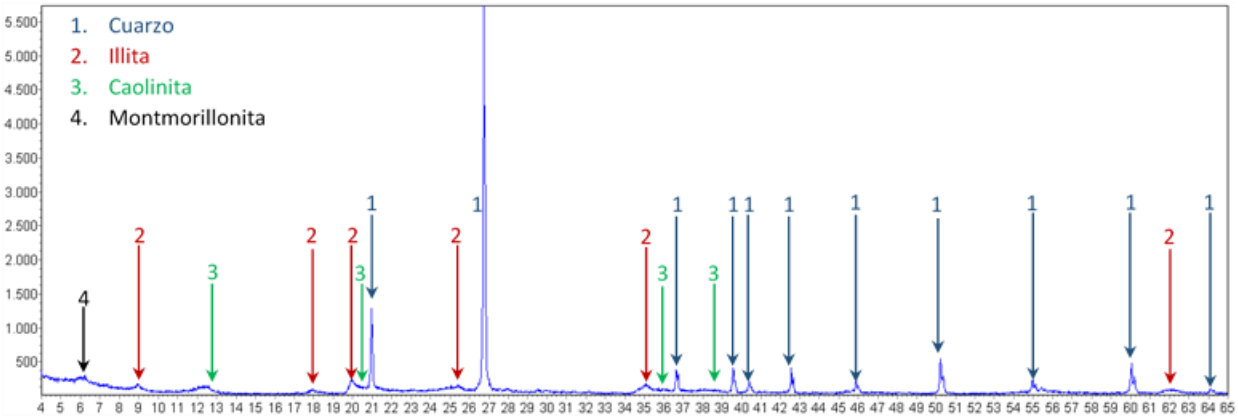


Figura 4.6. Fases identificadas en la muestra sin tratamiento térmico (M-ST) a partir del análisis del difractograma de rayos X.

Tabla 4.1. Fases identificadas en la muestra M-ST.

FASES	Fórmula química	Ficha PDF
CUARZO	SiO_2	86-1628
CAOLINITA	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	83-971
ILLITA	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}$	9-334
MONTMORILLONITA-Ca	Ca0.2 (Al, Mg)2 Si4 O10 (O H)2 !4 H2 O	13-135

De una primera evaluación de los difractogramas presentados en la Figura 4.7 (sección ampliada de la Figura 4.3), se puede notar cambios en la intensidad del pico (001) en la posición angular $2\theta \approx 6.12°$ de la montmorillonita-Ca a medida que se incrementa la temperatura. Esta intensidad va disminuyendo hasta desaparecer a 250°C, mientras que la intensidad del pico en la posición $2\theta \approx 8.9°$ aumenta, lo que podría deberse a la contribución de la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca en su nueva posición angular. Este cambio de posición se debería al cambio estructural de esta fase producido por su deshidratación durante el tratamiento térmico, al perder moléculas de agua alojadas en la región interlaminar, provocando una disminución de la distancia interlaminar d_{001}. Como consecuencia de esto último, se produce entonces el cambio de posición angular del pico característico de esta fase. Este efecto es esperado, ya que se trata de una arcilla expansiva [29]. Estas premisas fueron consideradas en el refinamiento estructural, cuyos resultados son presentados en el próximo capítulo.

La figura 4.8 muestra cómo el pico característico de la caolinita (001) en la posición $2\theta \approx 12.43°$ disminuye en intensidad a medida que se incrementa la temperatura hasta que desaparece por completo a una temperatura entre 400 y 500°C. Este mineral va perdiendo agua alojada en su estructura a medida que se incrementa la temperatura, transformándose en metacaolinita mediante la deshidroxiliación, como consecuencia se obtiene el colapso de su estructura, un comportamiento ya antes verificado en los trabajos [3, 30].

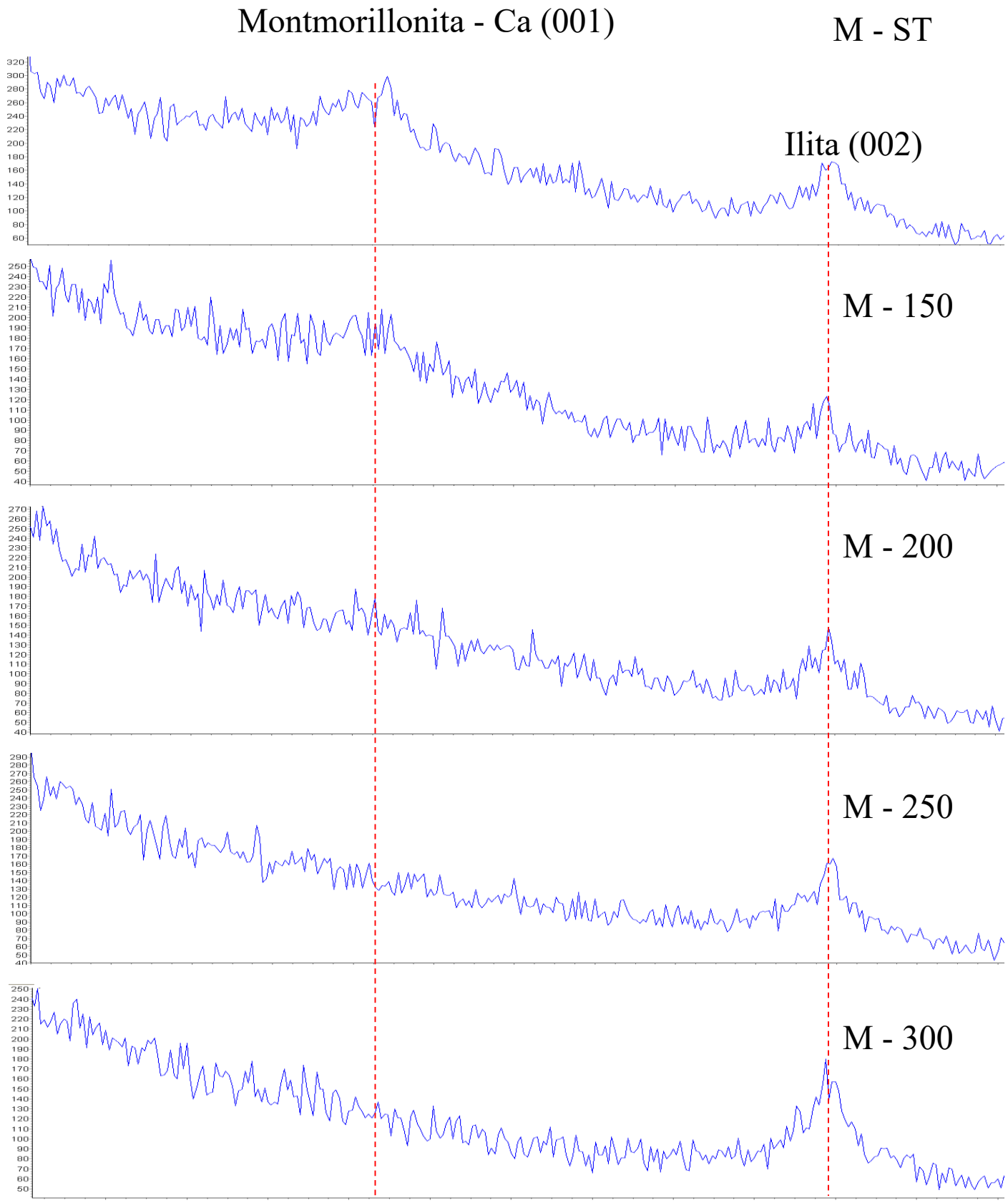


Figura 4.7. Decaimiento del pico (001) característico de la montmorillonita-Ca conforme se incrementa la temperatura.

