

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA
ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA:
ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y MÉTODO
DE RIETVELD”**

**SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO
PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN FÍSICA**

LUIS MIGUEL ANGEL LIZARRAGA MATTO

Callao, 2021

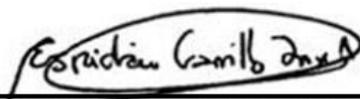
PERÚ

HOJA DE REFERENCIA DEL JURADO Y APROBACIÓN

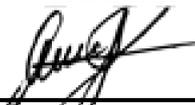
“INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA: ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y MÉTODO DE RIETVELD”

Luis Miguel Angel Lizarraga Matto

Tesis presentada a consideración del Cuerpo Docente de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, como parte de los requisitos para obtener el Título Profesional de Licenciado en Física. Aprobado por:



Dr. Jorge Abel Espichán Carrillo
Presidente



Dr. Walter Flores Vega
Vocal



Mg. Luis Rosas Ángeles Villón
Secretario



Lic. Carlos Alberto Quiñones Monteverde
Asesor



Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez
Co-Asesor

Callao – Perú

2021

DEDICATORIA

Al forjador de mi camino, a mi padre celestial, Él que me acompaña y me levanta de mi continuo tropiezo, al creador de todas las personas que fueron, son y serán parte de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A mi padre Luis Alejandro, Lizarraga Valdivia por brindarme el apoyo incondicional para poder cumplir todo lo que me he propuesto a lo largo de mi vida.

A mi esposa Luzdina, Farfán Cordova por su apoyo, paciencia, sacrificio y comprensión para poder cumplir mis metas.

A mis asesores Carlos Alberto, Quiñones Monteverde y Elvira Leticia, Zaballos Velásquez por su compromiso, su dedicación, su tiempo y paciencia para asistirme en el desarrollo de mi trabajo de investigación.

ÍNDICE

INDICE	1
TABLAS DE CONTENIDO	3
RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	8
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
1.1. Descripción de la realidad problemática	11
1.2. Formulación del problema	12
1.3. Objetivos	12
1.4. Limitantes de la investigación	13
II. MARCO TEÓRICO	14
2.1. Antecedentes: Internacional y nacional	14
2.2. Bases teóricas	17
2.3. Conceptual	39
2.4. Definición de términos básicos	39
III. HIPÓTESIS Y VARIABLES	41
3.1. Hipótesis	41
3.2. Definición conceptual de variables	41
3.3. Operacionalización de variable	42
IV. DISEÑO METODOLÓGICO	43
4.1. Tipo y diseño de investigación	43
4.2. Método de investigación	43
4.3. Población y muestra	44
4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado	44
4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información	44
4.6. Análisis y procesamiento de datos	45
V. RESULTADOS	47
5.1. Resultados descriptivos	47
5.2. Resultados inferenciales	57

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	58
6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	58
6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares	59
6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes	60
CONCLUSIONES	61
RECOMENDACIONES	63
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	64
ANEXOS	67
- Matriz de Consistencia	69
- Estructura cristalina de las fases identificadas	70
- Datos obtenidos por refinamiento Rietveld con el programa TOPAS (Total Pattern Analysis Solution), BRUKER AXS	79
- Trabajo presentado en evento internacional	84

TABLAS DE CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS	Página
Figura N° 2.1. Composición de las arcillas	18
Figura N° 2.2. Esquema de las capas tetraédrica y octaédrica que componen la estructura de los filosilicatos	18
Figura N° 2.3. Unidades estructurales 1:1 y 2:1 de los filosilicatos	19
Figura N° 2.4. Modelo de una arcilla Montmorillonita mostrando su relación 2:1 y su distancia interlaminar	21
Figura N° 2.5. Efecto de la diferencia de trayectoria sobre la fase relativa	22
Figura N° 2.6. Difracción de los rayos x por un cristal	24
Figura N° 2.7. La geometría de la ley de Bragg para la difracción de los rayos x por un conjunto de planos de un cristal con una distancia interplanar	26
Figura N° 2.8. Celdilla elemental con los parámetros a, b, c, α , β y γ que caracterizan la red espacial en conjunto: x, y, z es el sistema de coordenadas cristalógraficas	26
Figura N° 2.9. Tarjeta típica del pdf 628 del conjunto 5 correspondiente al cloruro de sodio	32
Figura N° 2.10. Tarjeta 461212 del óxido de aluminio de la base de datos del powder diffraction file (pdf)	34
Figura N° 5.1. Fases identificadas en la muestra P-STT	48
Figura N° 5.2. Difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico (P-STT) y las tratadas hasta 400°C	49
Figura N° 5.3. Desplazamiento del pico (001) de la Montmorillonita-Ca, de la posición $\sim 6,2^\circ$ a $\sim 8,9^\circ$ (2θ), con el aumento de la temperatura	51
Figura N° 5.4. Modelamiento de los haces de rayos x difractados por la muestra P-STT, mediante refinamiento estructural por el método de Rietveld	52

Figura N° 5.5. Refinamiento estructural por el método de Rietveld correspondiente a la muestra P-STT y las tratadas térmicamente hasta 400°C	53
Figura N° 5.6. Influencia de la temperatura en la distancia interlaminar de la Montmorillonita-Ca (arcilla expansiva) y la Caolinita (arcilla no-expansiva)	55
Figura N° A.1. Estructura cristalina de Montmorillonita-Ca	70
Figura N° A.2. Estructura cristalina de la Vermiculita	72
Figura N° A.3. Estructura cristalina de la Nacrita	73
Figura N° A.4. Estructura cristalina de la Caolinita	75
Figura N° A.5. Estructura cristalina de la Illita	76
Figura N° A.6. Estructura cristalina del Cuarzo	77
Figura N° A.7. Estructura cristalina de la Albita	78
Figura N° B.1. Muestra P-STT	79
Figura N° B.2. Muestra P-100	80
Figura N° B.3. Muestra P-200	81
Figura N° B.4. Muestra P-300	82
Figura N° B.5. Muestra P-400	83
Figura N° C.1. Resumen presentado en el encuentro científico internacional 2019 de invierno	84

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Tabla N° 5.1. Fases identificadas con sus códigos PDF	50
Tabla N° 5.2. Valores de d_{001} (en nm) de la Montmorillonita-Ca y Caolinita en muestras tratadas hasta 400°C, obtenidos por refinamiento estructural mediante el método Rietveld	54
Tabla N° 5.3. Porcentajes en peso (%) de las fases de las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas hasta 400 °C, determinados por refinamiento Rietveld	56
Tabla N° 5.4. Índices “R” de refinamiento y calidad “S” de refinamiento	57
Tabla N° 6.1. Valores de d_{001} (en nm) de la Montmorillonita-Ca	59
Tabla N° 6.2. Variaciones de los porcentajes en peso de la fase Montmorillonita-Ca	60

RESUMEN

En la fabricación de piezas cerámicas, uno de los procesos más importantes es el secado de las piezas. Es importante resaltar que altas temperaturas afectan a las piezas cerámicas, puesto que, perdiendo humedad, las piezas se rajan. Si determinamos el comportamiento de la estructura cristalina de la arcilla del tipo expansiva con la temperatura, como la Montmorillonita, podremos determinar una temperatura óptima de trabajo en el horno que permita evitar las rajaduras en las piezas cerámicas en el proceso de secado, lo cual, actualmente, significa una pérdida económica para los artesanos.

Con el propósito de investigar este problema, en el presente trabajo se estudió la influencia de la temperatura en la estructura cristalina de la Montmorillonita por Difracción de rayos X. Se determinó cuantitativamente los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de las fases después de cada tratamiento térmico por el Método de Rietveld.

Del análisis por difracción de rayos X de las muestras de arcilla sometidas a tratamiento térmico, se determinó que éstas mostraron modificaciones estructurales debido a la deshidratación. Fueron identificadas las fases de Montmorillonita-Ca, Vermiculita, Nacrita, Caolinita, Illita, Cuarzo y Albita. El tratamiento térmico de 100° a 400°C produjo transformaciones en las muestras, tales como, la disminución progresiva de la distancia interlaminar de la Montmorillonita-Ca: de 1,467 nm (temperatura ambiente) a 1,009 nm (300°C), debido a la remoción del agua contenida en la región interlaminar. Los valores del índice de calidad de refinamiento S evidencian resultados satisfactorios para todos los casos evaluados.

Palabras clave: arcilla, tratamiento térmico, difracción de rayos X, método de Rietveld.

ABSTRACT

In the manufacture of ceramic pieces, one of the most important processes is the drying of the pieces. It is important to highlight that high temperatures affect the ceramic pieces, since, losing moisture, the pieces crack. If we determine the behavior of the crystalline structure of the clay of the expansive type with the temperature, such as Montmorillonite, we can determine an optimal working temperature in the oven that allows to avoid cracks in the ceramic pieces in the drying process, which currently, it means an economic loss for artisans.

For this purpose, in the present work the influence of temperature on the crystalline structure of Montmorillonite by X-ray diffraction was studied. The structural parameters and the percentage by weight of the phases after each heat treatment were determined quantitatively by the Rietveld Method.

By X-ray diffraction analysis of clay samples subjected to heat treatment, it was determined that these showed structural modifications due to dehydration. The phases of Montmorillonite-Ca, Vermiculite, Nacrite, Kaolinite, Illita, Quartz and Albite were identified. The heat treatment of 100 ° to 400 ° C produced transformations in the samples such as progressive decrease of the interlaminar distance of the Montmorillonite-Ca: from 1,467 nm (room temperature) to 1,009 nm (300 ° C), due to the removal of water contained in the interlaminar region. The values of the refinement quality index S show satisfactory results for all the cases evaluated.

Keywords: clay, heat treatment, X-ray diffraction, Rietveld method.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas son materiales naturales de grano fino, que se presentan en una gran variedad de colores, en contextos geológicos muy diversos y con numerosas aplicaciones. Las arcillas se emplean en la elaboración de piezas cerámicas, materiales refractarios, lodos de sondeos, depuración de aguas residuales, almacenamiento de residuos sólidos - radiactivos y no radiactivos, limpieza de monumentos de interés histórico-artístico; además de su uso con fines terapéuticos y cosméticos [23].

La arcilla es un material plástico cuando se mezcla con una cantidad limitada de agua, como ocurre con la Montmorillonita; si bien la mayor cantidad de las arcillas presentan esta propiedad, otras no son plásticas.

Hoy las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial, están entre los recursos minerales más importantes por el volumen explotado y por el valor de la producción. La demanda aumenta anualmente un 90% de la producción que se consume preferentemente en la fabricación de materiales de construcción y agregados, y sólo un 10% se dedica a otras industrias en la fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc. En general, estas últimas arcillas son denominadas arcillas especiales, o sea, arcillas fundamentalmente constituidas por un mineral de la arcilla, y cuyas propiedades dependen especialmente de las características de ese mineral. Las otras arcillas, denominadas arcillas cerámicas, arcillas comunes, arcillas para la construcción y, a veces, también arcillas misceláneas, son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, preferentemente Illita y Esmectita con importantes cantidades de carbonatos y cuarzo. Las primeras suponen más del 70% del valor total de las arcillas comerciales y son objeto de comercio internacional [13].

Para un ceramista, una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico, las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Por otro lado, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula; en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a $2\mu\text{m}$. Según esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaño, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos - cuarzo, feldespatos, etc. - pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las $2\mu\text{m}$ [12].

Las arcillas pueden ser expansivas y no expansivas. Las arcillas expansivas son aquellas que presentan un gran cambio de volumen con los cambios de humedad, así, cuando dichas arcillas se humedecen sufren fuerte expansión y cuando se secan se contraen considerablemente. Estas arcillas se caracterizan a menudo por su alto límite líquido y un alto índice de plasticidad, como consecuencia de un alto contenido de minerales activos [7]. Entre éstas tenemos, por ejemplo, la Montmorillonita [5]. Las arcillas no expansivas son las que, debido a las fuertes cargas electrostáticas, mantienen a las láminas ligadas [24]. En esta clase tenemos a la Illita y la Muscovita [5].

En el presente trabajo, muestras de arcilla fueron estudiadas por Difracción de rayos X a fin de evaluar sus cambios estructurales que fueron inducidos por tratamiento térmico mediante el aumento de la temperatura de 100°C a 400°C . Especial atención fue dado al caso de la Montmorillonita. El Método de Rietveld de refinamiento estructural que se aplicó en este trabajo constituye una importante herramienta para la determinación cuantitativa de los parámetros

decisivos en los cambios estructurales, así como para la determinación del porcentaje en peso de las fases antes y después de cada tratamiento térmico.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

La estructura cristalina de las arcillas minerales está formada por aluminio-silicatos (óxidos de aluminio y sílice) con cantidades más pequeñas de iones metálicos dentro del cristal (K, Na, Mg) y oxígeno, formando láminas y capas a la vez.

Las arcillas expansivas, como el caso de la Montmorillonita, presentan estructuras que permiten que el agua ingrese entre las láminas tetraédricas y octaédricas, lo cual determina una expansión de la celda cristalina y explica su alto índice de plasticidad.

En el proceso cerámico, la presencia de minerales de este tipo - aún cuando aumentan la plasticidad de la pasta - es inconveniente porque en el secado los objetos moldeados pierden volumen y se deforman, por eso su uso debe ser cuidadosamente controlado [2].

Los artesanos que fabrican cerámicas, usan primero la arcilla como materia prima para después someterlas a cocción en hornos tradicionales. Para muchos artesanos, sus casas son a la vez sus talleres, donde elaboran de manera manual sus esculturas, las cuales son muy cotizadas a nivel nacional e internacional.

Los ceramistas afirman tener problemas en los aspectos técnicos, sobretodo en el procesamiento de la arcilla, que origina rajaduras en las piezas durante el secado, recurrentemente enfrentan los problemas de resquebrajamiento de los productos en el secado y quemado de las piezas; esto es debido a la presencia de las arcillas expansivas, las que se dilatan con la humedad y se contraen al secarse, formando profundas grietas. Estos efectos se deben a los cambios que experimentan algunos minerales de estas arcillas, como la Montmorillonita, en las dimensiones de los parámetros que constituyen la celda elemental que

es la base de su estructura cristalina. En consecuencia, se hizo necesario estudiar cómo influía la temperatura en la estructura cristalina de la Montmorillonita a fin de determinar una temperatura óptima de trabajo durante el proceso de secado.

1.2. Formulación del problema

Problema General

¿De qué manera va a afectar la temperatura en la estructura cristalina de la Montmorillonita?

Problemas Específicos

1. ¿Cómo se puede identificar la fase Montmorillonita presente en la muestra de arcilla?
2. ¿Cómo se puede determinar la cantidad de Montmorillonita presente en la muestra de arcilla?

1.3. Objetivos

Objetivo General

Estudiar la influencia de la temperatura en la estructura cristalina de la Montmorillonita por Difracción de rayos X.

Objetivos Específicos

1. Identificar la fase Montmorillonita presente en las muestras de arcilla, sin y con tratamiento térmico, a partir de los patrones de difracción de rayos X.
2. Determinar la cantidad de Montmorillonita presente en las muestras de arcilla, sin y con tratamiento térmico, a partir del análisis de los perfiles de difracción mediante el método de Rietveld de refinamiento estructural.

1.4. Limitantes de la Investigación

Las técnicas difractométricas son diversas y se usan para la caracterización estructural de los materiales cristalinos. Éstas se basan en la interacción de la radiación con la materia, lo que permite conocer su estructura y a partir de ella, determinar algunas de sus propiedades físicas. Entre estas técnicas tenemos la difracción de rayos X, la difracción de electrones y la difracción de neutrones.

Asimismo, como ya se ha indicado, las arcillas son materiales naturales de grano fino, que se presentan con una gran variedad de colores, en contextos geológicos muy diversos, entre las que se encuentran las arcillas expansivas, que presentan un gran cambio de volumen con los cambios de humedad, como es el caso de la Montmorillonita, y las arcillas no expansivas que, debido a las fuertes cargas electrostáticas, mantienen a las láminas ligadas, como es el caso de la Illita y la Muscovita. En este sentido, nuestra limitante teórica se circunscribió, principalmente, a lo que se describía para la técnica de Difracción de rayos X y el tipo de arcilla denominada Montmorillonita.

Por otro lado, debido al tiempo que debía transcurrir para realizar las diversas etapas del proyecto: revisión e interpretación de la información bibliográfica y su traducción al castellano en la mayoría de los casos, la preparación de las muestras, al montaje y el alineamiento del equipo que se usaron en el desarrollo del trabajo experimental y a la obtención e interpretación de los registros de difracción de rayos X y su refinamiento por el Método de Rietveld, se estableció el plazo de 12 meses como límite temporal para el desarrollo de todo el proyecto pero se pudo realizar en un tiempo menor.

La limitante espacial del trabajo experimental de la investigación estableció que éste se debería realizar en la Universidad Nacional de Mayor de San Marcos, toda vez que el difractómetro de rayos X se encontraba instalado en un ambiente de la Facultad de Ciencias Físicas de dicha universidad y la co-asesoría del trabajo estuvo a cargo de la Dra. Elvira Zeballos Velásquez, profesora de dicha Facultad.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes: internacional y nacional

2.1.1 Antecedentes: Internacional

VARGAS, Yolanda, GÓMEZ, Virginia, VÁSQUEZ, Eloy, GARCÍA, Arturo, AGUILAR, Guillermo, MURRIETA, Héctor, SALMÓN, Manuel. (2008). *Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una Montmorillonita mexicana*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 25, núm. 1, p. 135-144.

Se describe la caracterización mediante técnicas espectroscópicas de una Montmorillonita natural colectada en Cuencamé, Durango. La composición de las capas tetraédricas y octaédricas fue analizada por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ángulo mágico para los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al . Las propiedades superficiales de la arcilla se cuantificaron utilizando técnicas de adsorción-desorción de nitrógeno y mediante la aplicación de los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner Halenda (BJH). Los resultados indicaron que la arcilla analizada era una Montmorillonita sódica con una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas, cuyos átomos de Si en la estructura defilosilicato Q^3 presentaron diferente composición Si-nAl (n = 0, 1 y 2). El 3,3% de los átomos de Al correspondientes a la estructura se encontraban sustituyendo a los de Si en la capa. La presencia de los iones paramagnéticos Fe^{+3} y Mn^{+2} en la Montmorillonita fue determinada por resonancia paramagnética electrónica (RPE), después de ser tratada con HCl y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Adicionalmente, se discutieron los resultados adquiridos por las técnicas de absorción atómica, microscopía de barrido electrónico, infrarrojo y análisis térmico gravimétrico.

El espectro de DRX de la Montmorillonita, exhibía la presencia de tres fases cristalinas que son: Montmorillonita, cristobalita y cuarzo. Los datos indicaron un alto grado de cristalinidad para la Montmorillonita que concuerdan con los del difractograma del estándar (JCPDS 29-1498). El primer pico, con intensidad del 100%, se asignó para d_{001} con un valor de 12,30 Å típico de la Montmorillonita que presenta una capa molecular de agua adsorbida entre sus

láminas. La cristobalita se identificó con los picos de reflexión d_{101} (4,044 Å), d_{111} (3,121 Å), d_{102} (2,855 Å) y d_{112} (2,481 Å) y para el cuarzo con las reflexiones en d_{100} (4,296 Å), d_{101} (3,346 Å), d_{110} (2,481 Å), d_{112} (1,819 Å), d_{211} (1,544 Å), que correspondían a los estándares JCPDS: 39-1425 y 46-1045 para cada uno.

A diferencia del trabajo citado, en el presente trabajo sólo se usó la técnica de difracción de rayos X para determinar las fases presentes en la muestra de arcilla y así poder observar los cambios de la estructura cristalina de la Montmorillonita y su dependencia con la temperatura.