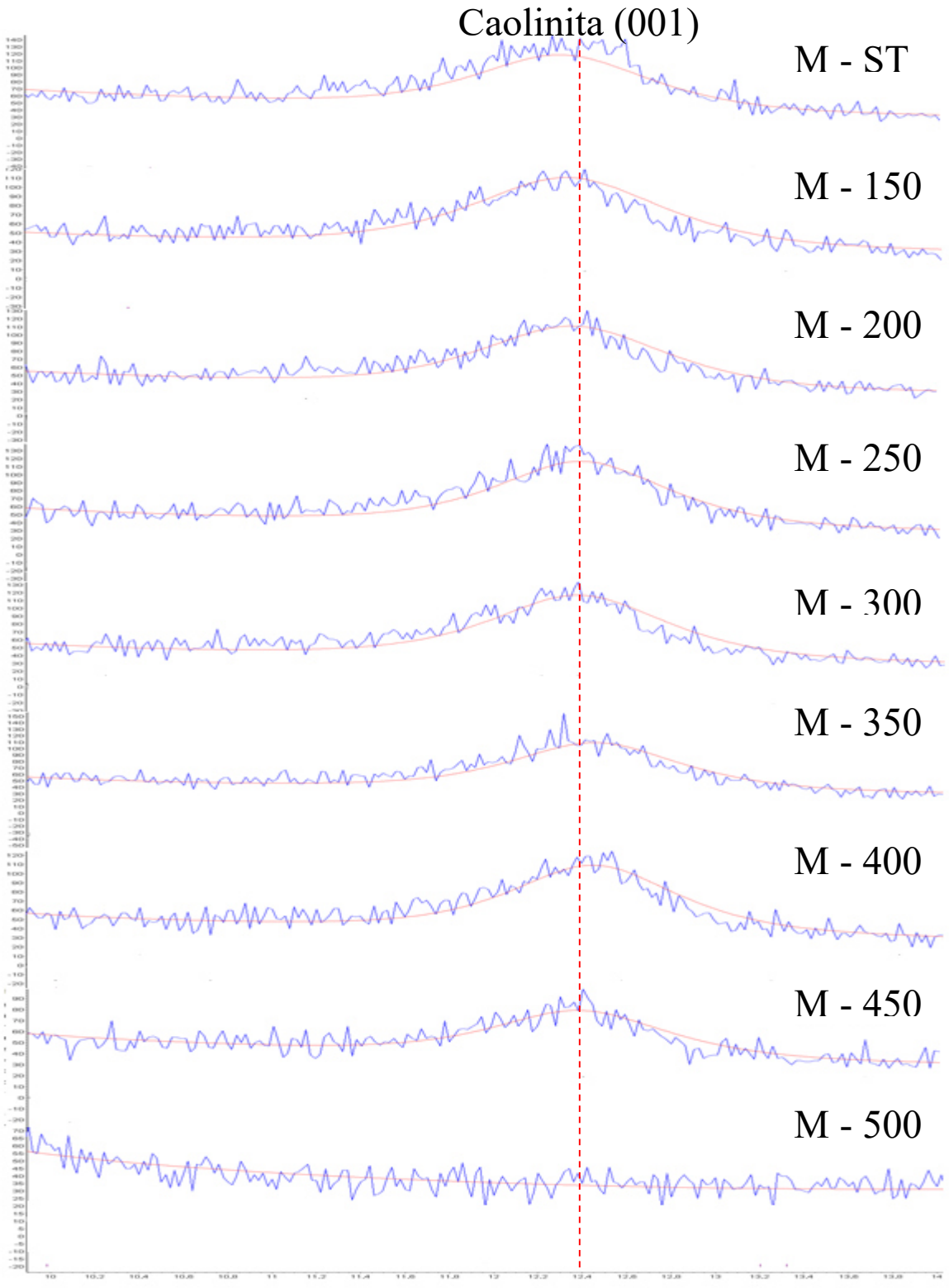


Figura 4.8. Desaparición del pico característico de la caolinita debido al colapso de su estructura.

4.4 Proceso de refinamiento de la estructura por el método de Rietveld

Para el refinamiento de la estructura por el método Rietveld se utilizó el programa TOPAS; se usó la función pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting (PV-TCHV) para el ajuste. Los modelos estructurales de cada una de las fases identificadas fueron elaborados a partir de la base de datos de la literatura [31].

Como ilustración, aplicaremos el procedimiento para el caso de la muestra M-ST como sigue:

Se importan los datos experimentales de las medidas de difracción contenidos en un archivo (de formato. xy), posteriormente se ingresa al programa toda la información instrumental y condiciones para realizar el refinamiento, todo esto tendrá un efecto sobre todo el perfil de difracción.

1. En el ítem "Emission profile" se ingresa los datos instrumentales, como la longitud de onda de los rayos X utilizado, en nuestro caso la del cobre: 1.540596 Å (Figura 4.9).

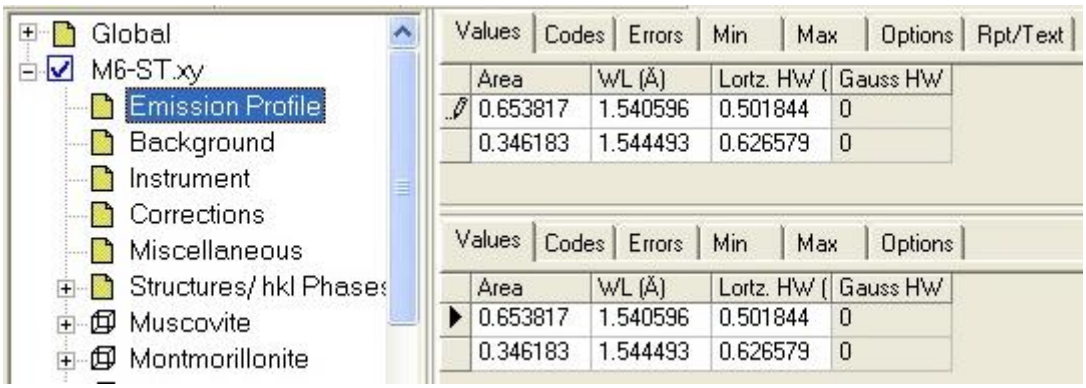


Figura 4.9. Ingreso de datos instrumentales.

2. El background se refina ajustando el orden del polinomio correspondiente (Figura 4.10).

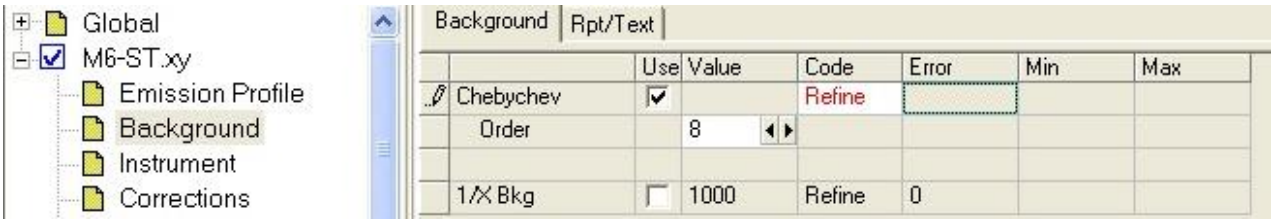


Figura 4.10. Refinamiento del background.

3. En el ítem "Corrections" se refina el parámetro "Zero error" (Figura 4.11).

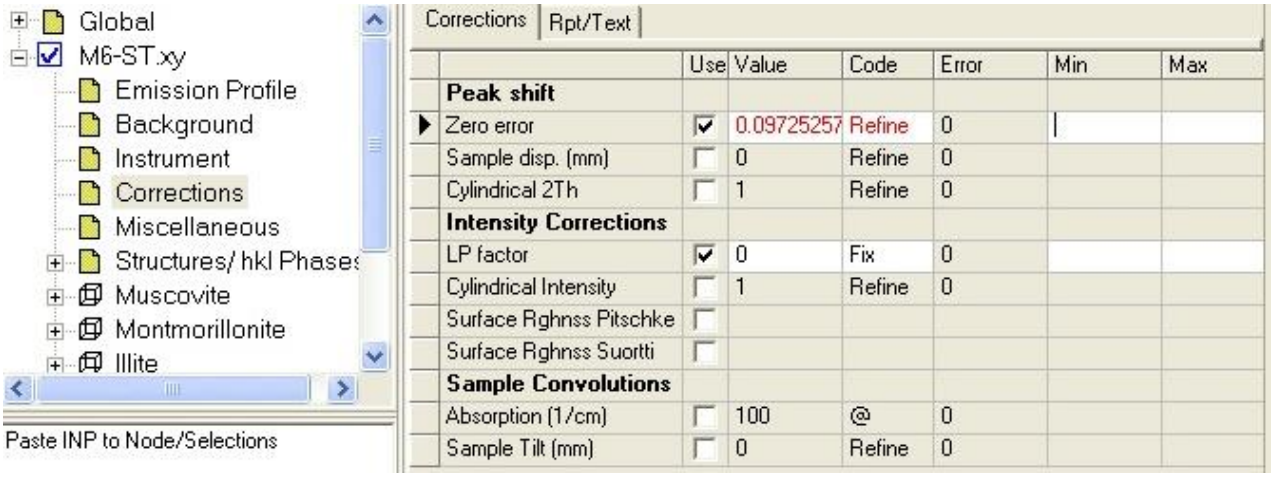


Figura 4.11. Corrección del "Zero error".

4. En la pestaña “Miscellaneous” en la opción “Calc.step” se ingresa el paso de la medida experimental que corresponden al valor de 0.02° (2θ) (Figura 4.12).

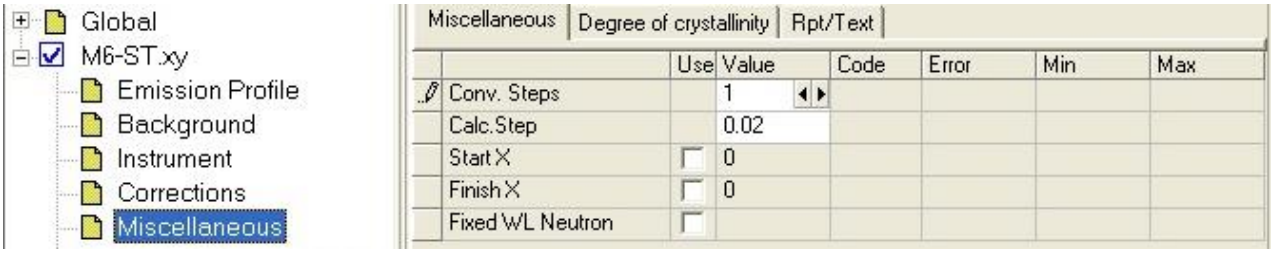


Figura 4.12. Ingreso del paso de la medida experimental.

5. Usando la información obtenida de la identificación de las fases, se preparan las fichas (de formato .srt) las cuales contendrán la información necesaria para modelar la estructura de cada fase.

   A modo de ejemplo detallaremos los pasos seguidos para el refinamiento de la fase del cuarzo. En la figura 4.13 se pueden ver los parámetros *U, V, W, Z, X, Y* correspondientes a la función PV_TCHZ que son refinables. El refinamiento de estos parámetros está asociado con la función que define la forma del pico.