2.1.2 Antecedentes: Nacional

QUILLE, Rubén, BUSTAMANTE, Ángel, TRUJILLO, Alejandro, OSORIO, Ana, CASAPIA, Eladio, QUIÑONES, Carlos, VIDAL, Clelia. (2006). *Caracterización de arcillas de la provincia de Morropón por Técnicas Físicas y Químicas*. Revista de Investigación de Física. Vol. 9. N° 2.53-60.

Se obtuvieron los resultados de la caracterización por técnicas físicas y químicas de diversas muestras de arcilla extraídas de la hacienda La Encantada y el distrito de Chulucanas en la provincia de Morropón. Los análisis por Difracción de Rayos X en las muestras de Chulucanas determinaron la presencia de cuarzo, albita y algunos otros minerales arcillosos. No se notaron grandes diferencias entre ellas. La aplicación de la microscopía electrónica de barrido (MEB) ayudó a la determinación de compuestos químicos que se encontraban presentes en cada muestra. Según los resultados, se evidenció que había mayor presencia de alúmina y óxido de silicio, lo que indicaba que las muestras de arcilla no tenían demasiada plasticidad. Mediante la espectroscopia Mössbauer (EM) se determinaron los parámetros Mössbauer, las muestras presentaron bajo contenido de hierro, aspecto deseable para la elaboración de cuerpos cerámicos blancos.

A diferencia del trabajo citado, en el presente trabajo no se realizó la caracterización de las arcillas por todas las técnicas descritas en dicho trabajo,

sino sólo por la técnica de difracción de rayos X para determinar las fases presentes y observar los cambios de la estructura cristalina de la Montmorillonita con la temperatura, utilizando el método de refinamiento Rietveld para el análisis.

MELERO, Patricia. (2015). *Análisis del efecto térmico en la estructura de arcillas de Chulucanas por Difracción de rayos X, Refinamiento Rietveld y Técnicas complementarias*. (Tesis de Licenciatura en Física). Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Muestras de arcilla de la región de Chulucanas, departamento de Piura, fueron estudiadas a fin de evaluar los cambios estructurales inducidos por la temperatura, determinar cuantitativamente los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de las fases después de cada tratamiento térmico. El análisis se realizó por Difracción de Rayos X y el refinamiento estructural por el Método de Rietveld. Se identificaron las fases de Cuarzo, Muscovita, Caolinita, Montmorillonita, entre otras. El tratamiento térmico de 100° a 400°C produjo transformaciones en las muestras tales como la disminución progresiva de la fase arcillosa; la disminución progresiva de la distancia interplanar del plano (001) de la Montmorillonita: de 1,50 nm (temperatura ambiente) a 1,00 nm (250°C), debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, así como la contenida en los espacios interplanares de las capas de los silicatos. El Método de Rietveld de refinamiento estructural aplicado en este trabajo, constituyó una importante herramienta para la determinación cuantitativa de parámetros decisivos en los cambios estructurales, así como, para la determinación del porcentaje en peso de las fases antes y después del tratamiento térmico.

En el presente trabajo de investigación también se hizo la identificación de las fases presentes en una muestra de arcilla usando un difractómetro de rayos X y se utilizó el método de Rietveld para el refinamiento de las fases mineralógicas, principalmente la fase de la Montmorillonita. A diferencia del

trabajo citado, aquí se hizo especial énfasis en la influencia de la temperatura sobre la estructura cristalina de esta fase mineralógica.

2.2. Bases teóricas

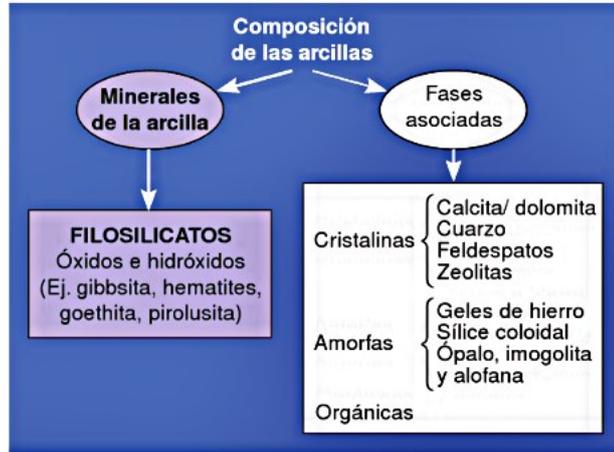
2.2.1 Estructura cristalina de la Montmorillonita

Los minerales que predominan en las arcillas se llaman minerales de arcilla y son fundamentalmente filosilicatos (silicatos laminares, filo = hoja). Las arcillas también pueden contener en menor proporción fases asociadas, que pueden ser minerales (fases cristalinas), amorfas o incluso compuestos orgánicos.

Minerales de arcilla pueden ser también óxidos e hidróxidos de hierro, manganeso o aluminio. Las fases asociadas cristalinas pueden ser minerales como carbonatos (calcita, dolomita), cuarzo, feldespatos o zeolitas. Ya que los minerales que predominan en las arcillas son los filosilicatos, sus propiedades vendrán determinadas por las propiedades de éstos. La Figura N°2.1 muestra un esquema de la composición de las arcillas.

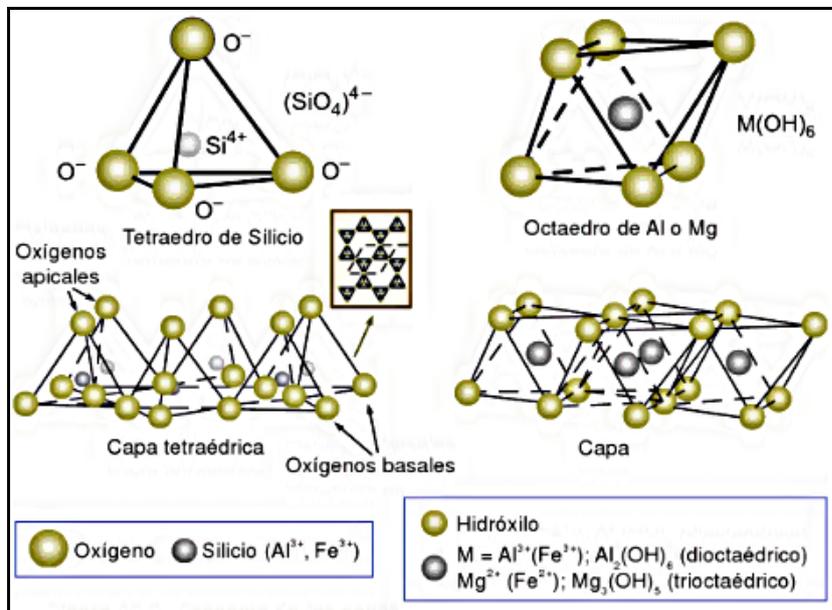
Los minerales de arcilla que componen las arcillas son en su mayoría silicatos hidratados que pertenecen a la familia de los filosilicatos, que son silicatos con estructura laminar y diverso grado de complejidad estructural. Las unidades estructurales básicas están constituidas por iones Si^{+4} en coordinación tetraédrica con cuatro iones oxígeno, dando lugar a tetraedros; y por iones Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} o Fe^{+2} coordinados octaédricamente con 6 iones oxígeno y grupos OH^{-1} formando octaedros como se muestra en la Figura N°2.2. Los tetraedros se unen entre sí mediante enlace covalente, compartiendo 3 vértices cada uno, lo que origina un modelo de retículo hexagonal, dando lugar a la llamada capa tetraédrica. Los octaedros se unen lateralmente por compartición de aristas en una estructura laminar bidimensional, formando capas octaédricas.

FIGURA N° 2.1
COMPOSICIÓN DE LAS ARCILLAS



Fuente: Mourelle, Técnicas Hidrotermales y estética del bienestar, 2009

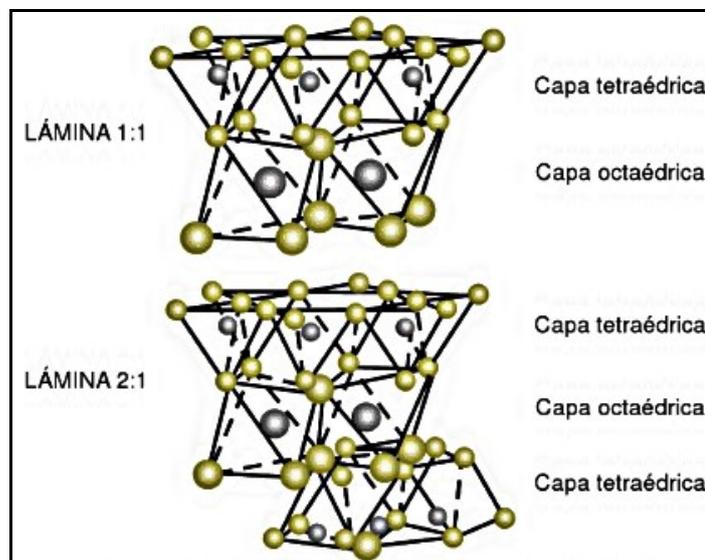
FIGURA N° 2.2
ESQUEMA DE LAS CAPAS TETRAÉDRICA Y OCTRAÉDRICA QUE
COMPONEN LA ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS



Fuente: Mourelle, Técnicas Hidrotermales y estética del bienestar, 2009

Los filosilicatos están formados por la unión de capas tetraédricas y octaédricas. Estas capas pueden unirse entre sí de diferente forma, dando lugar a láminas. Las láminas a su vez se unen entre sí, formando los distintos minerales. La región situada entre dos láminas sucesivas se denomina interlámina o espacio interlaminar. En el espacio interlaminar puede haber cationes, en función del tipo de filosilicato. Cuando la unidad básica que se repite está formada por la unión de una capa tetraédrica y una octaédrica, se tienen láminas tipo T-O (tetraedro-octaedro) denominadas filosilicatos tipo 1:1. Cuando la unión es de dos capas tetraédricas (una de ellas invertida) con una octaédrica, la lámina se llama T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro) y la unidad estructural del filosilicato se denomina tipo 2:1 [23], los filosilicatos se muestran en la Figura N°2.3.

FIGURA N° 2.3
UNIDADES ESTRUCTURALES 1:1 Y 2:1 DE LOS FILOSILICATOS



Fuente: Mourelle, Técnicas Hidrotermales y estética del bienestar, 2009

La Montmorillonita, cuya unidad estructural está formada por dos capas de tetraedros, posee una capa de octaedros entre ellas; por lo tanto, la relación es 2:1, y pueden aumentar el espacio interlaminar entre cada unidad estructural y la adyacente.

La estructura cristalina de la Montmorillonita está formada por una capa octaédrica cubierta por ambos lados por sendas capas tetraédricas. Puede presentar sustituciones isomórficas tanto en las capas tetraédricas (parte del silicio sustituido por aluminio) o en la capa octaédrica (magnesio por aluminio, o por hierro; aluminio por magnesio, etc.); pero siempre el déficit de cargas producido por las sustituciones es relativamente pequeño.

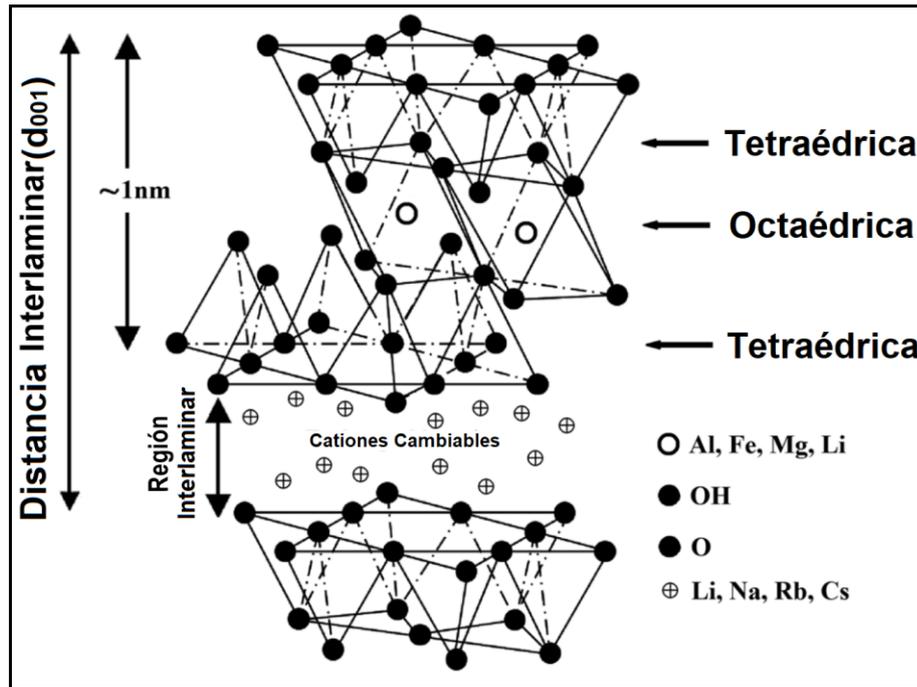
El crecimiento en espesor de los cristales se realiza por apilamiento de las unidades estructurales. Sin embargo, en este caso ocurren dos hechos importantes: por un lado, no se desarrollan entre las capas adyacentes enlaces del tipo puente de hidrógeno, porque los oxhidrilos no están expuestos en la superficie, sino ocultos por los tetraedros; por otra parte, debido a las cargas generadas por las sustituciones isomórficas entre las unidades estructurales, pueden entrar cationes que estén libres en el medio, compensando las cargas eléctricas y uniendo las unidades estructurales, pero sin formar parte de ellas. En general, los cationes están hidratados (es decir, rodeados de moléculas de agua), por lo que su tamaño es considerable y tienden a mantener las capas relativamente separadas, pero el grado de separación dependerá del grado de hidratación de los cationes. En consecuencia, las arcillas Montmorilloníticas se dilatan o expanden con la humedad y se contraen cuando se secan. Además, presentan una elevada capacidad de intercambio catiónico, pues los cationes ubicados entre las unidades estructurales, conocida como “región interlaminar”, con facilidad pueden ser sustituidos por otros.

La Figura N°2.4 muestra la región interlaminar donde están ubicados los cationes intercambiables [4]. La distancia interlaminar depende del tipo de catión que se sitúe entre las láminas, el tipo de contracción y del estado de hidratación: $\sim 0,425$ nm (Na) y $\sim 0,830$ nm (Ca). La distancia interlaminar promedio para el mineral es $\sim 1,47$ nm [10], en condiciones habituales parcialmente hidratadas, según lo determinado por técnicas de difracción de rayos X [35]. Los suelos ricos en Montmorillonita se contraen y agrietan

profundamente cuando se secan, y cuando se humedecen, se expanden, cerrando las grietas y aún los poros.

FIGURA N° 2.4

MODELO DE UNA ARCILLA MONTMORILLONITA MOSTRANDO SU RELACIÓN 2:1 Y SU DISTANCIA INTERLAMINAR



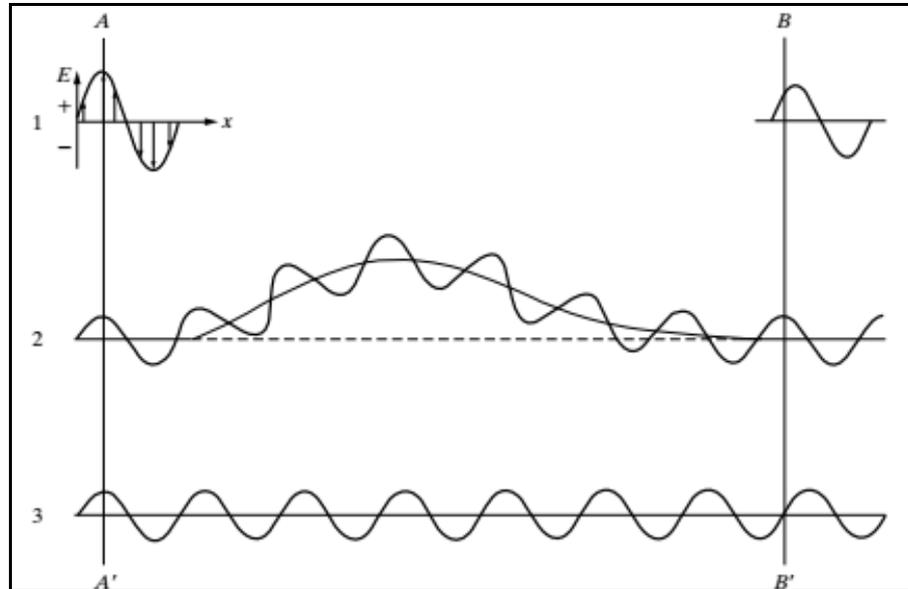
Fuente: Adaptado de Lvov, Guo y Fakhru'llin, Functional Polymer Composites with Nanoclays, 2016

2.2.2 Difracción de rayos X

La difracción se debe esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas, y se sugiere que es importante entender el concepto de relación de fase [14]. Consideremos un haz de rayos X, como el haz 1 en la Figura N°2.5, que procede de izquierda a derecha. Se supone que la onda del haz es plana y polarizada para que el vector de campo eléctrico \vec{E} siempre se encuentre en el plano del dibujo [8].

FIGURA N° 2.5

EFEECTO DE LA DIFERENCIA DE TRAYECTORIA SOBRE LA FASE RELATIVA.



Fuente: Cullity & Stocks, Elements of X-Ray Diffraction, 2014

Imaginemos que este haz se compone de dos partes iguales, el rayo 2 y el rayo 3, cada uno de la mitad de la amplitud del haz 1. Se dice que estos dos rayos, en el frente de onda AA' , están completamente en fase; es decir, sus vectores de campo eléctrico tienen la misma magnitud y dirección en el mismo instante en cualquier punto x medido a lo largo de la dirección de propagación de la onda. Un frente de onda es una superficie perpendicular a esta dirección de propagación [8].

Ahora consideremos un experimento imaginario, en el cual el rayo 3 puede continuar en una línea recta, pero el rayo 2 se desvía de alguna manera en un camino curvo antes de volver a unirse con el rayo 3. ¿Cuál es la situación en el frente de onda BB' donde ambos rayos avanzan en la dirección original? En este frente, el vector eléctrico del rayo 2 tiene su valor máximo en el instante mostrado, pero el del rayo 3 es cero. Los dos rayos están por lo tanto fuera de fase. Sumando estas dos componentes imaginarias del haz, produce la forma del haz 1 que se muestra en la esquina superior derecha del dibujo. Si las

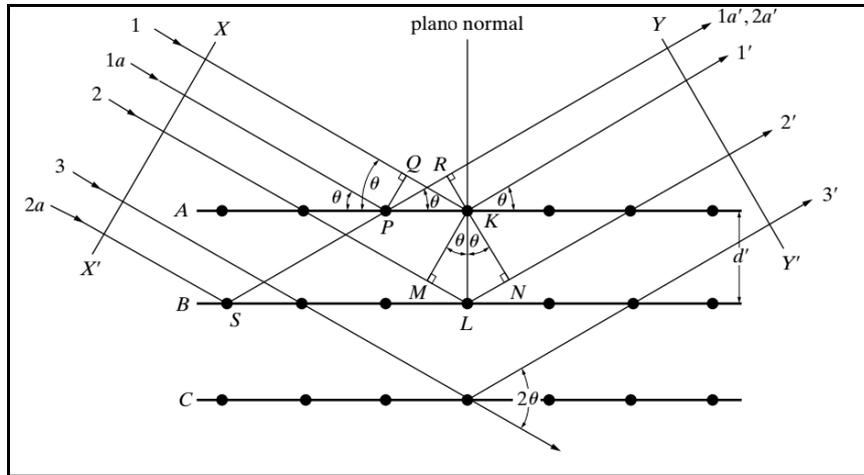
amplitudes de los rayos 2 y 3 son cada una de 1 unidad, entonces la amplitud del haz 1 a la izquierda es de 2 unidades y la del haz 1 a la derecha es de 1,4 unidades, se considera una variación sinusoidal de \vec{E} con respecto a x . Dos rayos están completamente en fase siempre que la longitud de su trayectoria difiera ya sea por cero o por un número entero de longitud de onda [8].

Se pueden sacar dos conclusiones de esta ilustración:

1. Las diferencias en la longitud del camino recorrido conducen a diferencias en la fase.
2. La introducción de diferencias de fase produce un cambio en la amplitud.

Las diferencias en la longitud de la trayectoria de varios rayos surgen de forma bastante natural cuando se consideran cómo un cristal difracta los rayos X. La Figura N°2.6 muestra una sección de un cristal, sus átomos dispuestos en un conjunto de planos paralelos A, B, C, D, ... , normales al plano del dibujo y espaciados una distancia "d" (distancia interplanar). Suponga que un haz de luz perfectamente paralela, rayos X perfectamente monocromáticos, inciden en este cristal en ángulo θ , llamado ángulo de Bragg, donde θ se mide entre el haz incidente y los planos cristalinos particulares en consideración [8]. Un haz difractado puede definirse como un haz compuesto de una gran cantidad de rayos dispersos mutuamente reforzándose unos a otros. La difracción es, por lo tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión y no uno que implique algún tipo de interacción "nueva" entre los rayos X y los átomos. Los átomos dispersan rayos X incidentes en todas las direcciones, en algunas de estas direcciones los haces dispersos estarán completamente en fase y así se refuerzan entre sí para formar haces difractados [8].

FIGURA N° 2.6
DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X POR UN CRISTAL



Fuente: Adaptado de Cullity & Stocks, Elements of X-Ray Diffraction, 2014

Para las condiciones particulares descritas por la Figura N°2.6, el único haz difractado formado es el que se muestra, es decir, uno que forma un ángulo de salida con respecto a los planos de difracción igual al ángulo de incidencia. Esto se mostrará, primero, para un plano de átomos y, segundo, para todos los átomos que forman el cristal. Consideremos que los rayos 1 y 1a en el haz incidente golpean los átomos K y P en el primer plano de átomos y son dispersados sólo en las direcciones 1' y 1a'; sin embargo, estos haces dispersos están completamente en fase y son capaces de reforzar uno al otro, lo hacen porque la diferencia en su longitud de camino entre los frentes de onda XX' e YY' es igual a

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad \dots 2.1$$

Del mismo modo, los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano en una dirección paralela a 1' están en fase y agregan sus contribuciones al haz difractado. Esto será cierto para todos y cada uno de los planos, y queda por encontrar la condición para reforzar los rayos dispersados por átomos en diferentes planos. Los rayos 1 y 2, por ejemplo, son dispersados por los átomos K y L, y la diferencia de trayectoria para los rayos 1K1' y 2L2' es

$$ML - LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad \dots 2.2$$

Esta es también la diferencia de camino para los rayos superpuestos dispersados por S y P en la dirección mostrada, ya que en esta dirección no hay diferencia de trayectoria entre los rayos dispersados por S y L o P y K. Los rayos dispersados 1' y 2' estarán completamente en fase si esta diferencia de camino es igual a un número entero n de longitudes de onda [19], o si

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad \dots 2.3$$

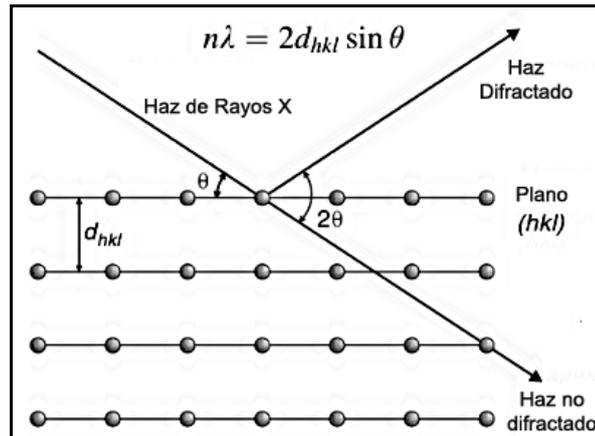
Esta relación fue formulada por primera vez por W.L. Bragg y se conoce como la Ley de Bragg descrita por la Figura N°2.7. Establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. En ella n es el orden de difracción que puede tomar cualquier valor entero, consistente también con $\sin\theta$ que no exceda la unidad, y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de camino entre los rayos dispersados por los planos adyacentes. Por lo tanto, para valores fijos de λ y d' , puede haber varios ángulos de incidencia $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ en que la difracción pueda ocurrir, correspondientes a $n = 1, 2, 3, \dots$. En una reflexión de primer orden ($n = 1$), los rayos dispersados 1' y 2' de la Figura N°2.6 diferirían en la longitud del camino (y en fase) en una longitud de onda, los rayos 1' y 3' por dos longitudes de onda, los rayos 1' y 4' por tres longitudes de onda, y así sucesivamente en todo el cristal. Los rayos dispersados por todos los átomos en todos los planos están completamente en fase y se refuerzan entre sí (interferencia constructiva) para formar un haz difractado en la dirección que se muestra [34]. En todas las demás direcciones del espacio, los haces dispersados están desfasados y se anulan entre sí (interferencia destructiva). El haz difractado es bastante fuerte en comparación con la suma de todos los rayos dispersados en la misma dirección, simplemente por el refuerzo que ocurre, pero es extremadamente débil en comparación con el haz incidente ya que los átomos de un cristal dispersan sólo una pequeña fracción de la energía incidente sobre ellos [8].

La difracción de rayos X es una técnica que nos proporciona intensidades de difracción, siendo posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos. Los métodos de difracción de rayos X son un instrumento muy útil

del que se dispone para el estudio de la estructura interna de las moléculas cristalinas, otorgando resultados estructurales [6].

FIGURA N° 2.7

LA GEOMETRÍA DE LA LEY DE BRAGG PARA LA DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X POR UN CONJUNTO DE PLANOS DE UN CRISTAL CON UNA DISTANCIA INTERPLANAR

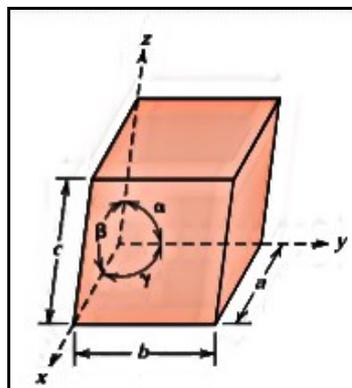


Fuente: Adaptado de Julian, Foundations of Crystallography with Computer Applications , 2014

Los diagramas de difracción de rayos X en sus diferentes variantes permiten deducir las constantes reticulares de la celda unitaria (las longitudes a , b y c y los ángulos α , β , y γ) de una determinada sustancia cristalina, como se muestra en la Figura N° 2.8.

FIGURA N° 2.8

CELDILLA ELEMENTAL CON LOS PARÁMETROS a, b, c, α, β y γ QUE CARACTERIZAN LA RED ESPACIAL EN CONJUNTO: X, Y, Z ES EL SISTEMA DE COORDENADAS CRISTALÓGRAFICAS



Fuente: Pavlov, Física del Estado Sólido, 1987

El físico alemán Max von Laue fue el primero en usar rayos X para estudiar la disposición de los átomos en los cristales. Von Laue inició su estudio de rayos X en 1912. Supuso que si los cristales estaban compuestos de átomos dispuestos regularmente, y si los rayos X fueran ondas electromagnéticas de longitud de onda similares a la distancia entre átomos, sería posible difractar los rayos X por los cristales. Los experimentos se llevaron a cabo para probar esta hipótesis y sus compañeros de trabajo lograron el registro de manchas de difracción de un cristal de sulfato de cobre en una fotografía. Estos experimentos confirmaron simultáneamente la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la disposición periódica de los átomos dentro de un cristal y también hizo posible medir la longitud de onda de los rayos X con gran precisión. La importancia de estos experimentos fue inmediatamente reconocida por la comunidad científica. El trabajo pionero de Laue y sus colegas proporcionó a los científicos una nueva herramienta para investigar la estructura atómica de la materia y estableció el área llamada "cristalografía de rayos X". Fue el estudio por difracción de rayos X el que permitió que las estructuras moleculares del ADN y el ARN sean conocidas en la década de 1950 [18].

2.2.3 Factores que afectan la intensidad del haz difractado

Los rayos X son ondas electromagnéticas, éstas interactúan con los electrones del átomo (del sólido sobre el cual inciden) debido al campo eléctrico que ejerce una fuerza sobre el electrón; como consecuencia de esta interacción, los electrones extraen energía de la onda incidente y la emiten como una nueva onda electromagnética. Este haz dispersado tiene la misma longitud de onda que el haz incidente (dispersión coherente). Los rayos X son dispersados en todas las direcciones, pero debido al movimiento oscilatorio del campo eléctrico, la intensidad es dependiente del ángulo de incidencia. Para un haz dispersado polarizado, la intensidad I a una distancia R se expresa como [3]:

$$I = I_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{1}{R^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad \dots 2.4$$

donde:

I_0 : Intensidad del haz incidente

e : carga del electrón

m : masa del electrón

c : velocidad de la luz

θ : ángulo de incidencia

La intensidad de un haz dispersado es afectada por diferentes factores, tales como:

- Factores estructurales, los cuales son determinados por la estructura del cristal.
- Factores de la muestra, propio de su forma y tamaño, tamaño de grano, distribución, microestructura y otros parámetros de la muestra.
- Factores instrumentales, tales como las propiedades de la radiación usada, tipo de geometría usada para la medida de difracción de rayos X, propiedades del detector, rendijas y/o monocromador [26].

Por tanto, la intensidad corregida es expresada como:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 (S)(m_{hkl})(LP)(A)(T_{hkl}) \quad \dots 2.5$$

donde:

I_{hkl} : intensidad integrada para el conjunto de planos hkl

$|F_{hkl}|$: Factor de estructura

S : Factor de escala

m_{hkl} : Factor de multiplicidad

LP : Factor de Lorentz-Polarización

A : Factor de absorción

T_{hkl} : Factor de orientación preferencial [1].

Factor de Estructura (F_{hkl})

El factor de estructura F_{hkl} para la reflexión hkl nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está dada por la siguiente ecuación

$$F_{(hkl)} = \sum_{N_j} f_{N_j} e^{2\pi i(hx_{N_j} + ky_{N_j} + lz_{N_j})} e^{-M_j} \quad \dots 2.6$$

donde f_{N_j} es el factor de dispersión del átomo j en la celda N , (x, y, z) es la posición de los átomos en la celda unitaria y e^{-M_j} es el factor de temperatura. M depende de la función de Debye.

Factor de escala (S)

Es un factor que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, la eficiencia del detector, así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo; es un multiplicador requerido para normalizar la intensidad integrada observada con la intensidad calculada. La intensidad absoluta es la intensidad total dispersada por los átomos de la celda unitaria en la dirección θ , definida por la longitud del correspondiente vector de la red recíproca.

Factor de multiplicidad (m_{hkl})

Se define como el número de planos diferentes que tienen el mismo espaciamiento dentro de una celda y que por lo tanto contribuyen a que la misma reflexión entre dentro del cálculo de la intensidad. Es la proporción relativa de planos (hkl) que contribuyen a la misma reflexión; podemos definirlo como el número de permutaciones de posición y signo de $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$ para planos que tienen el mismo factor de estructura. Por lo tanto, el valor de m_{hkl} depende del sistema cristalino [8].

Factor de Lorentz-Polarización (LP)

Incluye ciertos factores trigonométricos que influyen en la intensidad del rayo difractado, este factor está asociado al sistema de medición utilizado y en algunos casos a la técnica utilizada, su valor está dado por:

$$LP = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \operatorname{Sen}^2 \theta \cos \theta} \right) \quad \dots 2.7$$

El efecto global de estos factores geométricos es disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a 0° ó 180°.

Factor de absorción (A)

Se tiene en cuenta en este factor el efecto de la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra. El haz incidente y el difractado que atraviesan el cristal son parcialmente absorbidos, de modo que el haz difractado tiene una menor intensidad. El factor de absorción A depende del ángulo de difracción θ y del coeficiente de absorción de la muestra.

Factor de orientación preferencial (T_{hkl})

El término de orientación preferencial tiene importancia cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada. La orientación preferencial es muy frecuente en difracción de polvos, puede ser refinada con los programas computacionales actuales que aplican el método de Rietveld. Esto es crucial en cuantificación de fases, ya que la orientación preferencial modifica las intensidades relativas de ciertas reflexiones y, de esta manera, falsea los valores de composición porcentual obtenidos.

2.2.4 Identificación de Fases por Difracción de rayos X

Una sustancia dada siempre produce un patrón de difracción característico, ya sea que esa sustancia esté presente en estado puro o como un componente de una mezcla de sustancias. El análisis cualitativo de una sustancia en particular se logra mediante la identificación del patrón de esa sustancia. El análisis cuantitativo también es posible, porque las intensidades de las líneas de difracción debido a una fase de una mezcla dependen de la proporción de esa fase en la muestra [30].

La ventaja particular del análisis de difracción es que revela la presencia de una sustancia como esa sustancia realmente existe en la muestra, y no en términos de sus elementos químicos constituyentes, Por ejemplo, si una muestra contiene el compuesto A_xB_y , el método de difracción revelará la presencia de A_xB_y como tal, mientras que el análisis químico ordinario sólo mostraría la presencia de los elementos A y B. Además, si la muestra contuviera tanto A_xB_y como A_xB_{zy} , estos dos compuestos serían revelados por el método de difracción, pero el análisis químico nuevamente indicaría sólo la presencia de A y B. Otra aplicación que es bastante obvia en la difracción es la distinción entre diferentes modificaciones alotrópicas de la misma sustancia: por ejemplo, la sílice sólida, existe en un amorfo y en seis modificaciones cristalinas, y los patrones de difracción de estas siete formas son todos diferentes [8].

Por lo tanto, el análisis de difracción es útil siempre que sea necesario conocer el estado de combinación química de los elementos involucrados o las fases particulares en las que están presentes. Como resultado, la técnica de difracción se ha aplicado ampliamente para análisis e identificación de materiales como minerales, arcillas, refractarios, aleaciones, productos de corrosión, productos de desgaste, polvos industriales, etc. En comparación con el análisis químico ordinario, la técnica de difracción tiene ventajas adicionales, son tratamientos mucho más rápidos, requiere sólo una muestra muy pequeña y no es destructivo [8].

Por ello, una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de materiales cristalinos (o fases cristalinas), utilizando complementariamente el método Hanawalt. La identificación de una fase cristalina por este método se basa en que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X característico. Estos diagramas están coleccionados en bases de datos del *Powder Diffraction File* (PDF) y agrupados en índices de compuestos

orgánicos, inorgánicos y minerales. Por lo tanto, se trata de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados [30].

En el método de Hanawalt, cada diagrama aparece caracterizado por los tres picos de difracción más intensos. Cada diagrama, con sus tres líneas más intensas, están ordenados de forma tal que en la primera columna aparece el valor de d_1 correspondiente a la línea más intensa, en la segunda columna aparece el valor de d_2 correspondiente a la siguiente línea en intensidad y en la tercera columna aparece el valor de d_3 correspondiente a la tercera línea más intensa; también aparece la fórmula química, el nombre y el número de la ficha de la sustancia correspondiente (Figura N° 2.9) [16].

FIGURA N° 2.9

TARJETA TÍPICA DEL PDF 628 DEL CONJUNTO 5 CORRESPONDIENTE AL CLORURO DE SODIO.

(1)	(2)	(3)	(4)																				
5 - 6 2 8																							
d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl																		
I/I_1	100	55	15	13	Sodium Chloride																		
												(Halite) ★											
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.5405 Filter Ni Dia.					d A	I/I_1	hkl	d A	I/I_1	hkl													
Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor.					3.258	13	111																
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					2.821	100	200																
					1.994	55	220																
					1.701	2	311																
					1.628	15	222																
Sys. Cubic S.G. Fm $\bar{3}$ m (225)					1.410	6	400																
a_0 5.6402 b_0 c_0 α β γ Z 4 D_x 2.164					1.294	11	331																
Ref. Ibid.					1.261	11	420																
					1.1515	7	422																
					1.0855	1	511																
ϵa $n \omega \beta$ 1.542 $\epsilon \gamma$ Sign					0.9969	2	440																
2V D mp Color Colorless					.9533	1	531																
Ref. Ibid.					.9401	3	600																
					.8917	4	620																
					.8601	1	533																
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.					.8503	3	622																
X-ray pattern at 26°C.					.8141	2	444																
Merck Index, 8th Ed., p. 956.																							
FORM M-2												(9)											

Fuente: Cullity & Stocks, Elements of X-Ray Diffraction, 2014

La Figura N° 2.9 muestra la tarjeta de datos de difracción ICDD estándar 628 del conjunto 5 correspondiente al cloruro de sodio. En la tarjeta se muestra: 1

(número de archivo), 2 (los valores de las distancias interplanares y las intensidades relativas de las tres líneas más intensas), 3 (el valor de la distancia interplanar y la intensidad relativa de la línea de ángulo más bajo), 4 (fórmula química y el nombre de la sustancia), 5 (datos sobre el método de difracción utilizado), 6 (datos cristalográficos), 7 (datos ópticos), 8 (datos de la muestra) y 9 (datos del patrón de difracción) [8].

Powder Diffraction File

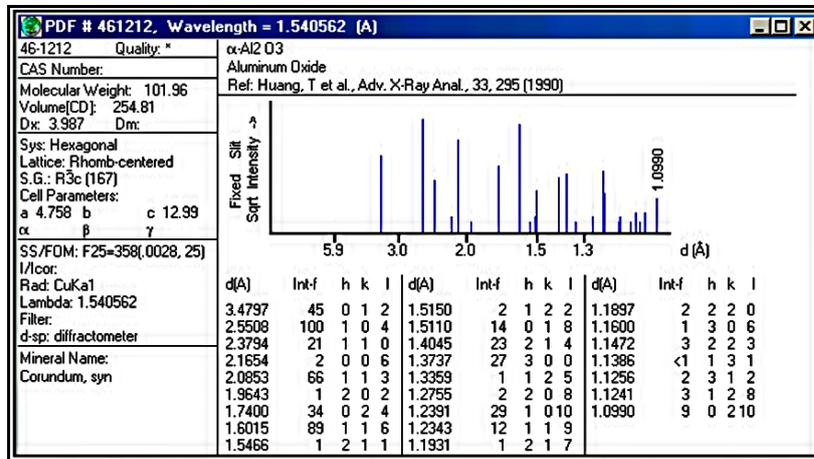
La tarea de construir una colección de patrones conocidos fue iniciada por Hanawalt, Rinn y Frevel en la Dow Chemical Company; obtuvieron y clasificaron datos de difracción de unas 1000 sustancias diferentes. Pronto se hizo evidente que estos datos fueron de gran valor potencial para una amplia gama de industrias, comenzando en 1941, varias sociedades técnicas, incluida la American Society for Testing Materials, comenzaron a cooperar en la adquisición y difusión de datos de difracción. Desde 1941 a 1969, la ASTM publicó y vendió un volumen creciente de datos en la forma de tarjetas de archivo, una tarjeta para cada patrón. Desde 1969 esta actividad fue llevada a cabo por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) que en 1978 pasó a llamarse International Centre for Diffraction Data (ICDD) [8].

Aproximadamente trescientos científicos de todo el mundo participan en el centro. En 1995, el Powder Diffraction File (PDF por sus siglas en inglés) contenía casi 62 000 diferentes patrones de difracciones en 45 conjuntos, con un nuevo conjunto de aproximadamente 2000 patrones agregados cada año. Las sustancias incluidas son elementos, aleaciones, compuestos inorgánicos, minerales, compuestos orgánicos y compuestos organometálicos [8].