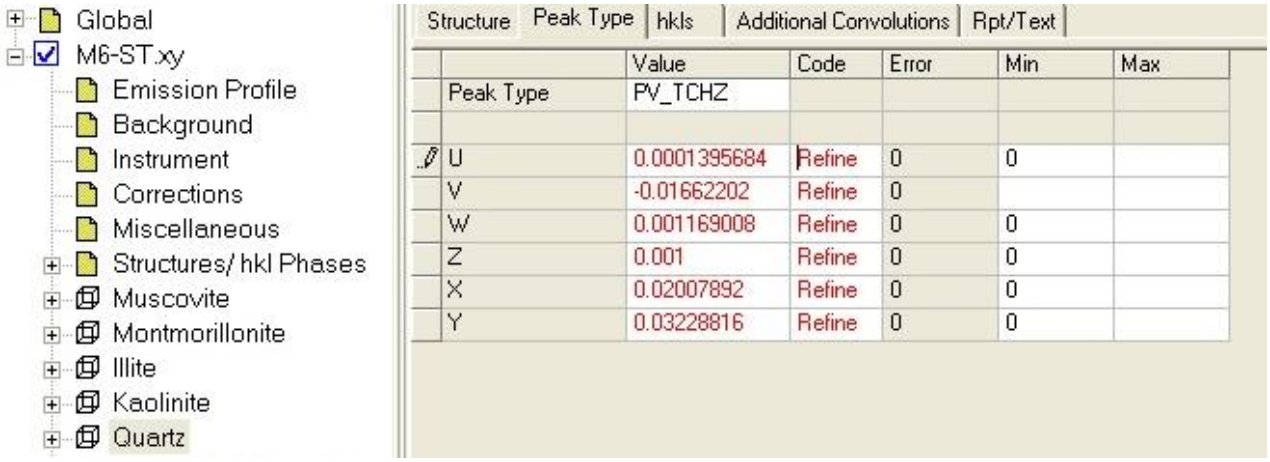


Figura 4.13. Parámetros refinables (en rojo) U, V, W, Z, X, Y de la función de forma de pico

6. Normalmente los parámetros *a* y *c* que corresponden a la celda unitaria se refinan solo en el caso de ser necesario (Figura 4.14).

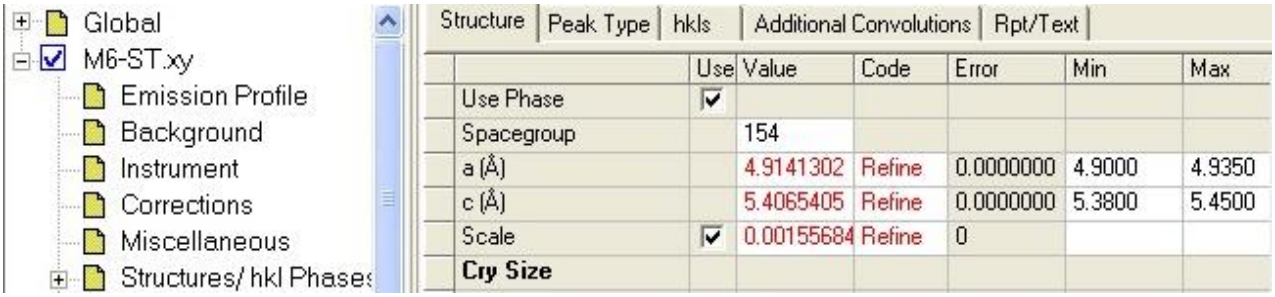


Figura 4.14. Parámetros refinables (en rojo) a y c de la celda unitaria.

7. La Figura 4.15 muestra los valores para las posiciones de los átomos de la fase, estos valores no se refinan a menos de que se tenga un sustento solido para poder justificarlo, debido a que producen cambios sustanciales en las intensidades de los picos de reflexión. Estos parámetros no se refinaron en este trabajo.

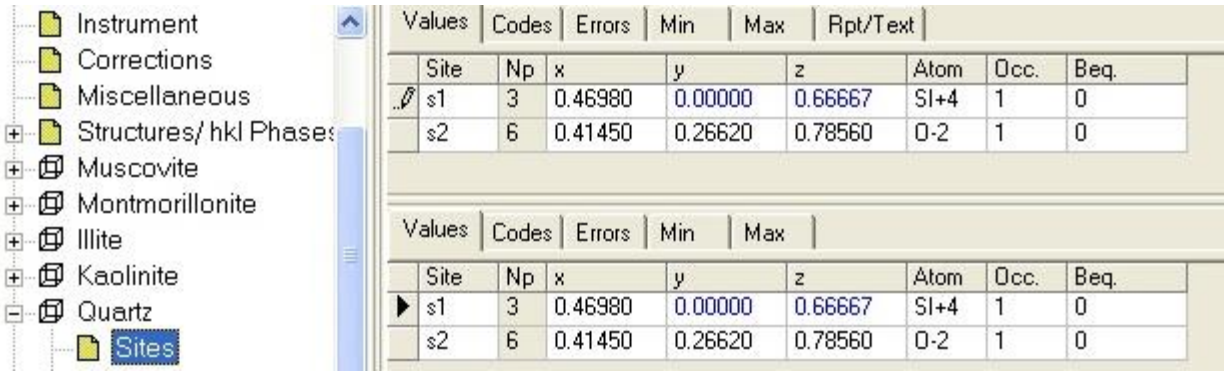


Figura 4.15. Posiciones atómicas.

El proceso de refinamiento descrito se aplica a cada fase de cada medida hecha. La figura 4.16 nos muestra el refinamiento obtenido para la muestra M-ST.

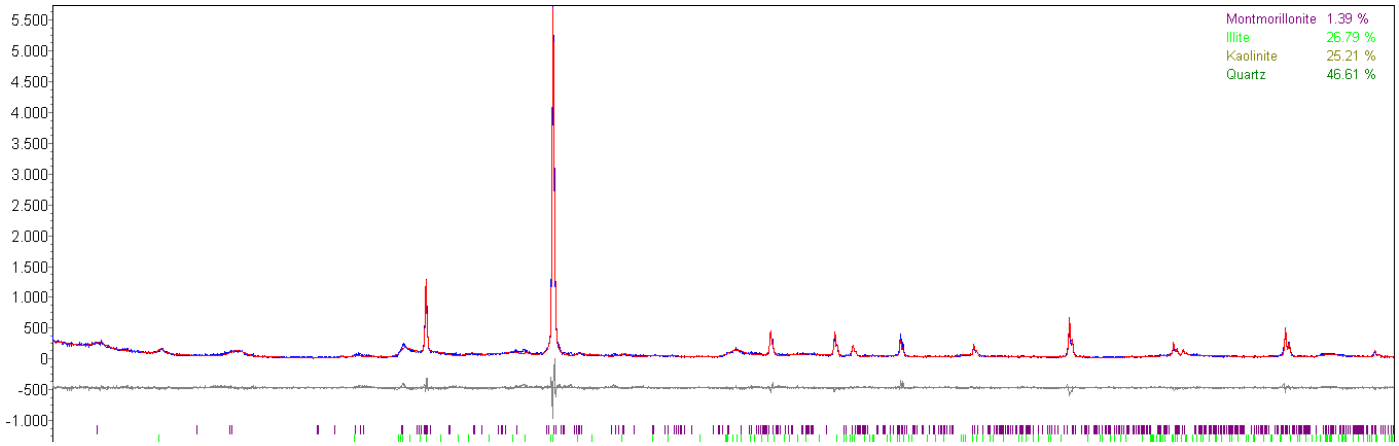


Figura 4.16. Refinamiento Rietveld. Muestra sin tratamiento térmico (M-ST).

Las Figuras 4.17 - 4.20 muestran los resultados del refinamiento obtenidos aplicando el método de Rietveld para todas las muestras, antes y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

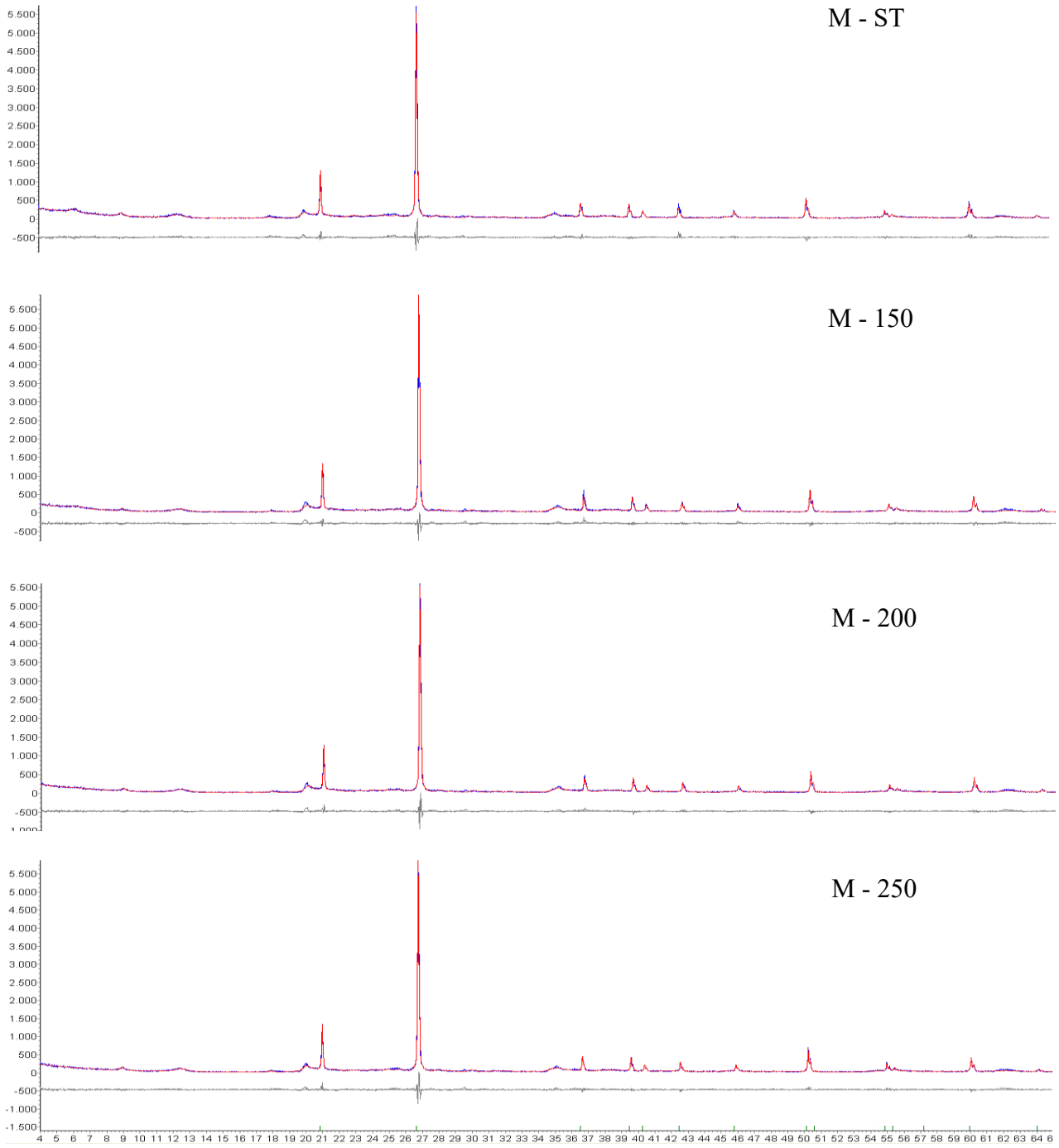


Figura 4.17. Resultado del refinamiento Rietveld para las muestras antes y después del tratamiento térmico a temperaturas desde 150°C hasta 250°C.

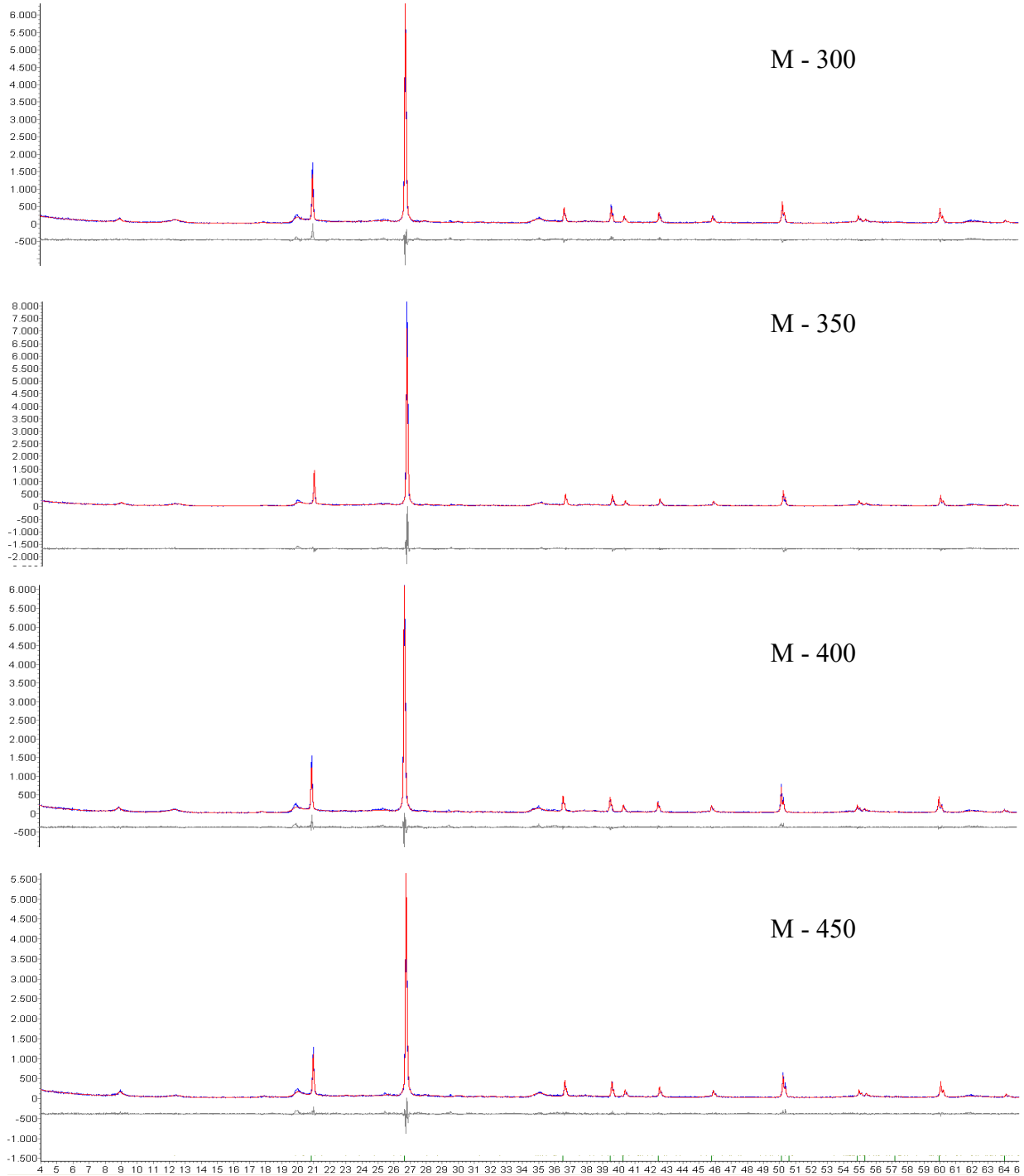


Figura 4.18. Resultado del refinamiento Rietveld para las muestras con tratamiento térmico a temperaturas desde 300°C hasta 450°C.

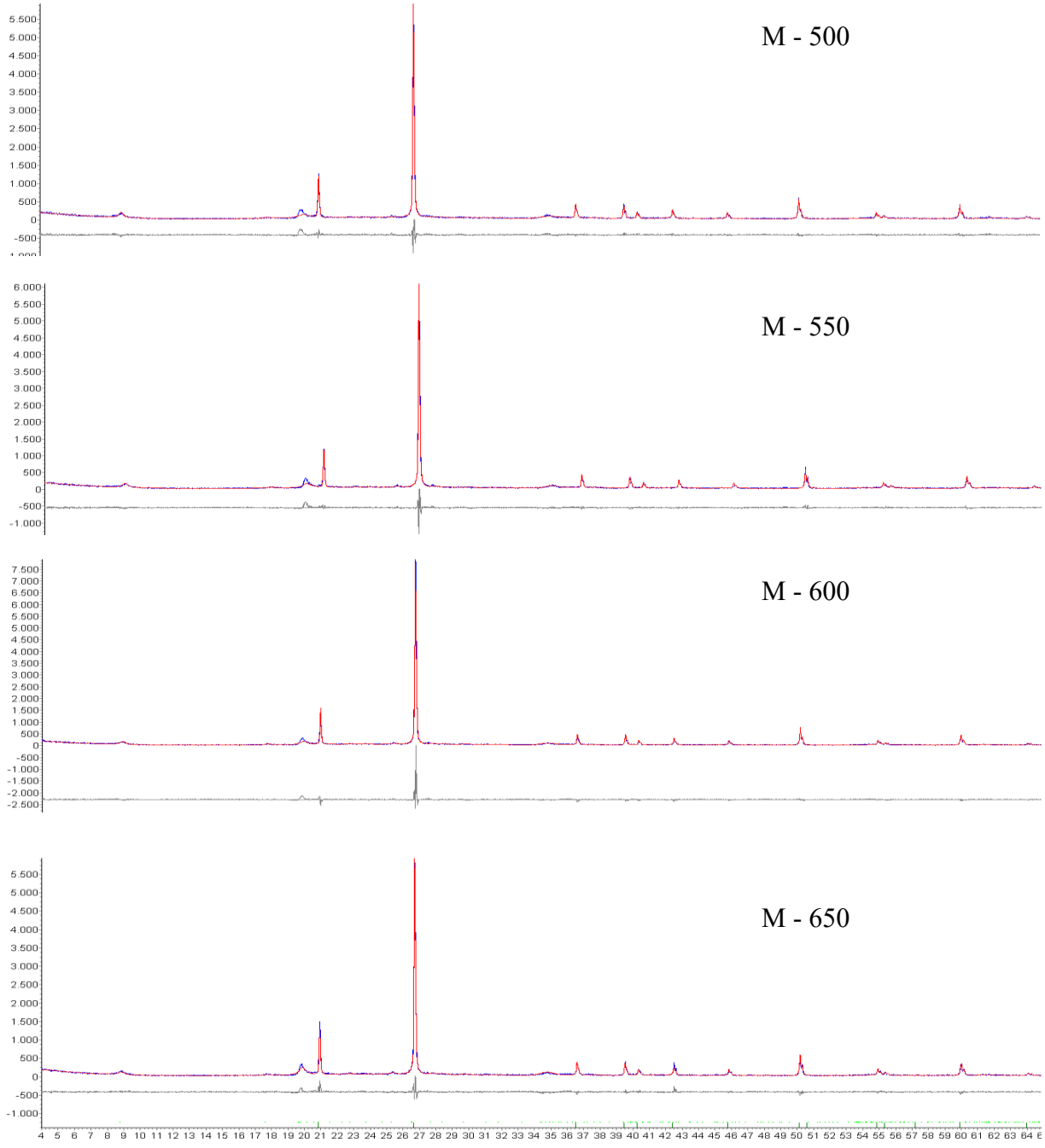


Figura 4.19. Resultado del refinamiento Rietveld para las muestras con tratamiento térmico a temperaturas desde 500°C hasta 650°C.