Actualmente existen programas informáticos que, utilizando bases de datos del PDF (Figura N° 2.10), nos permiten realizar el proceso de identificación de manera automática y de alta precisión.

FIGURA N° 2.10

TARJETA 461212 DEL ÓXIDO DE ALUMINIO DE LA BASE DE DATOS DEL POWDER DIFFRACTION FILE (PDF).



Fuente: PDF del ICDD, Copyright 2020 por el International Centre for Diffraction Data (ICDD)

2.2.5 Análisis Cuantitativo de fases

La posibilidad de utilizar el método de polvo para determinar la concentración de una fase cristalina concreta en una mezcla, se basa en que la intensidad de cualquier línea del diagrama de difracción depende de la concentración de la citada fase en la muestra. Basándose en este hecho se han propuesto diversos métodos que permiten determinar la proporción de fase cristalina en una mezcla con una precisión próxima al 1%, valor similar al conseguido usando los métodos químicos, con la ventaja de ser mucho más rápido que estos últimos y no necesitar destruir la muestra para proceder a su análisis.

Un tratamiento riguroso sobre los métodos cuantitativos por difracción de rayos X puede encontrarse en textos especializados como Klug y Alexander (1974) y Bermúdez Polonio (1981).

En 1960, Mitchell realizó un estudio comparativo de las intensidades de numerosas sustancias minerales, estableciendo una escala de poderes reflectantes para líneas características de esos minerales. Chung (1974-75)

desarrolla el mismo procedimiento empleando corindón como mineral de referencia [22].

El análisis cuantitativo por difracción se basa en el hecho de que la intensidad del patrón de difracción de una fase particular en una mezcla de fases depende de la concentración de esa fase en la mezcla. La relación entre la intensidad y la concentración generalmente no es lineal, puesto que la intensidad difractada depende marcadamente del coeficiente de absorción de la mezcla y ésta varía con la concentración.

Los métodos de análisis cuantitativo basados en la difracción de rayos X pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma.

Dentro de los métodos basados en picos seleccionados se encuentran:

-Método de difracción-absorción: Se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Requiere el conocimiento de los coeficientes de absorción de la fase pura y de la mezcla, si no se conocen es posible preparar una curva de calibración [26].

-Método de la adición estándar: En la mezcla debe existir una fase de referencia con un pico no solapado con ningún pico de la fase a analizar [26].

-Método del estándar interno: En este método la intensidad integrada de un pico de la fase analizada se compara con la intensidad de un pico de una fase añadida en proporciones conocidas. En este método una línea de difracción de la fase que está siendo determinada se compara con una línea de una sustancia estándar mezclada con la muestra en proporciones conocidas. Por lo tanto, el método de estándar interno está restringido a muestras en forma de polvo. El material usado como estándar debe cumplir una serie de requisitos

químicamente estable, sin picos solapados con la fase analizada, sin orientación preferente, etc. [26]

-Método RIR: Se basa en coeficientes de intensidad de referencia (RIR, reference intensity ratios) y en factores de escala determinados de las fases. Los resultados sólo son "semicuantitativos", a menos que los valores RIR se determinen para la mezcla específica bajo investigación [26].

Dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma se encuentran:

-El método de descomposición del difractograma: Se basa en la separación del difractograma en los difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, una vez separados se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías anteriores.

- El método de Rietveld: En este caso se considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. Este método requiere los datos de estructuras cristalinas atómicas de todas las fases como entrada para el perfeccionamiento. Es especialmente potente para mezclas de fases complejas que muestran una fuerte superposición de picos. Asimismo, se puede cuantificar el contenido de materiales amorfos.

2.2.6 Método de refinamiento Rietveld

El método de Rietveld fue desarrollado por Hugo Rietveld en 1969 y es un procedimiento para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones y rayos X para muestras en polvo. Este método requiere el conocimiento previo aproximado de la estructura cristalina de todas las fases de interés que aparezcan en el patrón de difracción. El refinamiento se lleva a cabo minimizando, por mínimos cuadrados [9].

El método Rietveld es un método de refinamiento estructural y no un método de determinación de estructuras, aunque constituye una parte importante en el contexto de la determinación estructural. Utiliza los patrones de difracción y tiene como característica fundamental la adopción de un modelo adecuado al estudio a realizar, permitiendo extraer de los patrones de difracción una información detallada de la estructura cristalina e información analítica de los materiales [31].

El patrón de difracción de determinada sustancia está constituido por un conjunto de reflexiones individuales, función intrínseca de su agrupamiento atómico, poseyendo un determinado perfil, cuyas características son altura, posición, largo, forma y área, siendo esta última proporcional a la intensidad de Bragg, I_k , donde k representa los índices de Miller, e I_k es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura $|F_k|$, el cual depende de la naturaleza de los átomos [37].

El modelo estructural adoptado por Rietveld [38] incluye varios tipos de parámetros:

- Parámetros de la estructura cristalina: coordenadas (x,y,z) de la posición de los átomos en la celda unitaria, desplazamiento vibratorio de los átomos, densidad ocupacional de las posiciones atómicas, dimensiones (a,b,c) de la celda unitaria y de los ángulos (α,β,γ) entre los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} .
- Parámetros del perfil de las reflexiones: ancho de las reflexiones, asimetría y forma.
- Parámetros globales: función del fondo que incluye la longitud de onda (α_1, α_2) y el cero de la escala 2θ .
- Parámetros de intensidad: incluye el factor de escala que ajusta la altura de todas las reflexiones del difractograma calculado a la del difractograma observado.
- Parámetro de corrección de la orientación preferida de los cristalitas de la muestra.

Estos parámetros permiten calcular, a través del algoritmo, un modelo adecuado del difractograma de la fase que se pretende estudiar, el cuál se compara con el difractograma observado de la fase y la diferencia entre ambos reduce al mínimo el esfuerzo para variar los parámetros en el modelo establecido, utilizando un proceso de minimización basado en el principio de mínimos cuadrados. Esta operación se llama refinamiento estructural [37].

La característica fundamental del método de Rietveld es la adopción de un modelo adecuado que sea relativamente bueno; las limitaciones del refinamiento son normalmente asociados a la obtención de este modelo. También la calidad del patrón de difracción obtenido para la fase en estudio tiene particular importancia, en comparación con el que va a ser comparado con el difractograma de referencia [15].

El ancho de las reflexiones individuales del difractograma es fuertemente influenciado por las características del equipo, que introduce una componente instrumental, cuya determinación es necesaria cuando se pretende calcular el tamaño y las tensiones de los cristalitos [32].

La configuración instrumental puede impedir la obtención de patrones correctos de difracción, por lo que el sistema debe estar bien alineado y la muestra deberá estar colocada en el centro del goniómetro y ser bien plana [33].

La evaluación del ajuste de los difractogramas – refinamiento - es dada por el Residuo de perfil ponderado, R_{wp} , definido por la expresión:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad \dots 2.8$$

donde y_{io} e y_{ic} son las intensidades observadas y calculadas en el punto i del patrón de difracción, w_i es el valor ponderado de las intensidades.

El refinamiento será perfecto cuando el valor final de R_{wp} sea igual al valor del Residuo de perfil esperado, R_{exp} , dada por la relación:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P - C}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad \dots 2.9$$

El valor de R_{exp} de la ecuación (2.9) se calcula para:

N: número de puntos considerados;

P: número de parámetros refinados

C: número de parámetros obligados.

El índice del ajuste o de la calidad del refinamiento, S, es dado por la expresión:

$$S = R_{wp} / R_{exp} = \left[\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / N - P + C \right]^{1/2} \quad \dots 2.10$$

Para un refinamiento estructural perfecto, $S = 1$. Valores superiores a 1,5 indican la elección de un modelo inapropiado.

2.3. Conceptual

La difracción de rayos X es la mejor técnica para la determinación de las fases presentes en una muestra cristalina, como es el caso de la Montorillonita, mineral presente en las arcillas, y observar los cambios que se producen en las estructuras cristalinas de éstas por efecto del cambio de temperatura, por lo que constituye una técnica muy importante en el análisis cualitativo de las arcillas y, asimismo, en su análisis cuantitativo aplicando el método de refinamiento de Rietveld.

2.4. Definición de términos básicos

Fases Cristalinas.- La difracción de rayos X puede revelar la naturaleza mineralógica de las fases presentes en el sólido. El principio es que un haz de

rayos X penetra en la muestra, y luego es difractado por los planos cristalinos que contiene la muestra. El ángulo y la intensidad de la difracción son característicos de una estructura cristalina. Todas las líneas de difracción se utilizan para identificar la naturaleza de los cristales.

La difracción de rayos X en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico).

Colimador Soller.- Un colimador es un dispositivo que se coloca entre la fuente de rayos X y la muestra a irradiar para delimitar el área que será irradiada. El colimador Soller consiste en un conjunto de finas placas metálicas paralelas al círculo del difractómetro que disminuye al máximo la divergencia axial.

Detector de Centelleo.- En este tipo de detector la radiación X se hace incidir sobre un material fluorescente, generalmente NaI, que emite luz. El flash de luz producida pasa a un fotomultiplicador donde arranca un número de electrones del fotocátodo, material fotosensible hecho generalmente de Cs-Sb. Los electrones emitidos son conducidos a través de una serie de dinodos cada uno 100 V más positivo que el anterior obteniéndose al final un pulso del orden de voltios. Además, el proceso global requiere menos de 1 μ s de manera que este detector puede utilizarse con señales de 10⁵ cps (cuentas por segundo) sin pérdidas.

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis.

3.1.1 Hipótesis General.

La estructura cristalina de la Montmorillonita depende de la temperatura a la que se encuentra la arcilla.

3.1.2 Hipótesis Específicas.

1. El patrón de difracción de rayos X permite identificar la fase Montmorillonita presente en la muestra de arcilla.
2. El método de refinamiento de Rietveld permite realizar un análisis cuantitativo de la muestra de arcilla para determinar la cantidad de Montmorillonita presente.

3.2. Definición conceptual de variables.

Las variables identificadas en la hipótesis general, se pueden definir conceptualmente de la forma que se indica a continuación:

Variable Dependiente:

Estructura cristalina de la Montmorillonita: Estructura interna de la Montmorillonita, cuya unidad estructural está formada por dos capas de tetraedros, con una capa de octaedros entre ellas, por lo tanto la relación es 2:1, que puede aumentar la distancia interlaminar d_{hkl} entre cada unidad estructural y la adyacente.

Variable Independiente:

Temperatura: Magnitud física escalar que expresa el grado de energía interna de un sistema termodinámico que se genera debido al movimiento de las partículas que son parte del sistema.

3.3. Operacionalización de variable.

VARIABLE	Dimensiones	Indicadores	Índices	Método	Técnica
Dependiente Estructura cristalina de la Montmorillonita	Estructuras cristalinas	Cambio en la distancia interlaminar.	d_{hkl}	Experimental	Observación
Independiente Temperatura	Magnitudes físicas fundamentales	Temperatura del horno	T°C	Experimental	Calentamiento

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y Diseño de investigación.

De acuerdo con el propósito de la investigación, este proyecto estuvo enmarcado en el tipo de investigación aplicada, cuantitativa y transversal.

El diseño de la investigación desarrollada fue de tipo experimental y tuvo como propósito registrar la variación de la tasa de conteo obtenida mediante un detector de centelleo respecto al ángulo de difracción de los haces de rayos X difractados por una muestra arcillosa para obtener sus patrones de difracción de rayos X a diferentes temperaturas con la finalidad de determinar sus líneas de intensidad y, a partir de éstas, identificar las fases mineralógicas presentes. Luego se realizó el análisis cuantitativo y el refinamiento estructural mediante el método de Rietveld.

4.2. Método de Investigación.

El Método de la investigación usado fue hipotético deductivo, porque se partió de una hipótesis inicial y a partir de ella se obtuvieron conclusiones particulares, que fueron comprobadas experimentalmente.

Se obtuvieron cinco patrones de difracción de rayos X de muestras arcillosas; una, P-STT, sin tratamiento térmico y cuatro sometidas a tratamiento térmico: P-100 a 100°C, P-200 a 200°C, P-300 a 300°C y P-400 a 400°C. Se usó radiación filtrada proveniente de un tubo de rayos X de cobre de un difractómetro de rayos X de geometría θ - 2θ . Se identificaron las fases cristalinas a partir de la evaluación de las intensidades y posiciones angulares de los picos presentes en los patrones experimentales de difracción, haciendo uso del Powder Diffraction File. Finalmente, se realizó el refinamiento estructural mediante el método de Rietveld para determinar cuantitativamente los parámetros que expresan los cambios estructurales; así como también, el porcentaje en peso de las diferentes fases, antes y después de cada tratamiento térmico.

4.3. Población y Muestra.

Dada la naturaleza de la investigación, no correspondió determinar población y muestra porque no se realizó un tratamiento estadístico de datos.

4.4. Lugar de Estudio y período desarrollado.

La parte experimental del proyecto fue desarrollado en el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y el procesamiento de los datos en el Centro de Cómputo de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao.

El tiempo que se utilizó para realizar las diversas etapas del proyecto: preparación de las muestras, montaje y alineamiento del equipo, obtención e interpretación de los registros de difracción de rayos X y el refinamiento por el Método de Rietveld, previsto inicialmente para ejecutarse en 12 meses, fue de 7 meses.

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información.

4.5.1 Técnicas usadas para la recolección de la información

La principal técnica usada en este trabajo de investigación fue la difracción de rayos X que permitió registrar los picos de difracción de las diferentes fases presentes en las muestras arcillosas, para los diversos patrones de difracción de rayos X obtenidos a diferentes temperaturas.

Algunas técnicas complementarias se exponen a continuación:

a. Pulverización

Esta técnica fue usada para la reducción del tamaño de partículas, sin provocar cambios en el tamaño de las partículas fundamentales de la muestra. La reducción se llevó a cabo fraccionando la muestra presionándola contra las

paredes de un mortero con la ayuda de un pistilo hecho del mismo material que el mortero, de manera que toda la muestra se homogenizó [21].

b. Tamizado

El tamizado fue la técnica usada para la separación de las partículas basada exclusivamente en el tamaño de las mismas. Se usa una malla metálica que tiene pequeñas aberturas que dejan espacios por donde se hace pasar la muestra previamente pulverizada. Las aberturas del tejido en conjunto constituyen la superficie de tamiz. El tamiz que se usó en este proyecto tiene una malla de 160 μ m [21].

c. Horneado

Para la aplicación de esta técnica en el tratamiento térmico de las muestras se usó un horno Protech modelo PT 1600. Las muestras fueron sometidas a temperaturas desde 100°C hasta 400°C, con intervalos de 100°C; velocidad de ascenso de 5°C/min, en ambiente de aire. Fue usada aproximadamente 1,7gr de muestra, cantidad que cubría la capacidad del crisol utilizado.

4.5.2 Instrumentos usados para la recolección de la información

El instrumento usado para la recolección de los datos fue un difractómetro de rayos X BRUKER, modelo D8-focus con geometría θ -2 θ , cuya fuente de energía primaria provino de un tubo de rayos X con blanco de cobre que operó a 40 kV y 40 mA. La radiación fue filtrada para eliminar la radiación K_{β} y se usaron dos rendijas, una receptora de 0,1 mm y otra de divergencia de 1 mm; asimismo, un colimador Soller de 2,5°. Como sistema de detección de los rayos X difractados se usó un contador de centelleo. Las medidas se tomaron en un intervalo angular del goniómetro de 4° a 65°, con un paso de 0,02° y 4s de tiempo de integración.

4.6. Análisis y procesamiento de datos

En cada patrón de difracción de rayos X, obtenido experimentalmente, se identificaron siete fases cristalinas a partir de la evaluación de las intensidades

y posiciones angulares de los picos de difracción. Las fases mineralógicas identificadas fueron: Montmorillonita-Ca, Vermiculita, Nacrita, Caolinita, Illita, Cuarzo y Albita. Para la identificación de estas fases presentes en los difractogramas se utilizó el programa EVA y la base de datos del Powder Diffraction File, entre otras. Luego, se realizó el refinamiento estructural mediante el método de Rietveld para la determinación cuantitativa de los parámetros que expresan los cambios estructurales; así como también, el porcentaje en peso de las fases, antes y después del tratamiento térmico; para este fin se usó el programa Topas. Para el ajuste del perfil de los picos se usó la función PV-TCHV (pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting).

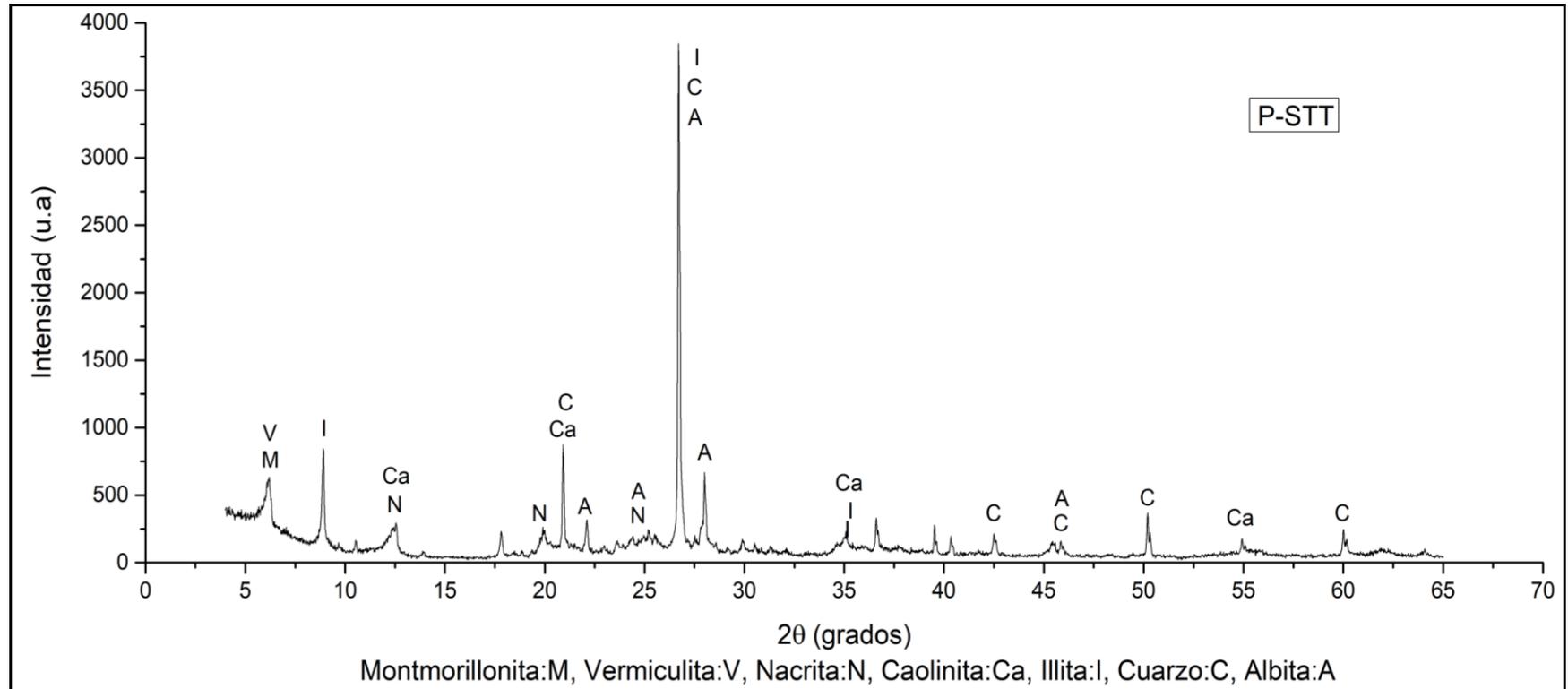
V. RESULTADOS

5.1. Resultados descriptivos

5.1.1 Resultados de la identificación de fases mineralógicas sin tratamiento térmico.

En la muestra sin tratamiento térmico (P-STT), se identificaron las siguientes fases mineralógicas: Montmorillonita-Ca, Vermiculita, Nacrita, Caolinita, Illita, Cuarzo y Albita, cuyos picos principales son señalizados en la Figura N° 5.1. Esta identificación fue confirmada por refinamiento estructural con el método de Rietveld, como se mostrará gráficamente más adelante.