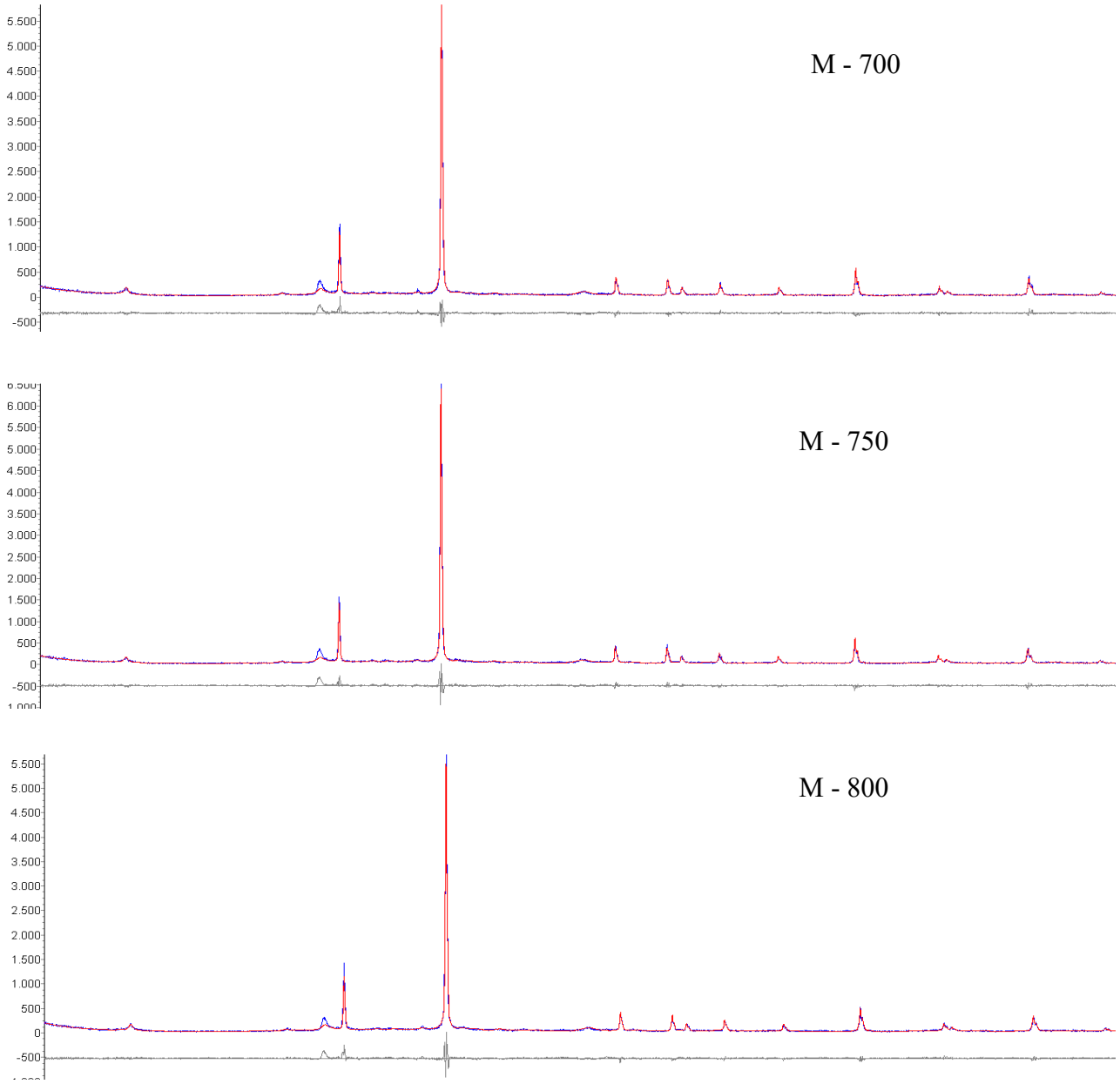


Figura 4.20. Resultado del refinamiento Rietveld para las muestras con tratamiento térmico a temperaturas desde 700°C hasta 800°C.

La tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos por refinamiento Rietveld de los porcentajes en peso de las fases identificadas para las diferentes temperaturas del tratamiento térmico.

Tabla 4.2. Porcentajes en peso de las fases identificadas en cada muestra, obtenidos por refinamiento Rietveld.

Muestra	Porcentaje en peso de las fases identificadas (%)			
	MONTMORILLONITA	ILLITA	CAOLINITA	CUARZO
M-ST	1,14	24,09	28,40	46,37
M-150	1,11	24,61	29,65	44,63
M-200	0,70	24,96	29,67	44,67
M-250	0,61	23,16	30,08	46,15
M-300	0,60	24,40	28,9	46,09
M-350	0,54	25,45	25,70	48,31
M-400	0,56	26,25	25,74	47,44
M-450	0,65	31,31	17,45	50,59
M-500	0,68	45,01	-	54,31
M-550	0,69	43,70	-	55,61
M-600	0,63	39,14	-	60,23
M-650	0,68	40,30	-	59,01
M-700	0,68	37,68	-	61,64
M-750	0,58	36,70	-	62,71
M-800	0,60	37,95	-	61,44

El alto porcentaje de cuarzo presente en las muestras estudiadas se justifica debido a que es uno de los minerales más abundantes y frecuentes de la corteza terrestre y, según Jackson [32], los minerales de arcilla en los grandes grupos de suelos referidos a los factores de formación es tal que los minerales heredados, tales como la illita, el cuarzo, los feldespatos, son más abundantes en arcillas de materiales parentales poco meteorizados y en suelos zonales, así como en grupos intrazonales de Montaña o azonales como la región de Cerro de Pasco.

El refinamiento estructural para el caso de la montmorillonita fue realizado considerando la naturaleza expansiva de esta arcilla, como fue mencionado en la sección 1.3.4 y discutido en la sección 4.3. El cambio en la posición angular del pico (001) de la montmorillonita se debería a una disminución de la distancia interlaminar d_{001} asociada al plano (001), afectando directamente al parámetro ***c*** de la celda unitaria. Considerando este análisis, fue refinado el parámetro ***c*** para cada muestra tratada a diferentes temperaturas**,** obteniendo como resultado los valores d_{001} que presenta la Tabla 4.3 y la Figura 4.21.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos por refinamiento para las distancias interlaminares d_{001} de la montmorillonita-Ca en las muestras tratadas hasta 800ºC.

Muestra	d(Å)
M - ST	14,67
M - 150	14,66
M - 200	14,93
M - 250	9,99
M - 300	9,99
M - 350	10,00
M - 400	10,00
M - 450	10,00
M - 500	10,15
M - 550	10,15
M - 600	10,28
M - 650	10,28
M - 700	10,28
M - 750	10,28
M - 800	10,28

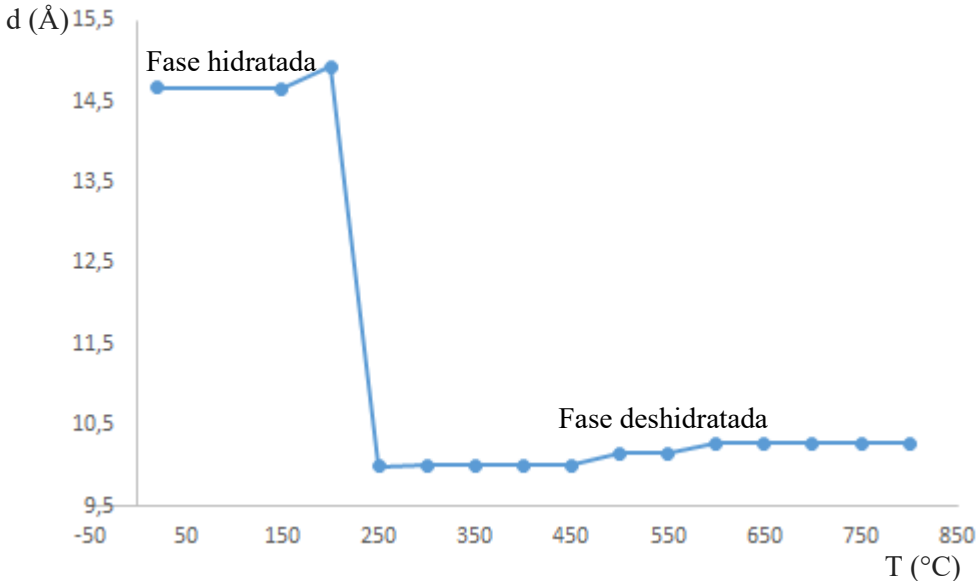


Figura 4.21 Distancia interlaminar de la estructura de la montmorillonita en función de la temperatura.

Como puede verse, la distancia interlaminar d_{001} de la montmorillonita-Ca, de 14,67 Å antes del tratamiento térmico, se reduce a ~10,00 Å a 250°C de calentamiento, presentando una disminución de aproximadamente 4,68 Å. Inicialmente, la montmorillonita-Ca está constituida por cristales de una fase hidratada; al calentarla, principalmente pierde el agua que se aloja en su superficie y poros, pero a medida que su temperatura se incrementa alcanza a expulsar las moléculas de agua que se alojan en la región interlaminar.

Muchos trabajos muestran que las montmorillonitas cálcicas cuyas distancias interlaminares son alrededor de 15 Å, como en nuestro caso, tienen una doble capa de agua en la región interlaminar [33]. Dado que el tamaño promedio de una molécula de agua es alrededor de 2,02 Å [1], en nuestro caso la disminución de d_{001} de aproximadamente 4,68 Å correspondería a la sustracción de dos capas de agua de la región interlaminar. Por ello podemos decir que, a la temperatura de 250 °C, la fase hidratada ya ha perdido la mayor parte del agua alojada en esta región y se convierte en fase deshidratada, modificando su estructura. Como fue comentado en la sección 4.3, este cambio estructural se evidencia en el cambio de posición del pico (001) de la montmorillonita-Ca, de la posición angular $2\theta \approx 5.96°$ para la posición $2\theta \approx 8.9°$. El refinamiento Rietveld que presentamos en la figura 4.21 muestra gráficamente este cambio.

Para el caso de la caolinita, el comportamiento es diferente por ser una arcilla no expansiva.

La tabla 4.4 y la figura 4.22 muestran que la Caolinita no sufre cambios en su distancia interlaminar a medida que se incrementa la temperatura, debido a que, al no ser una arcilla expansiva, los enlaces mantienen unidas a sus capas lo suficientemente fuerte para evitar de que se alojen moléculas de agua entre ellas, esto evita que la arcilla se hinche o contraiga en el proceso decocción.

Como se explicó en la sección 4.3, para temperaturas mayores a 450°C esta estructura colapsa, como también es referido en otro trabajo de investigación [30].

El refinamiento no reveló cambios en la fase de la illita en el rango de temperaturas aplicado, ya que, aunque se produce el fenómeno de deshidroxilización entre los 600°C y 700°C, esta pérdida de agua no afecta considerablemente su estructura, manteniéndose la illita en su forma hidratada hasta los 850° - 1000°C [34].