FIGURA N° 5.1
FASES IDENTIFICADAS EN LA MUESTRA P-STT

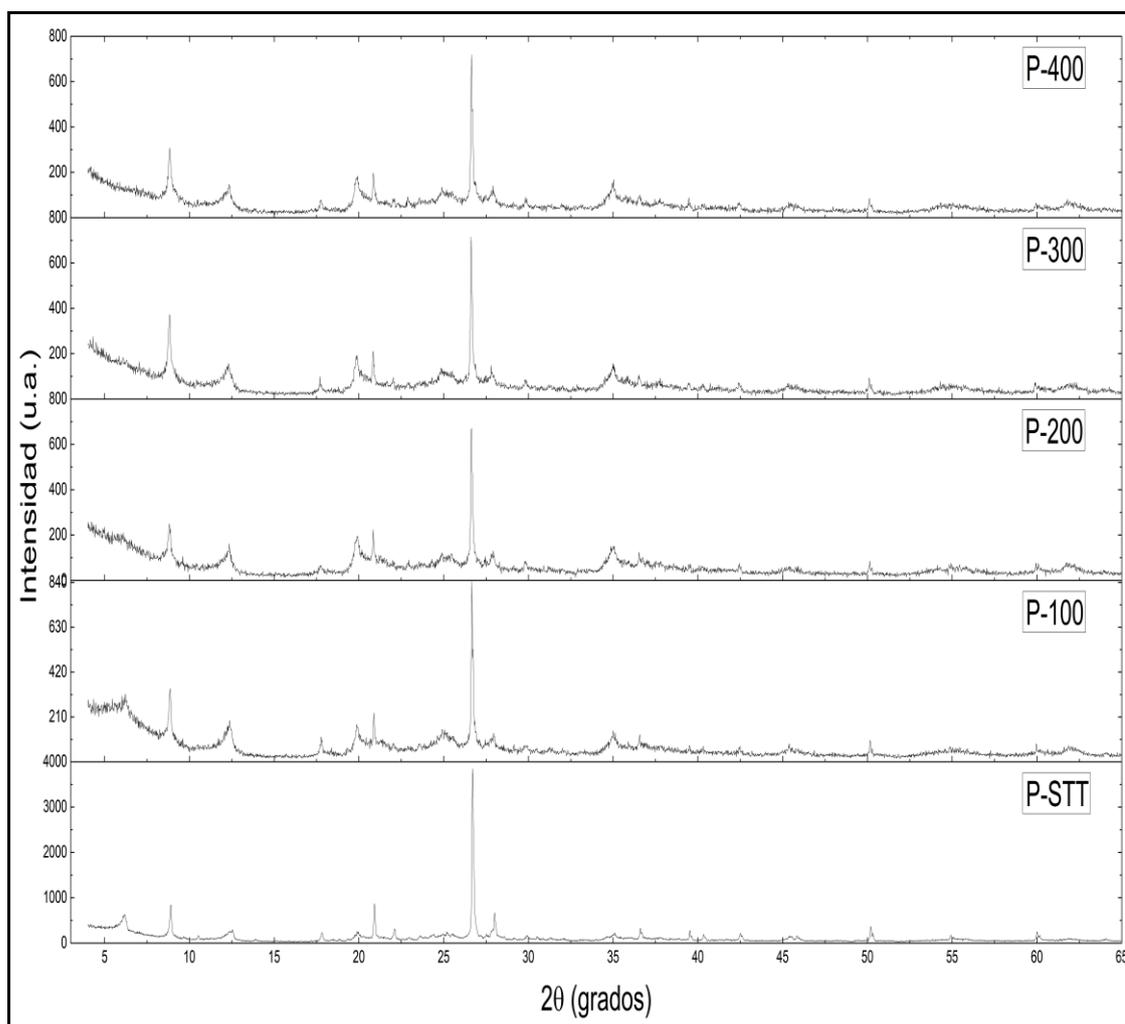


Fuente: Datos de la medida de difracción de rayos X.

5.1.2 Resultados de la identificación de fases mineralógicas con tratamiento térmico.

La Figura N° 5.2 presenta los difractogramas correspondientes a las muestras antes y después de cada tratamiento térmico.

FIGURA N° 5.2
DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO (P-STT) Y LAS TRATADAS HASTA 400°C.



Fuente: Datos de las medidas de difracción de rayos X.

En la Tabla N° 5.1 se presenta todas las fases identificadas en todas las muestras, incluyendo los códigos PDF.

TABLA N° 5.1
FASES IDENTIFICADAS CON SUS CÓDIGOS PDF

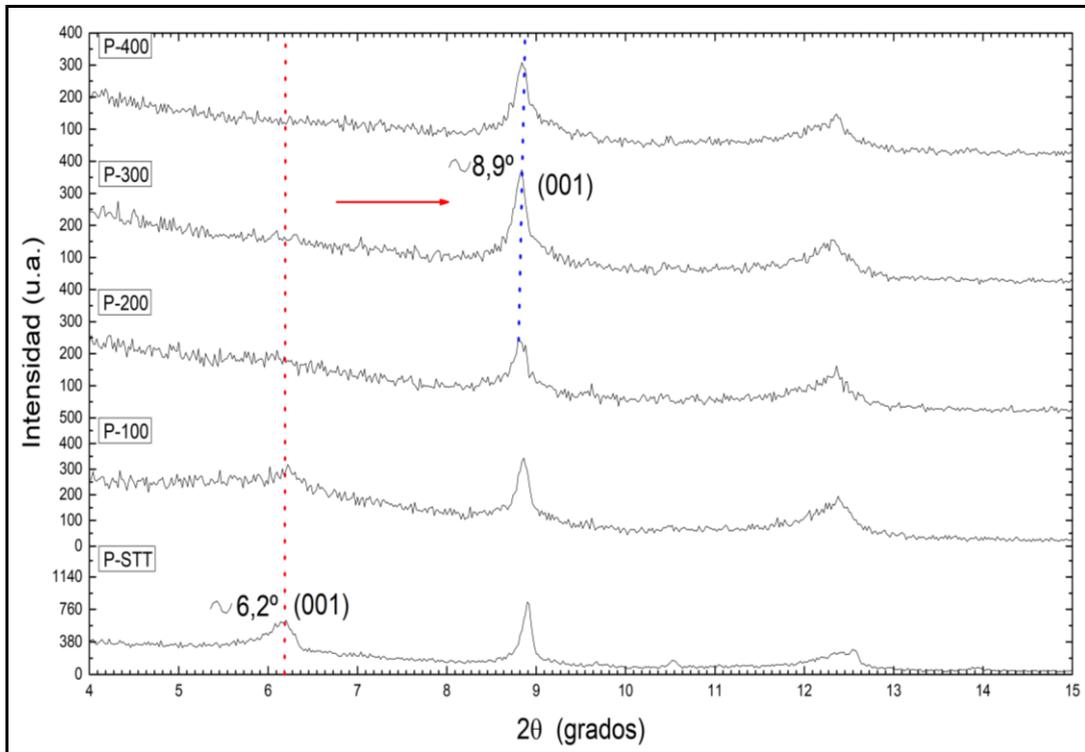
FASES	CÓDIGO PDF
Illita	26 - 911
Caolinita	75 - 938
Albita	89 - 6426
Cuarzo	86 - 2237
Nacrita	76 - 1781
Vermiculita	16 - 613
Montmorillonita-Ca	13 - 259

Fuente: Elaboración propia.

Analizando comparativamente los difractogramas que se muestra en la Figura N° 5.2, puede observarse cambios estructurales en la Montmorillonita-Ca, atribuidos al tratamiento térmico. En la Figura N° 5.3 (vista ampliada de una sección de la Figura N° 5.2) observamos que, a medida que aumenta la temperatura, la intensidad del pico (001) de la Montmorillonita-Ca disminuye hasta desaparecer a la temperatura de 300°C. Una primera interpretación de este resultado es que el pico (001) de esta fase cambia de posición angular 2θ , de $\sim 6,2^\circ$ a $\sim 8,9^\circ$, debido a la variación de los parámetros de la celda unidad (particularmente del parámetro "c") por efecto de la temperatura. Este comportamiento es esperado en las arcillas expansivas como la Montmorillonita-Ca, debido a la disminución de la distancia interlamina con el aumento de la temperatura. Siguiendo esta interpretación, las variaciones del parámetro "c" fueron calculadas por el Método de Rietveld que mostramos más adelante.

FIGURA N° 5.3

DESPLAZAMIENTO DEL PICO (001) DE LA MONTMORILLONITA-CA, DE LA POSICIÓN $\sim 6,2^\circ$ A $\sim 8,9^\circ$ (2θ), CON EL AUMENTO DE LA TEMPERATURA.



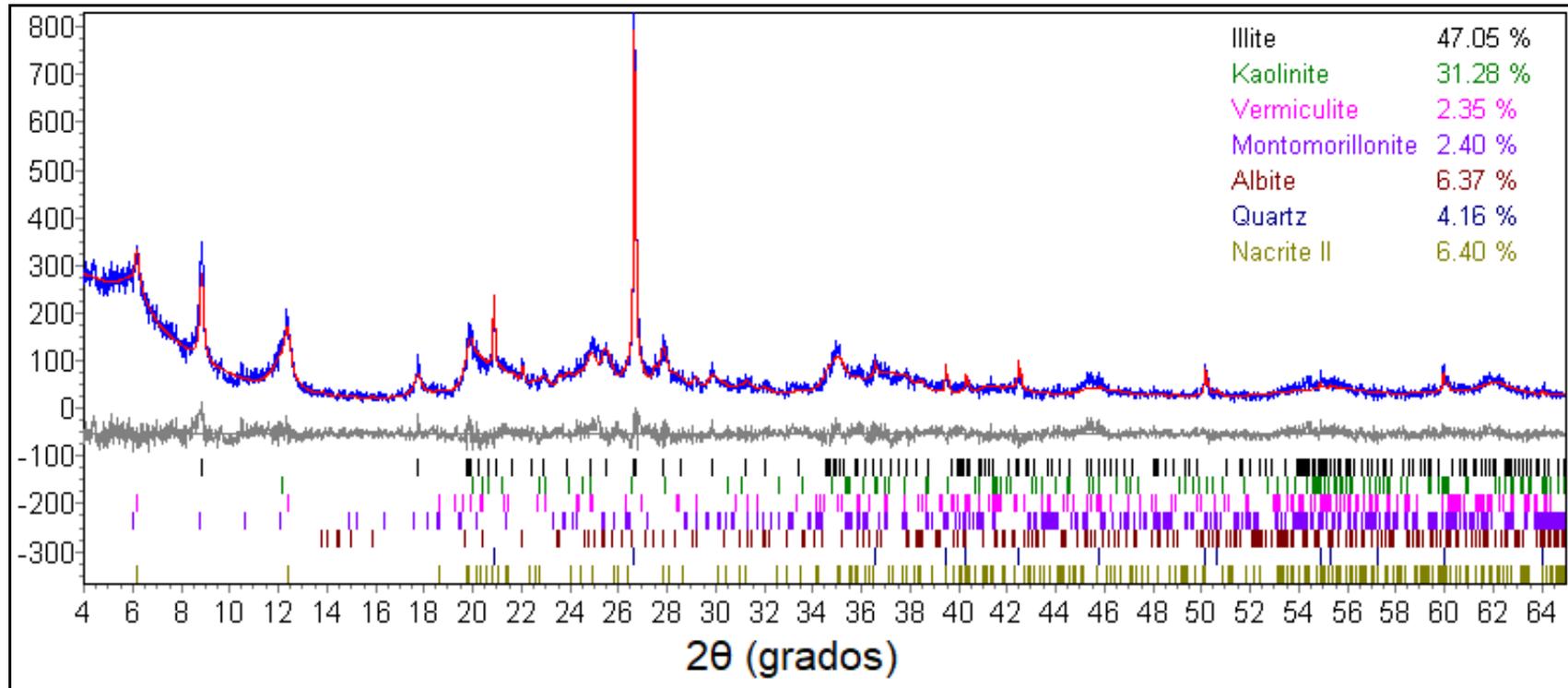
Fuente: Datos de las medidas de difracción de rayos X.

5.1.3 Resultados del refinamiento estructural por el método de Rietveld.

La Figura N° 5.4 presenta los resultados del modelamiento de la intensidad de los haces de rayos X difractados por la muestra P-STT, vía refinamiento estructural mediante el método de Rietveld. En la Figura N° 5.5 presentamos los resultados del refinamiento para el conjunto de muestras. No se observó orientación preferencial.

FIGURA N° 5.4

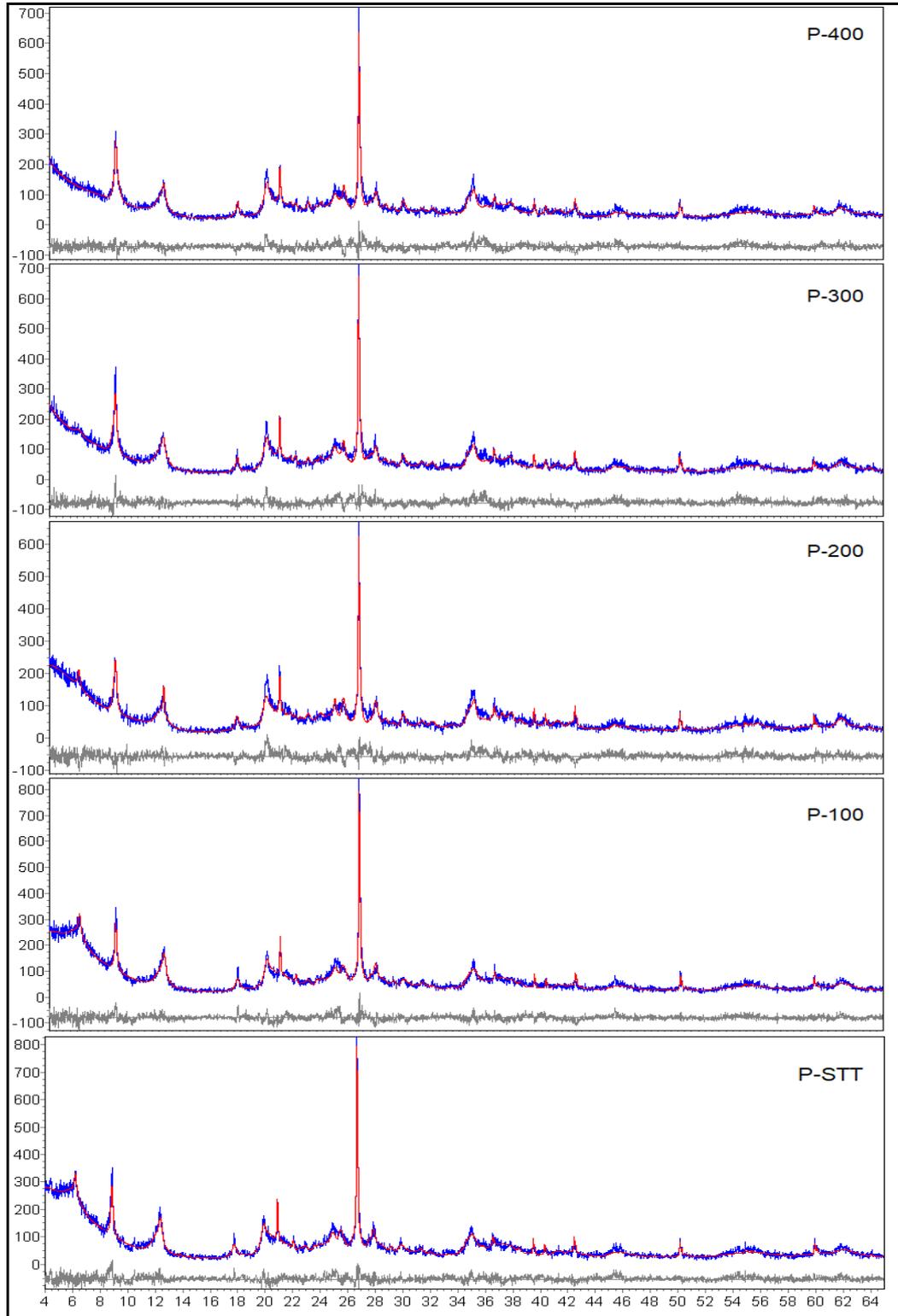
MODELAMIENTO DE LA INTENSIDAD DE LOS HACES DE RAYOS X DIFRACTADOS POR LA MUESTRA P-STT, MEDIANTE REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL MÉTODO DE RIETVELD



Fuente: Captura de pantalla del programa.

FIGURA N° 5.5

REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL MÉTODO DE RIETVELD CORRESPONDIENTE
A LA MUESTRA P-STT Y LAS TRATADAS TÉRMICAMENTE HASTA 400°C



Fuente: Captura de pantalla del programa.

La variación de la distancia interlaminar d_{001} de la Montmorillonita-Ca (arcilla expansiva) con el aumento de la temperatura fue determinada mediante el método de Rietveld, a partir del refinamiento de los parámetros de su celda unitaria; estos valores son presentados en la Tabla N° 5.2, donde también son incluidos resultados para la caolinita (arcilla no-expansiva) con el fin de visualizar ambos comportamientos. La Figura N° 5.6 muestra gráficamente estas variaciones.

TABLA N° 5.2

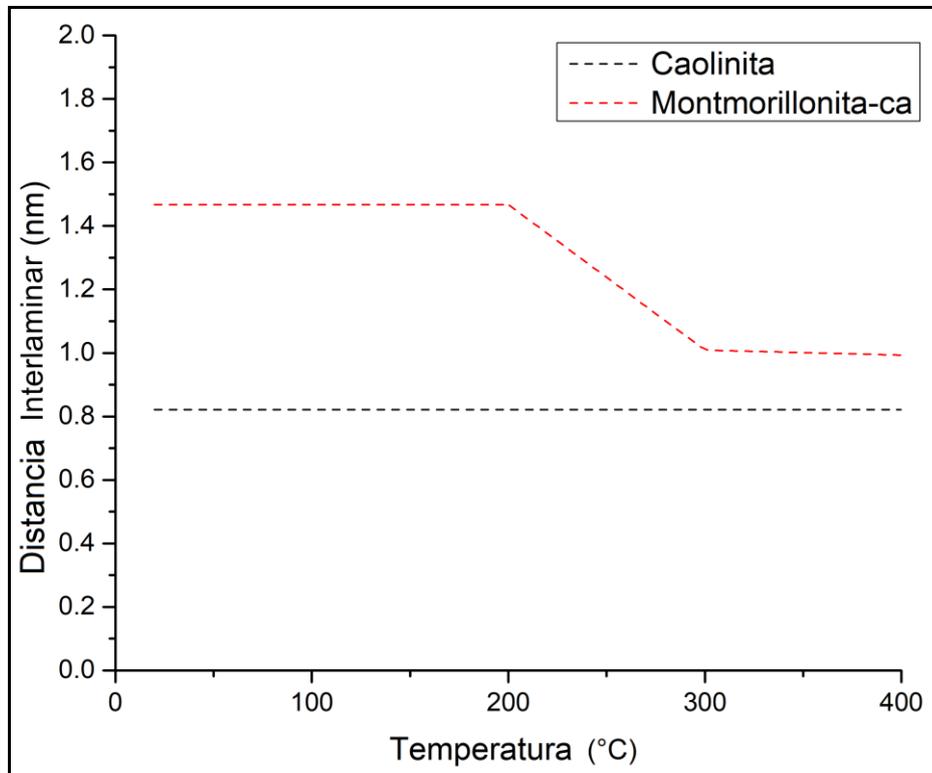
VALORES DE d_{001} (EN nm) DE LA MONTMORILLONITA-CA Y CAOLINITA EN MUESTRAS TRATADAS HASTA 400°C, OBTENIDOS POR REFINAMIENTO ESTRUCTURAL MEDIANTE EL MÉTODO DE RIETVELD

FASES	P-STT	P-100	P-200	P-300	P-400
Montmorillonita-Ca	1,467	1,467	1,467	1,009	0,993
Caolinita	0,802	0,802	0,802	0,802	0,802

Fuente: Elaboración propia.