Respecto al cuarzo, si bien los resultados no presentan cambios estructurales debido al tratamiento térmico hasta 800°C, sin embargo, se observa ligeros aumentos porcentuales con el aumento de la temperatura, lo que podría interpretarse como una mayor cristalización de esta fase.

Tabla 4.4. Resultados obtenidos por refinamiento para las distancias interlaminares d_{001} de la Caolinita en las muestras tratadas hasta 800ºC.

Muestra	d(Å)
M - ST	7,23
M - 150	7,19
M - 200	7,19
M - 250	7,18
M - 300	7,18
M - 350	7,18
M - 400	7,18
M - 450	7,18
M - 500	-
M - 550	-
M - 600	-
M - 650	-
M - 700	-
M - 750	-
M - 800	-

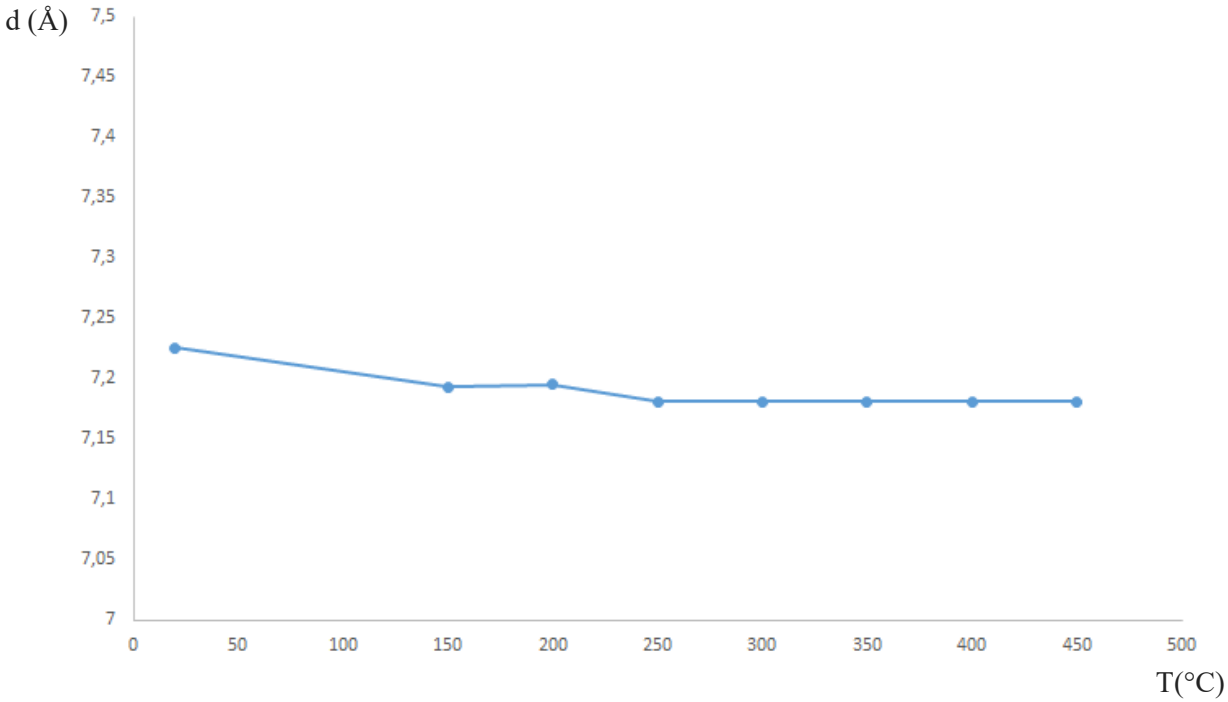


Figura 4.22. Distancia interlaminar de la estructura de la caolinita en función de la temperatura

Dentro de los indicadores considerados para determinar la calidad de ajuste, presentamos en la tabla 4.5 los resultados de R_{wp} y R_e de cada refinamiento. La calidad del refinamiento hecho se sustenta con el indicador S.

Tabla 4.5. Indicadores de calidad del refinamiento.

Muestra	**R_{wp}**	**R_e**	**S**
M-ST	15,30	10,42	1,468
M-150	15,52	10,60	1,464
M-200	15,28	10,80	1,4145
M-250	15,00	10,79	1,390
M-300	15,93	10,81	1,474
M-350	16,72	10,76	1,554
M-400	15,80	10,88	1,452
M-450	14,62	11,01	1,328
M-500	15,36	11,01	1,395
M-550	15,51	10,99	1,411
M-600	16,83	10,71	1,571
M-650	15,19	10,95	1,387
M-700	15,48	11,01	1,406
M-750	16,03	10,92	1,468
M-800	15,97	11,18	1,428

Capítulo 5

Conclusiones

La estabilidad térmica de muestras de arcilla de Cerro de Pasco fue investigada por la técnica de difracción rayos X y el método de Rietveld. Las muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas y evaluadas con medidas de DRX después de cada tratamiento térmico.

Antes del tratamiento térmico, los análisis revelaron la presencia de fases arcillosas como montmorillonita-Ca (1.14%), caolinita (28.40%), illita (24.09%) y gran cantidad de cuarzo (46.37%). Luego del tratamiento térmico, fueron detectados cambios estructurales en las muestras, particularmente en el caso de la arcilla expansiva montmorillonita-Ca que presentó un cambio en su distancia interlaminar d_{001}, de 14,67 Å (temperatura ambiente) a 9,99 Å (250°C), debido a la eliminación del agua contenida principalmente en la región imterlaminar a esta temperatura. Esto explica, visto desde su difractograma, el cambio de posición angular del plano (001) de dicha fase de $2\theta \approx 6.12^{o}$ a $2\theta \approx 8.9^{o}$, aproximadamente. Estos cambios estructurales no se presentan en la caolinita por ser una arcilla no expansiva, al igual que la illita.

Pudo observarse también la disminución gradual del porcentaje en peso de la caolinita, interpretándose este resultado como el proceso hacia el colapso de su estructura entre 450°C y 500°C. Mayor estabilidad térmica presentó la illita, con ligeras variaciones porcentuales durante el tratamiento térmico, sin comprometer su estructura. La fase de cuarzo no presentó cambios estructurales durante el tratamiento térmico, pero sí ligeros aumentos porcentuales con el aumento de la temperatura, lo que induce a concluir que se debería a una mayor cristalización de esta fase con el calentamiento.

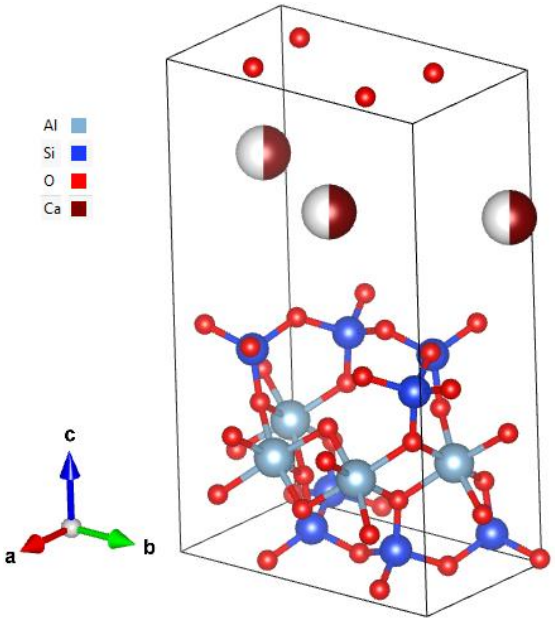
Otra de las conclusiones que resultan de este trabajo es que el método de Rietveld constituye una herramienta muy útil a la hora de entender los cambios que se producen en la estructura de sistemas desordenados como las arcillas debido a la temperatura, pues no sólo permite confirmar la identificación de la composición mineralógica de estos materiales, sino también determinar cuantitativamente esta composición con alta precisión y rapidez.

Anexo I

Estructuras cristalinas y parámetros estructurales de las fases identificadas

MONTMORILLONITA-Ca

Phase 1: Montmorillonite	1.136 %
Spacegroup	P1
Lattice parameters	
a (Å)	5.2649378
b (Å)	8.3897855
c (Å)	14.6718171
alpha (°)	89.82183
beta (°)	88.8762
gamma (°)	89.81758