FIGURA N° 5.6

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA DISTANCIA INTERLAMINAR DE LA MONTMORILLONITA-CA (ARCILLA EXPANSIVA) Y LA CAOLINITA (ARCILLA NO-EXPANSIVA)



Fuente: Elaboración propia.

En la Montmorillonita-Ca, el valor de d_{001} (1,467 nm) antes del tratamiento térmico presentó una disminución de $\sim 0,46$ nm a los 300°C de calentamiento; la distancia se redujo a 1,009 nm. Siendo el tamaño de una molécula de agua alrededor de 0,2 nm [28], asumimos que esta disminución en d_{001} se debió a la remoción de dos capas de moléculas de agua ubicadas en la región interlamina. A diferencia de la Montmorillonita-Ca, la caolinita no presentó disminución significativa en su distancia interlamina con el aumento de la temperatura, debido a las intensas fuerzas electrostáticas que mantienen a sus láminas ligadas y que no permiten la penetración de moléculas de agua, evitando con esto el hinchamiento y, consecuentemente, la contracción con la cocción, comportamiento característico de arcillas no expansivas.

La Tabla N° 5.3 presenta los porcentajes en peso de las fases de las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas hasta 400 °C, determinados por refinamiento Rietveld.

TABLA N° 5.3

PORCENTAJES EN PESO (%) DE LAS FASES DE LAS MUESTRAS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO Y LAS TRATADAS HASTA 400 °C, DETERMINADOS POR REFINAMIENTO RIETVELD

FASES	P-STT	P-100	P-200	P-300	P-400
Illita	47,05	47,11	42,06	41,85	44,97
Caolinita	31,28	31,32	34,21	36,19	34,29
Albita	6,37	6,37	6,96	7,35	7,11
Cuarzo	4,16	4,04	5,21	4,87	5,11
Nacrita	6,40	6,41	6,70	5,62	6,38
Vermiculita	2,35	2,35	2,45	2,01	
Montmorillonita-Ca	2,40	2,40	2,40	2,12	2,15

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla N° 5.4 se presenta los valores de los índices de ajuste R_{wp} (Residuo de perfil ponderado), R_{exp} (Residuo de perfil esperado) y S (calidad del ajuste) para cada refinamiento. La proximidad de los valores de los índices de ajuste R_{wp} y R_{exp} da cuenta de la calidad del refinamiento.

TABLA N° 5.4

ÍNDICES “R” DE REFINAMIENTO Y CALIDAD “S” DE REFINAMIENTO

MUESTRAS	ÍNDICES DE AJUSTE (%)		CALIDAD DE REFINAMIENTO
	R_{wp}	R_{exp}	S
P-STT	14,75	11,99	1,23
P-100	15,03	12,15	1,24
P-200	16,85	12,70	1,33
P-300	16,07	12,67	1,27
P-400	16,28	12,97	1,26

Fuente: Elaboración propia.

5.2. Resultados inferenciales

Toda vez que no se ha llevado a cabo un tratamiento estadístico de datos, no se ha realizado un análisis de éstos más que los que han sido presentados en la sección anterior.

5.3. Otro tipo de resultados estadísticos

El tipo del proyecto de investigación realizada no ha requerido ningún tipo de análisis estadístico de datos.

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados.

En el proyecto se formuló la Hipótesis General que establecía que la estructura cristalina de la Montmorillonita dependía de la temperatura a la que se encontraba la arcilla, lo que permitió formular las siguientes dos Hipótesis Específicas:

- El patrón de difracción de rayos X permite identificar la fase Montmorillonita presente en la muestra de arcilla.
- El método de Rietveld permite realizar un análisis cuantitativo de la muestra de arcilla para determinar la cantidad de Montmorillonita presente.

Montmorillonita-Ca fue identificada en la muestra P-STT (Figura N° 5.1) y en las muestras tratadas hasta 400°C (Figura N° 5.2), mediante el uso de la base de datos PDF, lo que demuestra la validez de la primera hipótesis.

Asimismo, en la Tabla N° 5.3 observamos los porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra P-STT y en las muestras tratadas hasta 400°C, en particular el porcentaje en peso de la Montmorillonita-Ca, determinados por refinamiento Rietveld. Puede notarse la variación de estos porcentajes con el aumento de la temperatura. Para el caso de la Montmorillonita-Ca, además de esta variación, se produce una disminución de la distancia interlaminar de esta fase a medida que aumenta la temperatura (Tabla N° 5.2). Esto evidencia el cambio de la estructura cristalina de la Montmorillonita-Ca, demostrando la validez de la segunda hipótesis.

Evidentemente, la demostración de la validez de las dos hipótesis específicas permite justificar la validez de la hipótesis general; esto es, demuestra la dependencia de la estructura cristalina de la Montmorillonita-Ca con la temperatura.

6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares.

En la Tabla N° 6.1 se presenta una comparación de los valores de las distancias interlaminares d_{001} de la Montmorillonita-Ca obtenidos por refinamiento Rietveld en este trabajo, con los valores obtenidos en otros trabajos [22].

TABLA N° 6.1
VALORES DE d_{001} (EN nm) DE LA MONTMORILLONITA-CA

	Valores de d_{001} (en nm)	
	En Este Trabajo	Referencial [22]
P-STT	1,467	1,486
P-100	1,467	1,486
P-200	1,467	1,486
P-300	1,009	0,992
P-400	0,993	0,982

Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar que el comportamiento de d_{001} es el mismo en ambos casos, toda vez que mantienen un valor constante hasta los 200°C, y a partir de los 300°C disminuyen su valor. La diferencia entre los valores d_{001} depende de la muestra arcillosa usada en cada uno de los trabajos y de la calidad del refinamiento estructural.

En la Tabla N° 6.2 se presenta una comparación de las variaciones que experimentan los porcentajes en peso de la fase Montmorillonita-Ca obtenidos por refinamiento Rietveld en el presente trabajo, con las variaciones de los valores obtenidos en otros trabajos [22].

TABLA N° 6.2

**VARIACIONES DE LOS PORCENTAJES EN PESO DE LA FASE
MONTMORILLONITA-CA**

	Variaciones de los porcentajes en peso	
	En Este Trabajo	Referencial [22]
P-STT - P-100	0	0,27
P-STT - P-200	0	1,06
P-STT - P-300	0,28	1,08
P-STT - P-400	0,25	1,08

Fuente: Elaboración propia.

Puede observarse que los porcentajes en peso de la Montmorillonita-Ca hasta los 200°C de calentamiento obtenidos en el presente trabajo se mantienen constantes; es decir, las intensidades de los picos de difracción de esta fase no varían, lo que induce a concluir que su estructura cristalina es estable térmicamente en este rango de temperaturas. Esto difiere de los resultados del trabajo referencial, los cuales ya presentan variaciones en este mismo rango de temperaturas, induciendo a concluir que la estructura de la Montmorillonita-Ca para este caso es menos estable térmicamente. Evidentemente, como se precisó anteriormente, mucho influye la muestra arcillosa usada.

6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes

En la realización del presente proyecto de investigación se ha cumplido todo lo que establece el reglamento general de investigación de la Universidad Nacional del Callao. No se han falsificado, ni inventado, datos y resultados. Asimismo, no se han plagiado textos, datos, resultados, gráficos, tablas y cuadros de otros autores. Se ha cumplido con citar las referencias bibliográficas e información general de otros autores, respetando sus derechos de autor.

CONCLUSIONES

Habiendo realizado el estudio de la influencia de la temperatura en la estructura cristalina de la montmorillonita, llevada a cabo por la técnica de difracción de rayos-X y la aplicación del método de Rietveld para el análisis de los resultados por refinamiento estructural, extraemos las conclusiones siguientes:

1. El análisis de los patrones de difracción de las muestras arcillosas y el uso de la base de datos PDF permitieron identificar las fases mineralógicas: Montmorillonita-Ca, Vermiculita, Nacrita, Caolinita, Illita, Cuarzo y Albita.
2. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos evidencian modificaciones estructurales, particularmente en la Montmorillonita-Ca, debido a la deshidratación durante el tratamiento térmico.
3. A 300°C, la Montmorillonita-Ca presenta una disminución de su distancia interlamina d_{001} , de 1,467 nm a 1,009 nm, debido a la remoción del agua contenida en la región interlamina, en tanto que la caolinita no presenta disminución significativa en el valor de este parámetro.
4. El refinamiento estructural reportó la presencia de un mayor porcentaje de minerales constituyentes de arcilla tipo no-expansiva, como Illita y Caolinita, en comparación con minerales componentes de arcilla de tipo expansiva, como, Montmorillonita-Ca y Vermiculita.
5. La Tabla N° 5.3 muestra que la Montmorillonita-Ca presenta mayor estabilidad térmica que la Vermiculita; la Vermiculita estructuralmente colapsa a ~400°C, mientras que la Montmorillonita-Ca, aunque con una modificación en su estructura, mantiene su presencia a esta temperatura.
6. Una evaluación de los valores del índice de la calidad del refinamiento S en la Tabla N° 5.1 indica un refinamiento satisfactorio para cada uno de

los difractogramas correspondientes a las muestras sin y con tratamiento térmico, lo que se evidencia en los gráficos comparativos de la Figura N° 5.4 y Figura N° 5.5.

RECOMENDACIONES

1. Realizar el trabajo experimental usando un tubo de rayos X más energético que permita obtener patrones de difracción con mayor resolución, particularmente para el caso de muestras con contenido de fases arcillosas, dada la complejidad estructural de estas fases.
2. Aumentar el tratamiento térmico a valores mayores a 400°C para que los difractogramas que se obtengan muestren otras modificaciones estructurales en las fases de arcilla, particularmente para el caso de arcillas expansivas como la Montmorillonita.
3. Intentar mejorar los valores del índice de la calidad del refinamiento S, de la Tabla N° 5.4 para cada uno de los difractogramas correspondientes a las muestras sin y con tratamiento térmico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTO, E. (2019). *Pigmentos del Complejo Arqueológico Tambo Colorado: un estudio de su procedencia mediante difracción de rayos-X sincrotrón y Método de Rietveld*. (Tesis de Licenciatura en Física). Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
2. BERNAL, I., CABEZAS, H., ESPITIA, C., MOJICA, J. y QUINTERO, J. (2003). *Análisis próximo de arcillas para cerámica*. Bogotá. Colombia. Recuperado el 25 de 12 de 2019, de https://www.researchgate.net/publication/228695616_Analisis_proximo_de_arcillas_para_ceramica.
3. BILLINGE, S.J., DINNEBIER, R.E. (2008). *Powder diffraction: Theory and Practice*. Cambridge. The Royal Society of Chemistry.
4. CASONA, E. (1991). *Introducción a la ciencia del suelo*. Caracas. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico.
5. CONESA, C. y MARTÍNEZ, J. (2004). *Territorio y medio ambiente: métodos cuantitativos y técnicas de información geográfica*. Murcia. Universidad de Murcia.
6. CORTES, H., MARTÍNEZ, P. y VALENCIA, H. (2006). *Fundamentos de Cristalografía*. Quindío. ELIZCOM SAS.
7. CRESPO, C. (2004). *Mecánica de suelos y cimentaciones (5ed)*. Ciudad de México. Limusa.
8. CULLITY, B. & STOCK, S. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction*. 3th ed. Essex. Pearson Education Limited.
9. CUARTERO, Vera (2012). *Evolución de las propiedades multiferroicas del TbMnO₃ mediante la dilución de la subred de Mn*. Zaragoza. Universidad de Zaragoza
10. DOMÍNGUEZ, E., MAS, G. Y CRAVERO, F. (2001). *A Clay Odyssey*. Amsterdam. Elsevier Science.
11. DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. (2003). The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist* 88, 247-250.

12. GARCÍA, E. y SUÁREZ, M. (2004). *Las arcillas: propiedades y usos*. Universidad de Salamanca; Madrid. España. Recuperado el 16 de 11 de 2019, de <http://campus.usal.es/~delcien/doc/GA.PDF>.
13. GARCÍA, J. y MARTÍNEZ, J. (1992). *Recursos minerales de España*. Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
14. GUINIER, A. (1963) *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. San Francisco. Dover Publications Inc.
15. IGOR, D. (2019). *Rietveld Refinement in the Characterization of Crystalline Materials*. Basel, Mdpi AG.
16. JULIAN, M. (2014). *Foundations of Crystallography with Computer Applications*. Boca Raton. CRC Press.
17. KUWANA, TH. (1980). *Physical Methods in Modern Chemical Analysis: Volume 2*. New York. Academic Press.
18. LEE, M. (2016). *X-Ray Diffraction for Materials Research. From Fundamentals to Applications*. Oakville. Apple Academic Press, Inc.
19. LIANG-FU, Lou (2003). *Introduction to phonons and electrons*. Toh Tuck Link .World Scientific.
20. LVOV, Y., GUO, B. y FAKHRULLIN, R. (2016). *Functional Polymer Composites with Nanoclays*. Cambridge. Royal Society of Chemistry.
21. MELERO, Patricia. (2015). *Análisis del efecto térmico en la estructura de arcillas de Chulucanas por Difracción de rayos X, Refinamiento Rietveld y Técnicas complementarias*. (Tesis de Licenciatura en Física). Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
22. MINGARRO, Francisco (1996). *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*. Madrid, Editorial Complutense, S.A.
23. MOURELLE, M. (2009). *Técnicas Hidrotermales y estética del bienestar*. Madrid. Ediciones Paraninfo
24. NOVARO, O. (1998). *Contaminación*. México D.F. El Colegio Nacional.
25. PAVPLOV, P. V. (1987). *Física del Estado Sólido*. Moscú. Editorial Mir.
26. PERCHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. (2009). *Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2nd*. New York. Springer.

27. PORTA, J., LOPEZ-ACEVEDO, M. y POCH, R. (2019). *Edafología: uso y protección de suelos*. Madrid. Mundi-Prensa
28. PRIETO, J. & YUSTE, J. (2019). *Balcells. La clínica y el laboratorio: Interpretación de análisis y pruebas funcionales. Exploración de los síndromes. Cuadro biológico de las enfermedades.*, 23e. Barcelona. Elsevier Science.
29. QUILLE, Rubén, et al. (2006). *Caracterización de arcillas de la provincia de Morropón por Técnicas Físicas y Químicas*. Revista de Investigación de Física. Vol. 9. N° 2.53-60.
30. QUIÑONES, Carlos (2011). *Difracción de Rayos X II: un enfoque Experimental*. Informe Final de Investigación. Universidad Nacional del Callao.
31. SARDELA, M. (2014). *Practical Materials Characterization*. New York, Springer-Verlag.
32. SCOTT, R. & LUKEHART, CH. (2007). *Applications of physical methods to inorganic and bioinorganic chemistry*. New Jersey, Wiley.
33. SEN, S. (2002). *Powder diffraction: proceedings of the II International School on Powder Diffraction*. Kolkata, Allied Publishers.
34. SURYANARAYANA, C. & GRANT, M. (1998). *X-Ray Diffraction. A Pactical Approach*. New York, Springer Science & Business Media.
35. THEOPHANIDES, TH. (2012). *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*. Rijeka. InTech.
36. VARGAS, Yolanda et al. (2008). *Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 25, núm. 1, p. 135-144.
37. WILL, G. (2006). *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. New Jersey. Springer.
38. YOUNG, R. (1993). *The Rietveld Method*. New York. Oxford University Press.

ANEXOS

Anexo N° 1. Matriz de consistencia

Anexo N° 2. Estructura cristalina de las fases identificadas

- Figura N° A.1.-
Estructura cristalina de Montmorillonita-Ca
- Figura N° A.2.-
Estructura cristalina de la Vermiculita
- Figura N° A.3.-
Estructura cristalina de la Nacrita
- Figura N° A.4.-
Estructura cristalina de la Caolinita
- Figura N° A.5.-
Estructura cristalina de la Illita
- Figura N° A.6.-
Estructura cristalina del Cuarzo
- Figura N° A.7.-
Estructura cristalina de la Albita

Anexo N° 3. Datos obtenidos por refinamiento Rietveld con el programa TOPAS (Total Pattern Analysis Solution), BRUKER AXS

- Figura N° B.1.-
Muestra P-STT
- Figura N° B.2.-
Muestra P-100
- Figura N° B.3.-
Muestra P-200
- Figura N° B.4.-
Muestra P-300
- Figura N° B.5.-
Muestra P-400

Anexo N° 4. Trabajo presentado en evento internacional

- Figura N° C.1.-

Resumen presentado en el encuentro científico Internacional 2019 de Invierno

ANEXO N° 1

MATRIZ DE CONSISTENCIA

MATRIZ DE CONSISTENCIA: "INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA: ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X"

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES	METODOLOGÍA
<p>Problema General</p> <p>¿De qué manera va a afectar la temperatura en la estructura cristalina de la Montmorillonita?</p> <p>Problemas Específicos</p> <p>¿Cómo se puede identificar la fase Montmorillonita presente en la muestra de arcilla?</p> <p>¿Cómo se puede determinar la cantidad de Montmorillonita presente en la muestra de arcilla?</p>	<p>Objetivo General</p> <p>Estudiar la influencia de la temperatura en la estructura cristalina de la Montmorillonita por Difracción de rayos X.</p> <p>Objetivos Específicos</p> <p>Identificar la fase Montmorillonita presente en las muestras de arcilla, sin y con tratamiento térmico, a partir de los patrones de difracción de rayos X.</p> <p>Determinar la cantidad de Montmorillonita presente en las muestras de arcilla, sin y con tratamiento térmico, a partir del análisis de los perfiles de difracción mediante el método de Rietveld de refinamiento estructural.</p>	<p>Hipótesis General</p> <p>La estructura cristalina de la Montmorillonita depende de la temperatura a la que se encuentra la arcilla.</p> <p>Hipótesis Específicas</p> <p>El patrón de difracción de rayos X permite identificar la fase Montmorillonita presente en la muestra de arcilla.</p> <p>El método de Rietveld permite realizar un análisis cuantitativo de la muestra de arcilla para determinar la cantidad de Montmorillonita presente.</p>	<p>Variable Dependiente:</p> <p>Estructura cristalina de la montmorillonita.</p> <p>Variable Independiente:</p> <p>Temperatura.</p>	<p>Nivel de Investigación</p> <p>Investigación descriptiva y correlacional.</p> <p>Tipo de Investigación</p> <p>Investigación aplicada, cuantitativa y transversal.</p> <p>Diseño de la Investigación</p> <p>Investigación con diseño experimental, que consiste en obtener el comportamiento de la tasa de conteo detectada por un detector de centelleo respecto al ángulo de difracción de los haces de rayos X difractados por una muestra arcillosa para obtener los patrones de difracción de rayos X a diferentes temperaturas con la finalidad de observar sus líneas intensidad y, a partir de ellas, identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. Luego, se realizará un análisis cuantitativo mediante el refinamiento por el método Rietveld.</p>

ANEXO N° 2

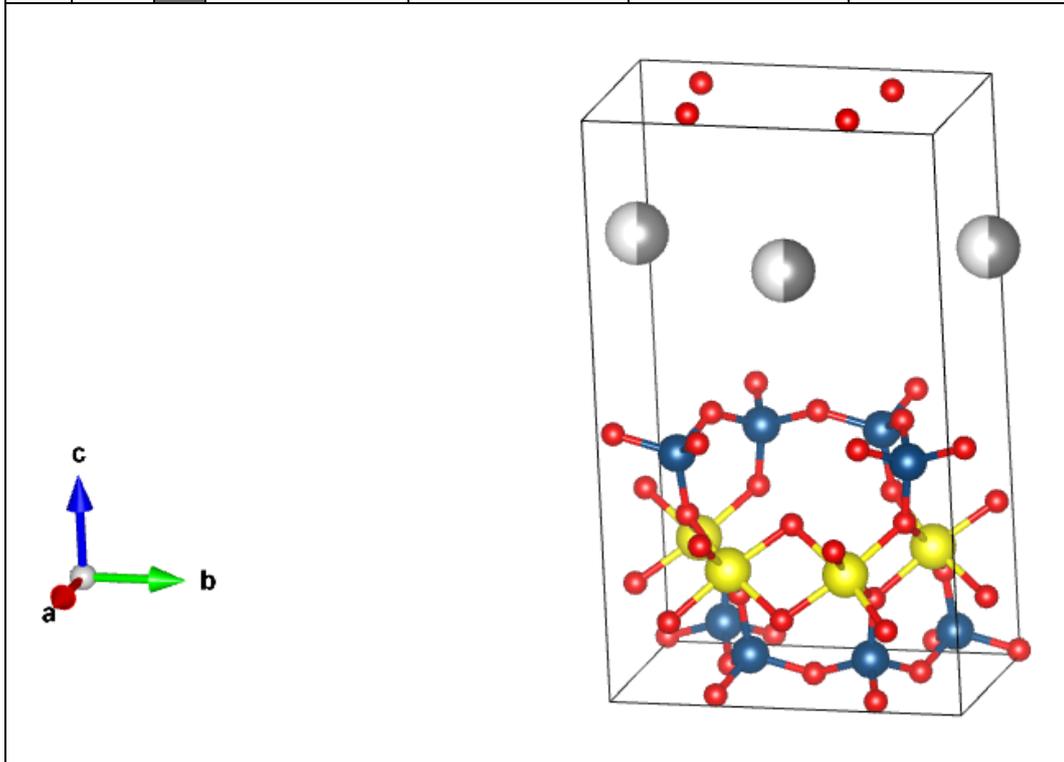
ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS FASES IDENTIFICADAS

FIGURA N° A.1

ESTRUCTURA CRISTALINA DE MONTMORILLONITA-CA

American Mineralogist Cristal Structure Database						
http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php						
Mineral			Montmorillonita			
Fórmula química			$\text{Ca}_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			
Grupo espacial			P 1			
Sistema cristalino			Triclínico			
Parámetros de la celda unidad			a: 5.18 Å	α: 90		
			b: 8.98 Å	β: 90		
			c: 15.00 Å	γ: 90		
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Al		0.8753	0.3330	0.2214	1.000
2	Al		0.8753	0.6670	0.2214	1.000
3	Al		0.3753	0.8330	0.2214	1.000
4	Al		0.3453	0.1670	0.2214	1.000
5	Si		0.5588	0.3290	0.0430	1.000
6	Si		0.5588	0.6710	0.0430	1.000
7	Si		0.6919	0.8290	0.3999	1.000
8	Si		0.6919	0.1710	0.3990	1.000
9	Si		0.0588	0.8290	0.0430	1.000
10	Si		0.0588	0.1710	0.0430	1.000
11	Si		0.1919	0.3290	0.3999	1.000
12	Si		0.1919	0.6710	0.3999	1.000
13	O		0.5134	0.5000	0.0099	1.000
14	O		0.8280	0.7280	0.0000	1.000
15	O		0.8280	0.2720	0.0000	1.000
16	O		0.4954	0.0000	0.1520	1.000
17	O		0.5682	0.6910	0.1487	1.000
18	O		0.5722	0.3090	0.1487	1.000
19	O		0.7373	0.0000	0.4329	1.000
20	O		0.4227	0.2280	0.4429	1.000
21	O		0.4227	0.7720	0.4428	1.000
22	O		0.7553	0.5000	0.2908	1.000
23	O		0.6824	0.1910	0.2941	1.000
24	O		0.6784	0.8090	0.2941	1.000
25	O		0.0134	0.0000	0.0099	1.000
26	O		0.3280	0.2280	0.0000	1.000
27	O		0.3280	0.7720	0.0000	1.000
28	O		0.9954	0.5000	0.1520	1.000

29	O		0.0682	0.1910	0.1487	1.000
30	O		0.0722	0.8090	0.1487	1.000
31	O		0.2373	0.5000	0.4329	1.000
32	O		0.9227	0.7280	0.4428	1.000
33	O		0.9227	0.2720	0.4428	1.000
34	O		0.2553	0.0000	0.2908	1.000
35	O		0.1824	0.6910	0.2941	1.000
36	O		0.1784	0.3090	0.2941	1.000
37	Ca		0.1893	0.0000	0.7215	0.5
38	Ca		0.6893	0.5000	0.7215	0.5

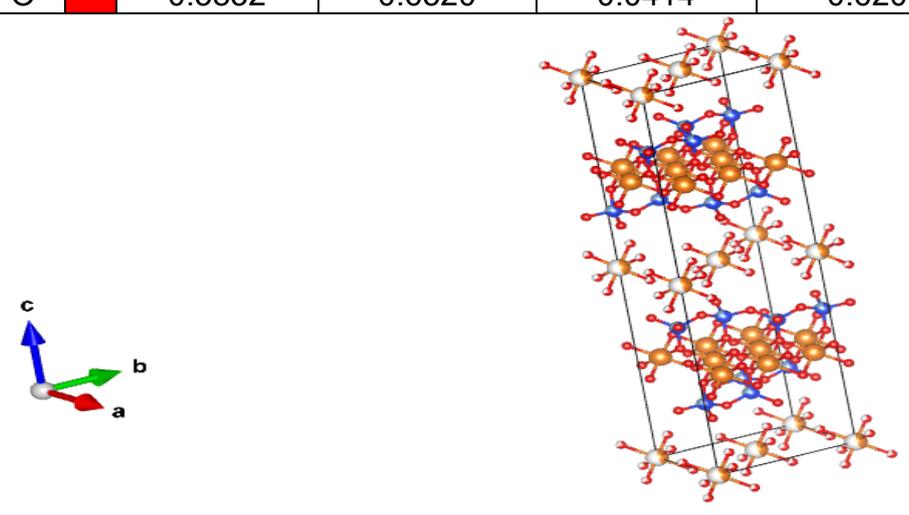


Fuente: Adaptada de The American Mineralogist Crystal Structure Database por DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. 2003.

FIGURA N° A.2

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA VERMICULITA

American Mineralogist Cristal Structure Database http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php						
Mineral			Vermiculita			
Fórmula química			$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 3.72H_2O$			
Grupo espacial			C 2/c			
Sistema cristalino			Monoclínico			
Parámetros de la celda unidad			a:5.3490 Å	α: 90.00	b:9.2550 Å	β: 97.12
			c:28.890 Å	γ: 90.00		
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Mg		0.0000	0.1638	0.2500	1.000
2	Mg		0.0000	0.4997	0.2500	1.000
3	Mg		0.0000	0.8332	0.2500	1.000
4	Mg		0.0000	0.0000	0.0000	0.410
5	Si		0.1042	0.9997	0.1545	0.715
6	Si		0.1026	0.6647	0.1547	0.715
7	Al		0.1042	0.9997	0.1545	0.285
8	Al		0.1026	0.6647	0.1547	0.285
9	O		0.1424	0.0039	0.2132	1.000
10	O		0.1410	0.6683	0.2113	1.000
11	O		0.3579	0.0697	0.1338	1.000
12	O		0.3529	0.5964	0.1346	1.000
13	O		0.5593	0.3316	0.1339	1.000
14	O		0.1420	0.3380	0.2129	1.000
15	O		0.3363	0.9736	0.0397	0.620
16	O		0.3515	0.3274	0.0412	0.620
17	O		0.3832	0.6520	0.0414	0.620

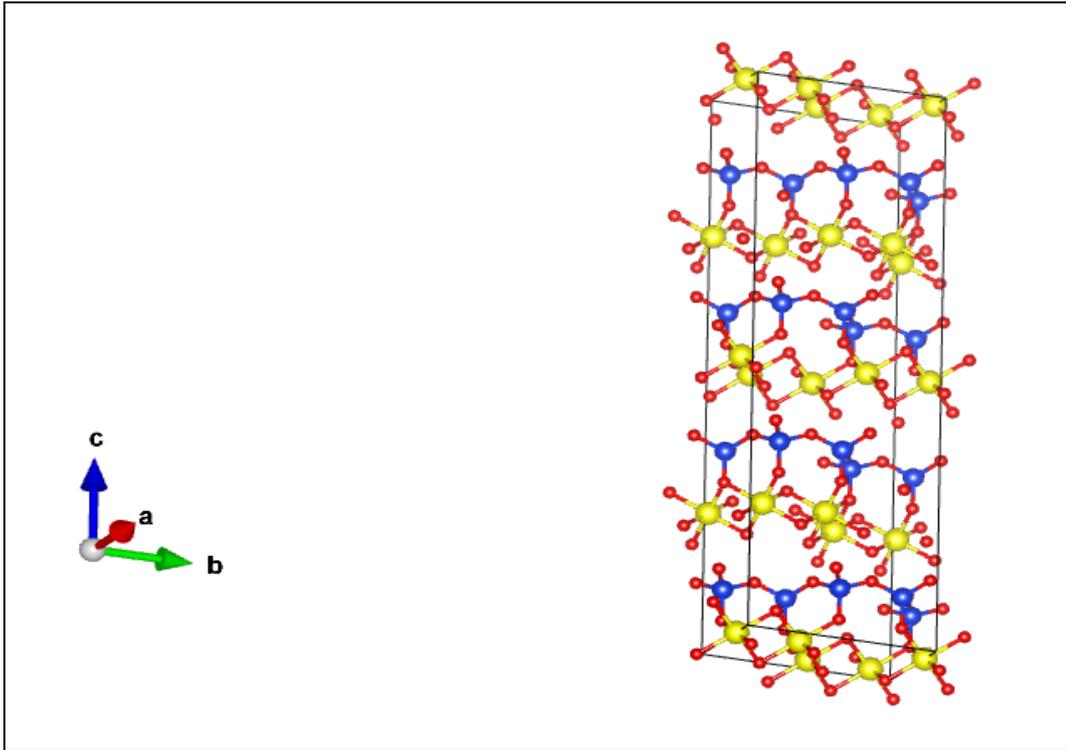


Fuente: Adaptada de The American Mineralogist Crystal Structure Database por DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. 2003.

FIGURA N° A.3

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA NACRITA

American Mineralogist Cristal Structure Database						
http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php						
Mineral			Nacrite			
Fórmula química			Al ₂ Si ₂ O ₉			
Grupo espacial			C c			
Sistema cristalino			Monoclínico			
Parámetros de la celda unidad			a:5.16 Å	α: 90		
			b:8.93 Å	β: 91.72		
			c: 28.66 Å	γ: 90		
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Al	Yellow	-0.2500	0.3333	0.0000	1.000
2	Al	Yellow	-0.2500	0.0000	0.0000	1.000
3	Al	Yellow	0.0833	0.0000	0.2500	1.000
4	Al	Yellow	0.0833	-0.3333	0.2500	1.000
5	Si	Blue	0.4306	0.3333	0.0938	1.000
6	Si	Blue	0.4306	0.0000	0.0940	1.000
7	Si	Blue	0.4306	-0.3333	0.3438	1.000
8	Si	Blue	0.4306	0.0000	0.3438	1.000
13	O	Red	-0.0770	0.5000	0.03819	1.000
14	O	Red	-0.0778	-0.1667	0.03819	1.000
15	O	Red	0.4361	0.1667	0.1146	1.000
16	O	Red	0.1861	0.4167	0.1146	1.000
17	O	Red	0.1861	-0.0833	0.1146	1.000
18	O	Red	-0.0778	-0.5000	0.2882	1.000
19	O	Red	-0.0778	0.1667	0.2882	1.000
20	O	Red	0.4361	-0.1667	0.3646	1.000
21	O	Red	0.1861	-0.4167	0.3646	1.000
22	O	Red	0.1861	0.0833	0.3646	1.000
23	O	Red	-0.0778	0.1667	0.03819	1.000
24	O	Red	-0.2556	-0.3333	0.2119	1.000
25	O	Red	-0.2556	0.0000	0.2119	1.000
26	O	Red	-0.2556	0.3333	0.2119	1.000
27	O	Red	-0.0778	-0.1670	0.2882	1.000
28	O	Red	0.0778	-0.3333	0.4618	1.000
29	O	Red	0.0778	0.0000	0.4618	1.000
30	O	Red	0.0778	0.3333	0.4618	1.000

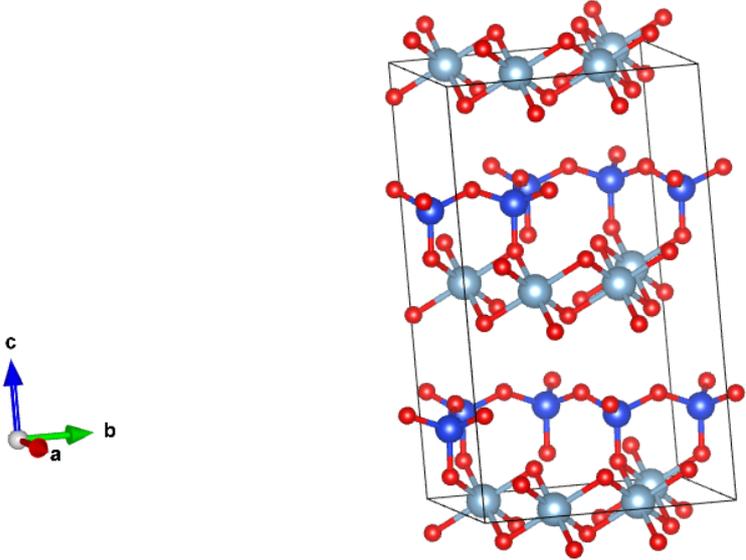


Fuente: Adaptada de The American Mineralogist Crystal Structure Database por DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. 2003.

FIGURA N° A.4

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA CAOLINITA

American Mineralogist Cristal Structure Database http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php						
Mineral		Caolinita				
Fórmula química		$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_9$				
Grupo espacial		C c				
Sistema cristalino		Monoclínico				
Parámetros de la celda unidad		a:5.1480 Å		α : 90.00		
		b:8.9200 Å		β : 100.2		
		c:14.535 Å		γ : 90.00		
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Al	0.2500	-0.1670	0.0000	1.000	
2	Al	0.2500	0.1670	0.0000	1.000	
3	Si	0.0080	0.5000	0.1880	1.000	
4	Si	0.0080	0.1670	0.1880	1.000	
5	O	-0.0460	0.5000	0.0760	1.000	
6	O	-0.0460	0.1670	0.0760	1.000	
7	O	-0.0460	-0.1670	0.0760	1.000	
8	O	0.0330	0.3330	0.2290	1.000	
9	O	0.2830	-0.4170	0.2290	1.000	
10	O	0.2830	0.0830	0.2290	1.000	
11	O	0.0460	0.0000	0.4240	1.000	
12	O	-0.4540	0.1670	0.4240	1.000	
13	O	0.0460	0.3330	0.4240	1.000	

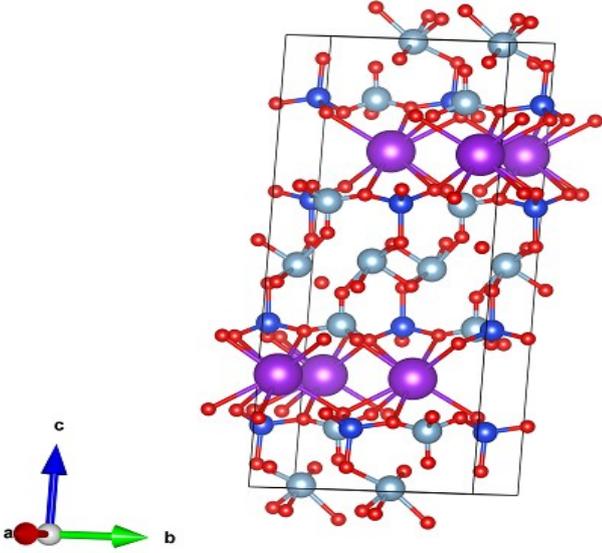


Fuente: Adaptada de The American Mineralogist Crystal Structure Database por DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. 2003.

FIGURA N° A.5

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ILLITA

American Mineralogist Crystal Structure Database http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php						
Mineral			Illita			
Fórmula química			K Al ₄ Si ₂ O ₁₂			
Grupo espacial			C12/m1 (12)			
Sistema cristalino			Monoclínico			
Parámetros de la celda unidad			a:5.2226 b:9.0183 c: 20.143		β: 95.665	
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	K		0.0000	0.09010	0.25000	1.0000
2	Al		0.4432	0.2635	0.1365	1.0000
3	Al		0.25860	0.08280	0.0068	1.0000
4	Si		0.48250	0.92970	0.13700	1.0000
5	O		0.46230	0.91940	0.05050	1.0000
6	O		0.38350	0.26650	0.06630	1.0000
7	O		0.42590	0.10390	0.15300	1.0000
8	O		0.22260	0.83680	0.16850	1.0000
9	O		0.27350	0.37220	0.16780	1.0000
10	O		0.40800	0.56710	0.04540	1.0000

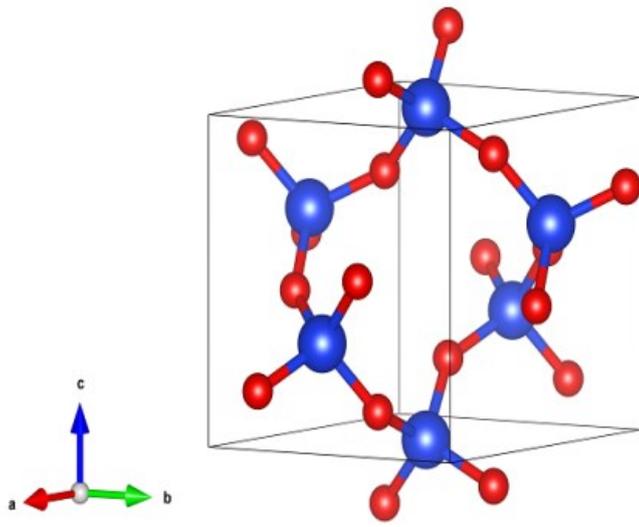


Fuente: Adaptada de The American Mineralogist Crystal Structure Database por DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. 2003.