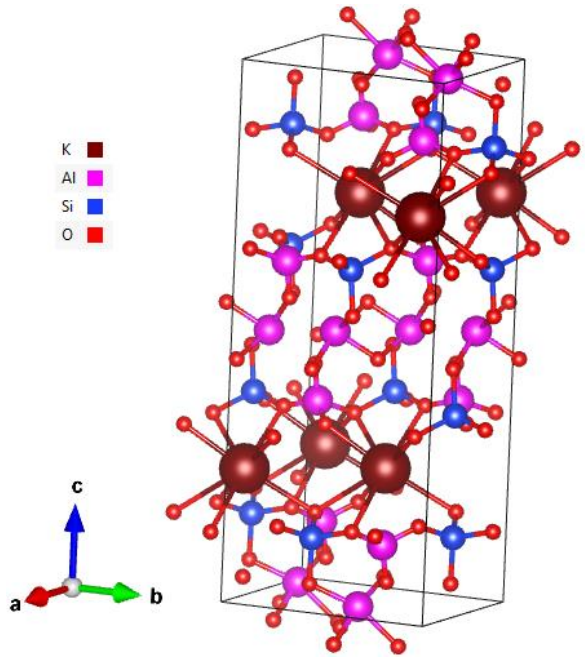
Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	1	0.87530	0.33300	0.22140	Al+3	1	0.02
s2	1	0.87530	0.66700	0.22140	Al+3	1	0.02
s3	1	0.37530	0.83300	0.22140	Al+3	1	0.02
s4	1	0.37530	0.16700	0.22140	Al+3	1	0.02
s5	1	0.55880	0.32900	0.04300	Si+4	1	0.02
s6	1	0.55880	0.67100	0.04300	Si+4	1	0.02
s7	1	0.69190	0.82900	0.39990	Si+4	1	0.02
s8	1	0.69190	0.17100	0.39990	Si+4	1	0.02
s9	1	0.05880	0.82900	0.04300	Si+4	1	0.02
s10	1	0.05880	0.17100	0.04300	Si+4	1	0.02
s11	1	0.19190	0.32900	0.39990	Si+4	1	0.02
s12	1	0.19190	0.67100	0.39990	Si+4	1	0.02
s13	1	0.51340	0.50000	0.00990	O-2	1	0.02
s14	1	0.82800	0.72800	0.00000	O-2	1	0.02
s15	1	0.82800	0.27200	0.00000	O-2	1	0.02
s16	1	0.49540	0.00000	0.15200	O-2	1	0.02
s17	1	0.56820	0.69100	0.14870	O-2	1	0.02
s18	1	0.57220	0.30900	0.14870	O-2	1	0.02
s19	1	0.73730	0.00000	0.43290	O-2	1	0.02
s20	1	0.42270	0.22800	0.44280	O-2	1	0.02
s21	1	0.42270	0.77200	0.44280	O-2	1	0.02
s22	1	0.75530	0.50000	0.29080	O-2	1	0.02
s23	1	0.68240	0.19100	0.29410	O-2	1	0.02
s24	1	0.67840	0.80900	0.29410	O-2	1	0.02
s25	1	0.01340	0.00000	0.00990	O-2	1	0.02
s26	1	0.32800	0.22800	0.00000	O-2	1	0.02
s27	1	0.32800	0.77200	0.00000	O-2	1	0.02
s28	1	0.99540	0.50000	0.15200	O-2	1	0.02
s29	1	0.06820	0.19100	0.14870	O-2	1	0.02
s30	1	0.07220	0.80900	0.14870	O-2	1	0.02
s31	1	0.23730	0.50000	0.43290	O-2	1	0.02
s32	1	0.92270	0.72800	0.44280	O-2	1	0.02
s33	1	0.92270	0.27200	0.44280	O-2	1	0.02
s34	1	0.25530	0.00000	0.29080	O-2	1	0.02
s35	1	0.18240	0.69100	0.29410	O-2	1	0.02
s36	1	0.17840	0.30900	0.29410	O-2	1	0.02
s37	1	0.18930	0.00000	0.72150	Ca	0.5	0.02
s38	1	0.68930	0.50000	0.72150	Ca	0.5	0.02

http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php

ILLITA

Phase 2 : Illite	24.095 %
Spacegroup	C2/c
Lattice parameters	
a (Å)	5.1936269
b (Å)	8.9896282
c (Å)	20.1136447
beta (°)	95.92194

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	4	0.00000	0.09010	0.25000	K+1	0.88	0
s2	8	0.44320	0.26350	0.13650	Si+4	0.56	0
					Al+3	0.44	0
s3	8	0.25860	0.08280	0.00680	Al+3	1	0
s4	8	0.48250	0.92970	0.13700	Si+4	1	0
s5	8	0.46230	0.91940	0.05050	O-2	1	0
s6	8	0.42590	0.10390	0.15300	O-2	1	0
s7	8	0.22260	0.83680	0.16850	O-2	1	0
s8	8	0.27350	0.37220	0.16780	O-2	1	0
s9	8	0.40800	0.56710	0.04540	O-2	1	0
s10	8	0.38350	0.26650	0.06630	O-2	1	0

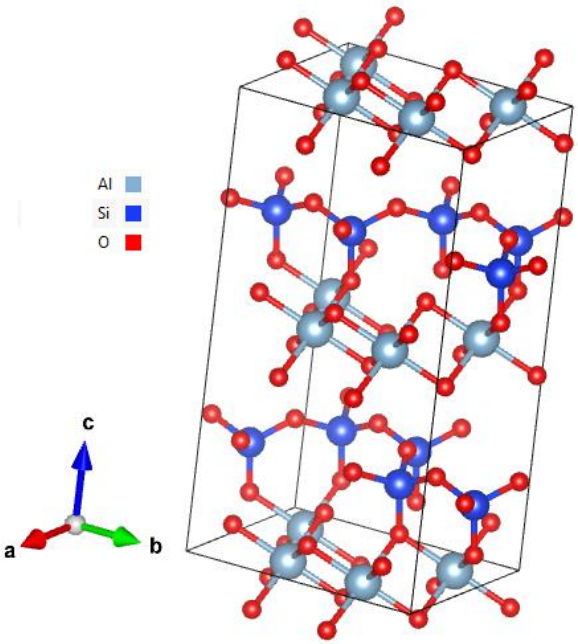


http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php

CAOLINITA

Phase 3 : Kaolinite	28.404 %
Spacegroup	C1
Lattice parameters	
a (Å)	5.1497256
b (Å)	8.9502408
c (Å)	7.5150690
alpha (°)	92.3
beta (°)	105.8
gamma (°)	89.45329

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	2	0.99420	0.33930	0.09090	SI+4	1	0
s2	2	0.50640	0.16650	0.09130	SI+4	1	0
s3	2	0.29710	0.49570	0.47210	AL+3	1	0
s4	2	0.79260	0.33000	0.46990	AL+3	1	0
s5	2	0.05010	0.35390	0.31700	O-2	1	0
s6	2	0.12140	0.66040	0.31750	O-2	1	0
s7	2	0.00000	0.50000	0.00000	O-2	1	0
s8	2	0.20850	0.23050	0.02470	O-2	1	0
s9	2	0.20120	0.76570	0.00320	O-2	1	0
s10	2	0.05100	0.96980	0.32200	O-2	1	0
s11	2	0.96490	0.16650	0.60510	O-2	1	0
s12	2	0.03480	0.47690	0.60800	O-2	1	0
s13	2	0.03340	0.85700	0.60940	O-2	1	0

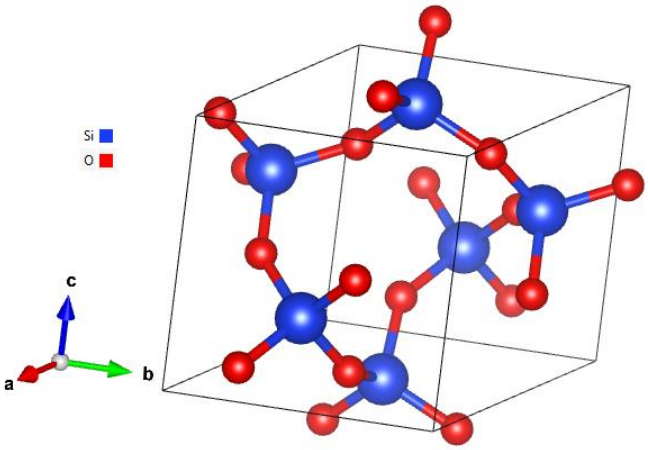


http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php

CUARZO

Phase 4 : Quartz	46.366 %
Spacegroup	154
Lattice parameters	
a (Å)	4.9141302
c (Å)	5.4065405

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	3	0.46980	0.00000	0.66667	SI+4	1	0
s2	6	0.41450	0.26620	0.78560	O-2	1	0



http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php

Anexo II

Trabajos publicados

Articulo: **"Structural changes in clays subjected to heat treatment: an analysis by structural refinement using the Rietveld method"** aceptado para su publicación en la REVISTA MEXICANA DE FÍSICA. **ISSN: 2683-2224 (on line), 0035-001X (print).**

Revista Mexicana de Física
Apartado Postal 70-348, Coyoacán, 04511 México, D.F. • Tel/Fax (52-55) 56 22-4848, 56 22-4946

April 26, 2021.

Dr. Mauro Quiroga Agurto
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Perú.

Dear Dr. Mauro Quiroga Agurto:

We are pleased to inform you that your paper titled:

"Structural changes in clays subjected to heat treatment: an analysis by structural refinement using the Rietveld method",

has been accepted for publication in Revista Mexicana de Física.

Sincerely,

Alejandro Ayala
Chief Editor.

Sociedad Mexicana de Física, A.C. - Departamento de Física, 2°. Piso - Facultad de Ciencias, UNAM - Ciudad Universitaria
C.P. 04510, Delegación Coyoacán, México, D. F. • e-mail: rmf@ciencias.unam.mx • http://rmf.smf.mx

Encuentro Científico Internacional Perú 2019 de Invierno (30 de julio-1 de agosto, 2019). Presentación del trabajo: *Estudio de la estabilidad térmica de arcillas por la técnica de difracción de rayos X y método de Rietveld.* Publicado en el Libro de Resúmenes17 del evento.

Estudio de la estabilidad térmica de arcillas por la técnica de difracción de rayos X y método de Rietveld

Mauro Quiroga Agurto, Elvira L. Zeballos Velásquez

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézaga 375, Ciudad Universitaria, Lima, Perú

Resumen

Las arcillas engloban un grupo de minerales con diferentes características y múltiples aplicaciones tecnológicas. Se utiliza tanto en la elaboración de cerámica tradicional como para nuevos materiales útiles en la actualidad. En este trabajo fueron investigadas arcillas provenientes de cantera de la región de Cerro de Pasco. Presentamos resultados de los cambios estructurales producidos en las arcillas al ser sometidas a tratamiento térmico entre 150 ºC y 400 ºC, con intervalos de 50 ºC. Medidas de difracción de rayos X fueron realizadas antes y después de cada tratamiento para determinar la composición de las muestras. Fueron identificadas fases de montmorillonita-Ca, caolinita, muscovita y cuarzo. El refinamiento estructural por el método de Rietveld confirmó esta identificación y reveló los cambios en la estructura de las muestras, así como el porcentaje en peso de cada fase. Como resultado del tratamiento térmico se produjo la disminución progresiva de la fase arcillosa, así como de la distancia interlaminar del plano (001) de la montmorillonita-Ca: de 14.66893 Å (temperatura ambiente) a 10.00158 Å (200 ºC), debido a la contracción de la estructura provocada por el aumento de temperatura, afectando la distancia interlaminar del sistema [1,2].

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

Abstract

The clays include a group of minerals with different characteristics and multiple technological applications. It is used both in the production of traditional ceramics and for new materials that are currently useful. In this work, clays from the quarry of the Cerro de Pasco region were investigated. We present results of the structural changes produced in clays when subjected to thermal treatment between 150 ºC and 400 ºC, with intervals of 50 ºC. X-ray diffraction measurements were made before and after each treatment to determine the composition of the samples. They were identified phases of montmorillonite-Ca, kaolinite, muscovite and quartz. The structural refinement by the Rietveld method confirmed this identification and revealed the changes in the structure of the samples, as well as the percentage by weight of each phase. As a result of the heat treatment, the clayey phase as well as the interlaminar distance of the (001) plane of the montmorillonite-Ca: from 14.66893 Å (room temperature) to 10.00158 Å (200 ºC), due to the contraction of the structure caused by the increase in temperature, affecting the interlaminar distance of the system [1,2].

Keywords: *clay, X-ray diffraction, Rietveld method.*

Referencias

[1] P. Bala, B. K. Samantary, and S. K. Srivastavas, Bull. Mater. Sci. 23 (1) 61-67

[2] E. L. Zeballos-Velásquez, M. V. Miñano, P. C. Melero, E. Tello, A. L. Trujillo, M. E. Mejía, Electron. J. Nanoc. Moletrón 11 (1) 2001-2018.

E- mail: mquirogaa@unmsm.edu.pe

Link: https://eciperu.net/2019/07/01/libro-de-resumenes-del-eci-2019-2/.

DOI: https://doi.org/10.33017/ReCyTPeru2019.0001/

XXVIII Simposio Peruano de Física (25 al 29 de noviembre de 2019. Trujillo - Perú).
Presentación del trabajo: *Estudio de la estabilidad térmica de arcillas por la técnica de difracción de rayos X y método de Rietveld.* Publicado en el Libro de Resúmenes del evento.

PA-25

Estudio de la estabilidad térmica de arcillas por la técnica de difracción de rayos X y método de Rietveld

Mauro Quiroga Agurto[1*]

[1]Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú

Las arcillas engloban un grupo de minerales con diferentes características y múltiples aplicaciones tecnológicas. Se utiliza tanto en la elaboración de cerámica tradicional como para nuevos materiales útiles en la actualidad. En este trabajo fueron investigadas arcillas provenientes de cantera de la región de Cerro de Pasco. Presentamos resultados de los cambios estructurales producidos en las arcillas al ser sometidas a tratamiento térmico entre 150°C y 800°C, con intervalos de 50°C. Medidas de difracción de rayos X fueron realizadas antes y después de cada tratamiento para determinar la composición de las muestras. Fueron identificadas fases de montmorillonita-Ca, caolinita, muscovita y cuarzo. El refinamiento estructural por el método de Rietveld confirmó esta identificación y reveló los cambios en la estructura de las muestras, así como el porcentaje en peso de cada fase. Como resultado del tratamiento térmico se produjo la disminución progresiva de la fase arcillosa así como de la distancia interlaminar del plano (001) de la montmorillonita-Ca: de 14.66893 Å (temperatura ambiente) a 10.00158 Å (200°C), debido a la contracción de la estructura provocada por el aumento de temperatura, afectando la distancia interlaminar del sistema [1,2]. Otro efecto del tratamiento térmico fue la disminución progresiva y eventual desaparición de la fase de la caolinita a una temperatura aproximada de 500°C. [3].

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

***Correspondiente autor :** mauroquirogaa@gmail.com

Referencias :

[1] P. Bala, B. K. Samantary, and S. K. Srivastavas. Bull. Mater. Sci. Vol 23, N° 1, pp 61-67

[2] E. L. Zeballos-Velásquez, M. V. Miñano, P. C. Melero, E. Tello, A. L. Trujillo, M. E. Mejía. Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. Vol. 11, N° 1, pp 2001-2018

[3] Zeballos E.L.; Melero, P.C.; Trujillo, A.L.; Mejía, M.E. estudio estructural de arcillas de chulucanas por difracción de rayos x y método de rietveld. Vol. 19 N.02 (2014) 159 - 170.

Link: http://www.soperfi.org/web/spf2019/

DOI: https://drive.google.com/file/d/1qO0QTWe6khzZiq_qXU4mY_1IyakozLqn/view

Bibliografía

[1] Zeballos, 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. Internet. Electronic journal 2013, vol. 11, N°1, pp 2001-2018.

[2] Melero, P.C. Tesis de licenciatura, UNMSM. Lima, Perú (2015).

[3] Zeballos, E.L.; Melero, P.C.; Trujillo, A.L.; Mejía, M.E. Estudio estructural de arcillas de Chulucanas por difracción de rayos X y Método de Rietveld. Revista materia, vol. 19, N°2 (2014), pp 159 - 170.

[4] Will. G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006 Printed in Germany, pp 41 – 48.

[5] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/ TOPAS P. versión 3.0. *Technical Reference,* BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.

[6] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/ TOPAS P. versión 3.0. *User´s Manual*, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.

[7] A. Galeano, Tesis doctoral, Univ. Salamanca (2011), pp 18.

[8] C. Jiang, S. Pang, F. Ouyang, J. Ma, J. Jiang, J. Hazard. Mater. 174 (2010), pp 813 - 817.

[9] J. Amigo, M. Clarie, J. Brianzo, R. Coy, J. Solans. Cristalografia. ed. Rueda. Madrid-España. 1981, pp 1 – 17.

[10] I. Bernal, H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica & J. Quintero. Análisis próximo de arcillas para cerámica. Rev. Acad. Colombia 2003, pp 569-578.

[11] E. Besoain. Mineralogía de arcillas y suelos. Costa Rica 1985, pp 189 – 192.

[12] M. Brown. J. Tesis doctoral. Unv. Buenos Aires. 2011, pp 6 – 9.

[13] Grim R.E., Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill. New York, (1962), pp 422.

[14] Mott C.J.B., Clay minerals – an introduction. Catal. Today 2 (1988), pp 199 -208.

[15] C. Pico. M, M. López G, M. Vaiga L. Cristalo-química de materiales. Editorial síntesis, 2007.

[16] Braja M. Das. Soild mechanics manual. 5ta edición, 1997.

[17] Eisberg. Resnick. Física cuántica, Átomos moléculas, sólidos, núcleos y partículas. Limusa Wiley 2013, pp 62- 63.

[18] Robert M. Eisberg. Fundamentos de física moderna., Limusa 2013, pp 469-470.

[19] Guinebretiére R. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. ISTE Ltd, 2007.

[20] Brindley G.W., Brown G. (Eds.), Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical society. London, (1980), pp 311 -316.

[21] R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction to X-ray, powder diffractometry John Wiler and Sons, (1996), pp. 47-94.

[22] R.L. S Nyder, J.Fiala y H.J. Bunge. Defect and microstructure, analysis by diffraction, Oxford, 1999, pp. 29-124,570-590.

[23] L. Fuentes. Introducción al método Rietveld. Sociedad mexicana de cristalografía, A.C. Centro de investigación de minerales avanzados, S.C. Mexico 2004. pp 75 – 79.

[24] J.D. Hanawalt, H.W. Rinn and L.K. Frevel, Chemical analysis by X-ray diffraction, ind. Eng. Chem, anal. ed. 10, 457 – 513 (1938).

[25] C. G Reaves, J. appl. cryst. 18(1985), pp 48-50.

[26] R. A. Young, the Rietveld method, monographs on crystallography. Oxford univ. Press (1993), pp. 1-36, 61-92, 102-160 y 259-273.

[27] R. A. Young. E Prince; R.A. Sparks. Appl. Cryst. (1982), 15, pp 357-359.

[28] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Second edition. ed. Springer 2008, pp 170 – 173.

[29] P. Bala, B. K. Samantary, and S. K. Srivastavas. Dehydration transformation in Ca-montmorillonite. Bull. Mater. sci. vol 23, N° 1, pp 61-67.

[30] J. Garcia Guinea, V. Correcher and F. J. Vallefuentes. Radiation protection dosimetry. vol. 84, Nuclear technology publishing (1999), pp 507–510.

[31] International center for diffraction data® (icdd®), Inorganic crystal structure database (icsd).

[32] Jackson, M.L. Frecuency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. Proc. 6th nat. conf. Clays and clay minerals: 133-143., Nueva York, Pergamon press, 1958.

[33] Odriozola, G., Aguilar, J.F. “Stability of Ca-montmorillonite hydrates: A computer simulation study”, J. Chem. Phys., v.123, n.17, 2005.

[34] J. Linares, F. Huertas, J. Campel. La arcilla como material cerámico. características y comportamiento. Sección de fisicoquímica y geoquímica mineral. estación experimental del Zaidin (C.S.I.C) de granada, pp. 489.

[35] Landinez, D., Calvo, M., Cárdenas, C. Caracterización de material arcilloso obtenido del rio Guaviare, vereda de La Paz, Colombia. Boletín de ciencias de la Tierra. Núm. 44, 2018. Universidad Nacional de Colombia.

[36] Martinez, Raquel (2015), Organización y gestión de la fabricación de pastas cerámicas. E-learning S.L. pp. 150.

[37] Martinez, G. Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo Hidrocalcita de Cobalto. Tesis. 2007. pp: 3, 7. Instituto Politécnico Nacional. México, D. F.

[38] Santos. O. Síntesis y caracterización de cerámicos piezoeléctricos base titanatos alcalinos de bismuto. Tesis. Maestro en tecnología avanzada (2001) México. pp: 60.

[39] Rodriguez, J. Fundamentos de cristalografía física. Dep. Física Univ. Nacional de Colombia (1986) pp: 3, 25.

[40] Kittel, Ch. Introducción a la física del estado sólido (2003) 3ra edición. Reverte. S. A.