FIGURA N° A.6

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CUARZO

American Mineralogist Cristal Structure Database					
http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php					
Mineral		Cuarzo			
Fórmula química		SiO ₂			
Grupo espacial		P3221 (154)			
Sistema cristalino		Hexagonal			
Parámetros de la celda unidad		a: 4.913 Å c: 5.405 Å			
Posiciones atómicas					
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia
1	Si	0.4700	0.0000	0.66667	1.000
2	O	0.41460	0.2678	0.78543	1.000

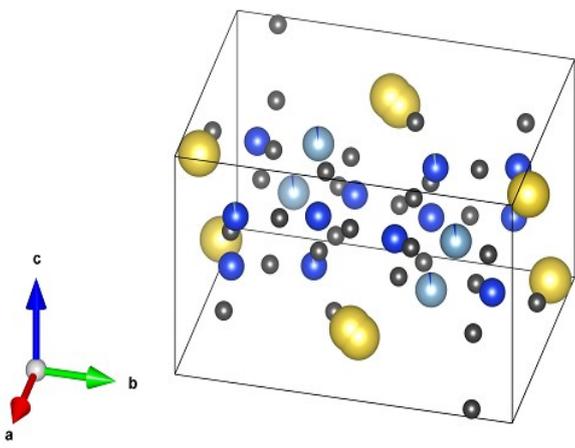


Fuente: Adaptada de The American Mineralogist Crystal Structure Database por DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. 2003.

FIGURA N° A.7

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ALBITA

American Mineralogist Cristal Structure Database http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php						
Mineral			Albita			
Fórmula química			Na (Al Si ₃ O ₈)			
Grupo espacial			C-1 (2)			
Sistema cristalino			Triclínico			
Parámetros de la celda unidad			a: 8.142	α: 94.19		
			b: 12.785	β: 116.61		
			c: 7.159	γ: 87.68		
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Na		0.27033	0.97800	0.16219	1.000
2	Na		0.26617	0.00103	0.12793	1.000
3	Al		0.00878	0.16864	0.20805	0.9700
4	Si		0.00878	0.16864	0.20805	0.0300
5	Si		0.00382	0.82064	0.23734	0.9650
6	Al		0.00382	0.82064	0.23734	0.0350
7	Si		0.69210	0.11040	0.31507	1.000
8	Si		0.68175	0.88189	0.36071	1.000
9	O		0.00481	0.12120	0.96610	1.000
10	O		0.59166	0.99766	0.27967	1.000
11	O		0.81285	0.11039	0.19124	1.000
12	O		0.82061	0.85121	0.25942	1.000
13	O		0.01348	0.30276	0.27023	1.000
14	O		0.02402	0.69390	0.22938	1.000
15	O		0.20765	0.10922	0.38898	1.000
16	O		0.18316	0.86825	0.43555	1.000

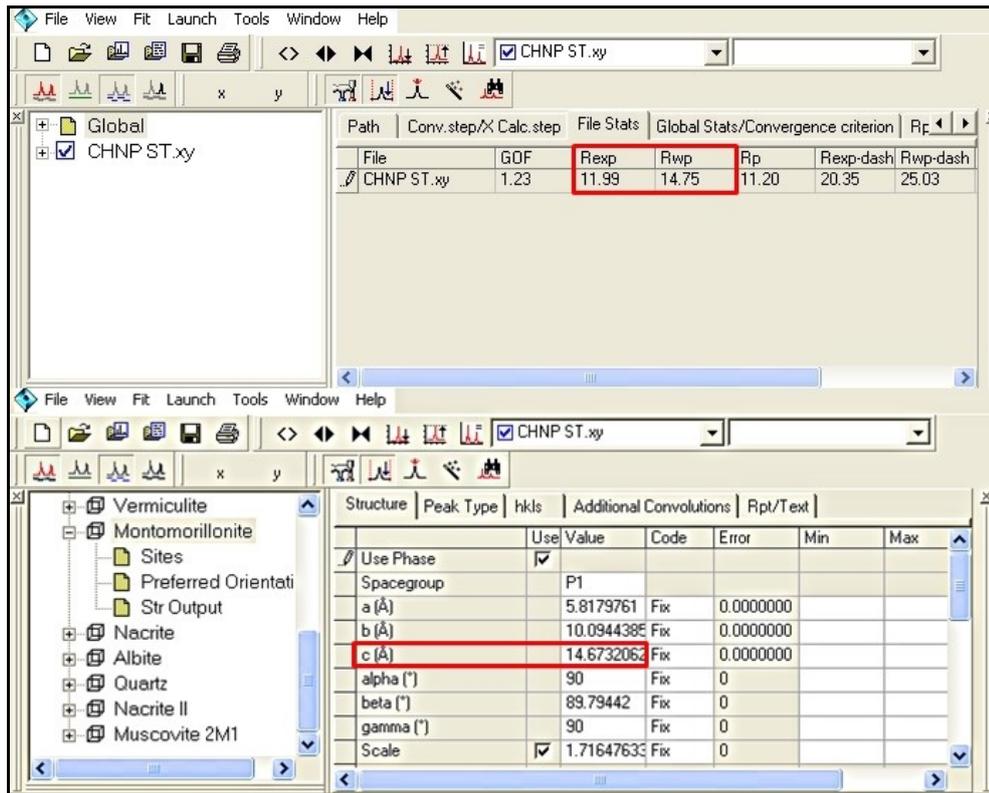


Fuente: Adaptada de The American Mineralogist Crystal Structure Database por DOWNS, R.T. & HALL-WALLACE, M. 2003.

ANEXO N° 3

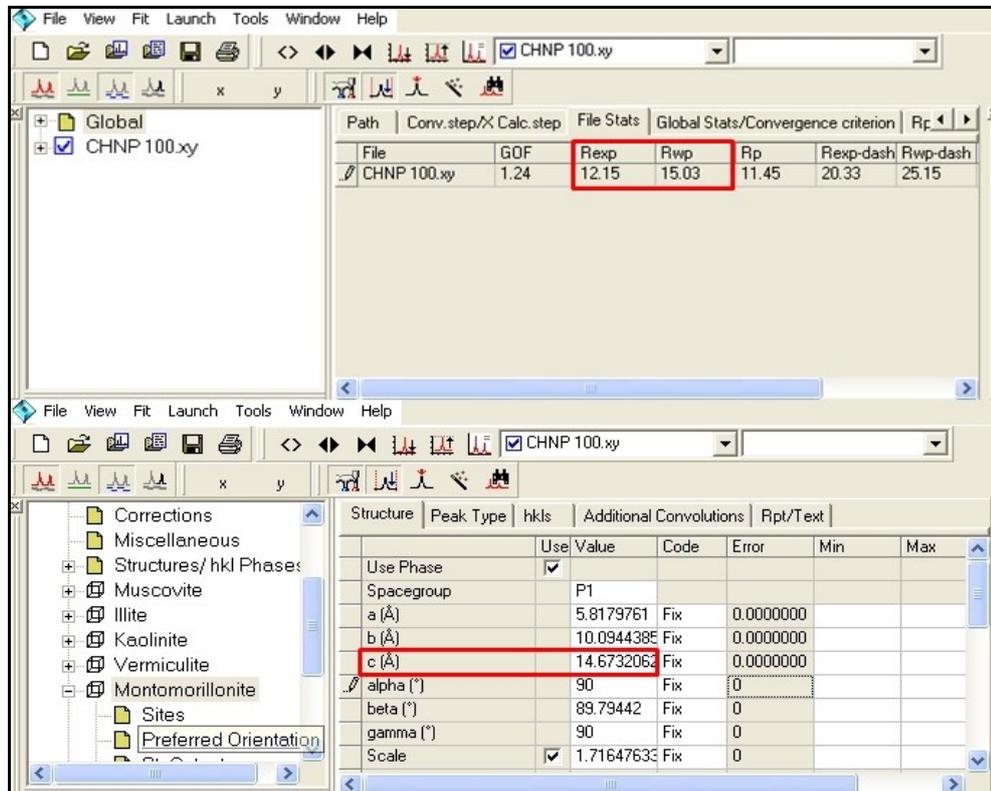
DATOS OBTENIDOS POR REFINAMIENTO RIETVELD CON EL PROGRAMA TOPAS (TOTAL PATTERN ANALYSIS SOLUTION), BRUKER AXS

FIGURA N° B.1
MUESTRA P-STT



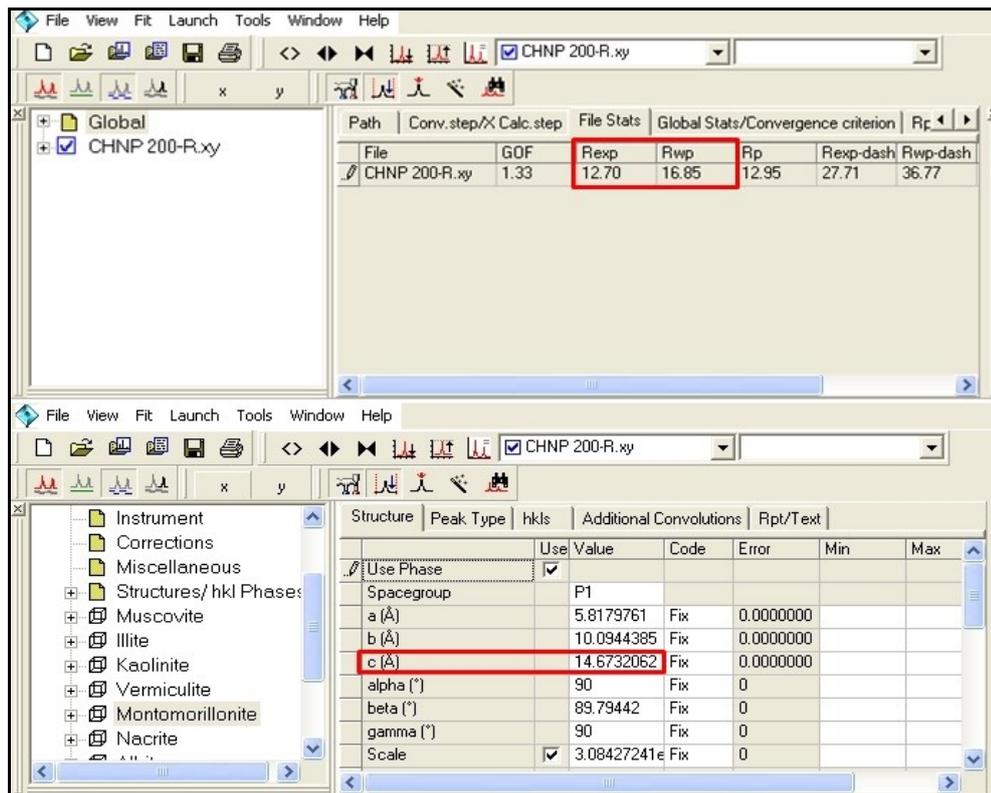
Fuente: Captura de pantalla del programa.

FIGURA N° B.2
MUESTRA P-100



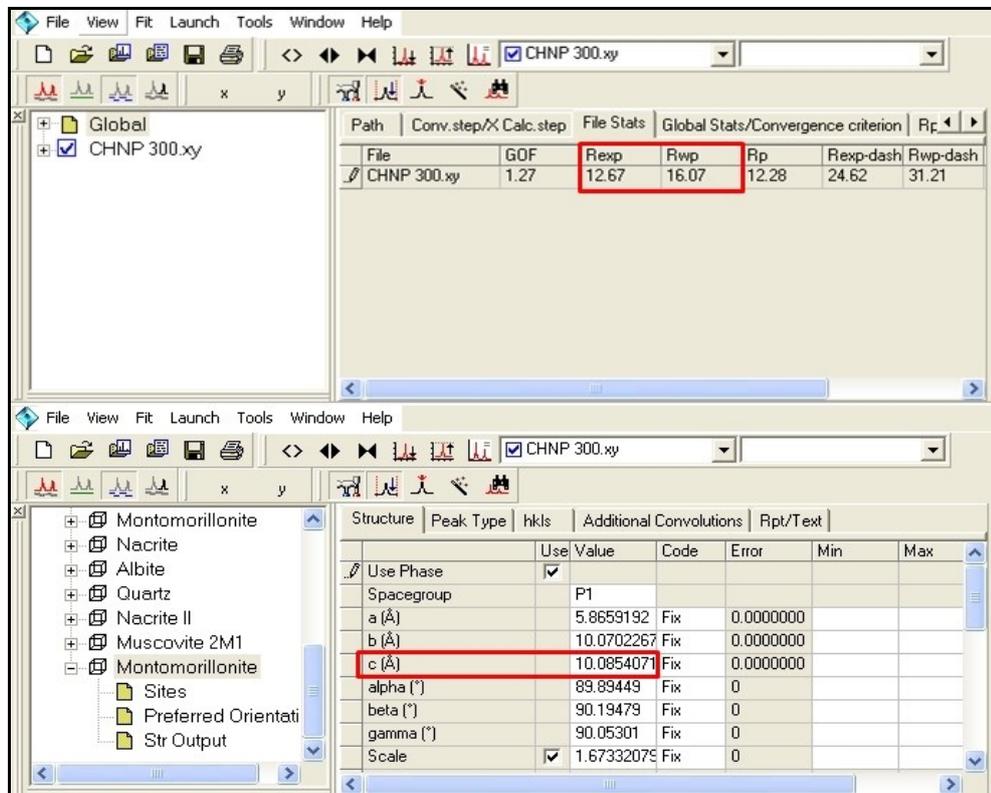
Fuente: Captura de pantalla del programa.

FIGURA N° B.3
MUESTRA P-200



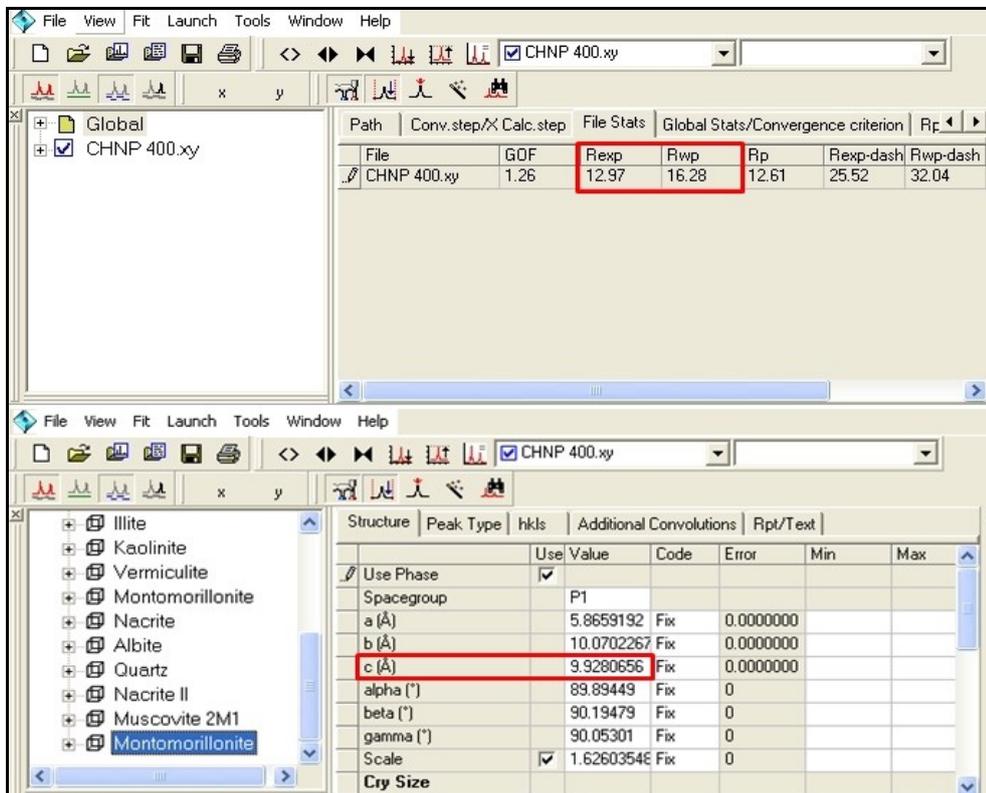
Fuente: Captura de pantalla del programa.

FIGURA N° B.4
MUESTRA P-300



Fuente: Captura de pantalla del programa.

FIGURA N° B.5
MUESTRA P-400



Fuente: Captura de pantalla del programa.

ANEXO N° 4

TRABAJO PRESENTADO EN EVENTO INTERNACIONAL

FIGURA N° C.1

RESUMEN PRESENTADO EN EL ENCUENTRO CIENTÍFICO INTERNACIONAL 2019 DE INVIERNO

Encuentro Científico Internacional 2019 de invierno

Libro de resúmenes, julio 2019

Evaluación del efecto térmico en la estructura de arcillas: estudio por difracción de rayos-X y método de Rietveld

Luis Miguel A. Lizarraga Matto¹, Elvira L. Zeballos Velásquez²

¹ Universidad Nacional del Callao, Callao, Perú

² Laboratorio de Cristalografía. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

Resumen

Las arcillas son materiales naturales de grano fino, que se presentan con una gran variedad de colores en contextos geológicos muy diversos, con numerosas aplicaciones. Se emplean en la elaboración de piezas cerámicas, materiales refractarios, lodos de sondeos, depuración de aguas residuales, almacenamiento de residuos sólidos (radiactivos y no radiactivos), limpieza de monumentos de interés histórico-artístico, terapéuticos, cosméticos, etc. Algunas definiciones de arcilla establecen que es un material plástico cuando se mezcla con una cantidad limitada de agua, pero si bien la mayor parte de las arcillas presentan esta propiedad, otras no son plásticas. En el presente trabajo, muestras de arcilla de la región de Chulucanas, departamento de Piura, son estudiadas a fin de evaluar los cambios estructurales inducidos por la temperatura, determinar cuantitativamente los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de las fases después de cada tratamiento térmico. El análisis es realizado por Difracción de Rayos-X [1] y refinamiento estructural por el Método de Rietveld [2]. Fueron identificadas las fases de illita, caolinita, vermiculita, montmorillonita, entre otras. El tratamiento térmico de 100 a 400 °C produjo transformaciones en las muestras, tales como disminución progresiva de la fase arcillosa, disminución progresiva de la distancia interlaminar del plano (001) de la montmorillonita, debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, así como la contenida en los espacios interlaminares de las capas de los silicatos. El Método de Rietveld de refinamiento estructural aplicado en este trabajo, constituye una importante herramienta para la determinación cuantitativa de parámetros decisivos en los cambios estructurales, así como para la determinación del porcentaje en peso de las fases antes y después del tratamiento térmico.

Descriptores: Arcilla, tratamiento térmico, difracción de rayos X, método de Rietveld.

Abstract

Clays are natural fine-grained materials, which are presented in a wide variety of colors in very diverse geological contexts, with numerous applications. They are used in the production of ceramic pieces, refractory materials, drilling mud, wastewater treatment, storage of solid waste (radioactive and non-radioactive), cleaning of monuments of historical-artistic interest, therapeutic, cosmetics, etc. Some definitions of clay establish that it is a plastic material when mixed with a limited amount of water, but although most of the clays present this property, others are not plastic. In the present work, samples of clay from the Chulucanas region, department of Piura, are studied in order to evaluate the structural changes induced by temperature, quantitatively determine the structural parameters and the percentage by weight of the phases after each thermal treatment. The analysis is performed by X-ray diffraction and structural refinement by the Rietveld method. The phases of illite, kaolinite, vermiculite, montmorillonite, among others, were identified. The heat treatment from 100 to 400 °C produced transformations in the samples, such as progressive decrease of the clayey phase; progressive reduction of the interlaminar distance of the plane (001) of the montmorillonite, due to the elimination of surface water and pores, as well as that contained in the interlaminar spaces of the silicate layers. The Rietveld method of structural refinement applied in this work, constitutes an important tool for the quantitative determination of decisive parameters in the structural changes, as well as for the determination of the weight percentage of the phases before and after the thermal treatment.

Keywords: Clay, heat treatment, X-ray diffraction, Rietveld method.

Referencias

- [1] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Massachusetts, 1956).
- [2] R.A. Young, The Rietveld Method (Oxford University Press, United States, 1993).

Fuente: Encuentro Científico Internacional 2019 de invierno, Libro de resúmenes, julio 2019