

USO DE LA ESPECTROSCOPIA IR PARA ESTUDIAR LA TRANSFORMACIÓN TÉRMICA QUE EXPERIMENTA UNA ARCILLA CAOLINÍTICA

JULIO EDUARDO MEJÍA*
JAVIER OSWALDO BOLAÑOS**
JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ***

RESUMEN

Para potenciar el uso de la materia prima local (La Tetilla, Cauca) es necesario conocer más sus características estructurales y su comportamiento frente a ciertos tratamientos, entre ellos los térmicos. En este trabajo se empleó la espectroscopia IR para estudiar las transformaciones que experimenta una arcilla caolinítica local al tratarla térmicamente. Utilizando un método de deconvolución de bandas para analizar ciertas regiones de los espectros y el concepto de área integrada, se encontró que el sólido experimentaba una transformación importante entre 500 y 700 °C, condición que se hizo evidente por la reducción del área integrada de las bandas características del caolín (~ 3629 y ~ 3695 cm^{-1}) y de las que se pueden asociar a los enlaces Al-OH (~ 910 cm^{-1}) y Si-O-Al (~ 532 cm^{-1}), así como por el incremento de los grupos OH exteriores a la estructura (~ 3465 cm^{-1}) y del enlace Si-O-Si (~ 470 cm^{-1}).

PALABRAS CLAVE: caolín; espectroscopia IR; transformación térmica; deconvolución; área integrada.

* Ingeniero Físico, Universidad del Cauca. Integrante del Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (Cytemac), Universidad del Cauca. Popayán, Colombia. mejiamanzanoje@gmail.com

** Ingeniero Físico, Universidad del Cauca. Integrante del Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (Cytemac), Universidad del Cauca. Popayán, Colombia. javierobr@hotmail.com

*** Físico, Universidad Nacional de Colombia; Doctor en Física, Universidad Autónoma de Madrid. Profesor Titular e integrante del Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (Cytemac), Universidad del Cauca. Popayán, Colombia. jnpaez@unicauca.edu.co

USING IR SPECTROSCOPY TO STUDY THE THERMAL TRANSFORMATION EXPERIENCED BY A KAOLINIC CLAY

ABSTRACT

To promote the use of local raw materials (La Tetilla, Cauca) it is necessary to know more about their structural features and their response to certain treatments, including thermal treatments. In this work, a local raw material (La Tetilla, Cauca) was thermally treated and its behavior was studied with IR spectroscopy. Using a deconvolution band method and the integrated area concept to treat the results, we can describe the structural transformation of this clay that contained kaolin. The results of IR spectroscopy showed that the solid presented an important transformation between 500 y 700 °C. This process was determined because in this temperature range the integrated area of the bands associated to kaolin (~ 3629 and ~ 3695 cm^{-1}), and to Al-OH (~ 910 cm^{-1}) and Si-O-Al (~ 532 cm^{-1}) decreased. On the other hand, in this range the surface OH (~ 3465 cm^{-1}) and Si-O-Si bonds (~ 470 cm^{-1}) increased.

KEY WORDS: kaolin; IR spectroscopy; thermal transformation; deconvolution; integrated area.

USO DA ESPECTROSCOPIA IV PARA ESTUDAR A TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA QUE EXPERIMENTA UMA ARGILA CAOLINÍCA

RESUMO

Para potenciar o uso da matéria prima local, zona La Tetilla, Cauca, é necessário conhecer mais suas características estruturais e seu comportamento em frente a certos tratamentos, entre eles os térmicos. Neste trabalho empregou-se a espectroscopia IV para estudar as transformações que experimenta uma argila caolinítica local ao tratá-la termicamente. Utilizando um método de deconvolução de bandas para analisar certas regiões dos espectros, e o conceito de área integrada, encontrou-se que o sólido experimentava uma transformação importante entre 500 e 700 °C, condição que se fez evidente pela redução da área integrada das bandas características do caulim (3629 e 3695 cm^{-1}) e das que podem ser associadas aos enlaces Al-OH (910 cm^{-1}) e Si-O-Al (532 cm^{-1}), bem como pelo incremento dos grupos OH exteriores à estrutura (3465 cm^{-1}) e do enlace Si-O-Si (470 cm^{-1}).

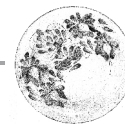
PALAVRAS-CÓDIGO: caulim; espectroscopia IR; transformação térmica; deconvolução; área integrada.

1. INTRODUCCIÓN

Los aluminosilicatos son compuestos constituidos ante todo por silicio y aluminio, elementos muy abundantes en la corteza terrestre; en general, presentan estructuras tridimensionales en forma de placas, cadenas, etc. (Bartolomé, 1997). En particular, el caolín es un material que pertenece a la familia de los aluminosilicatos y es conocido comúnmente como "arcilla china"; su nombre se deriva de Kao-Ling, provincia Jiangxi, en la China. El caolín, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, presenta una estructura dioctaedral 1:1, es decir, conformada en capas octaédricas y tetraédricas alternadas. El grupo del

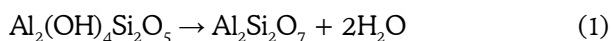
caolín se caracteriza porque predomina el Si^{4+} en los sitios tetraédricos y el Al^{3+} en los sitios octaédricos, aunque en algunas ocasiones pueden ser sustituidos por algunas impurezas de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} y V^{3+} (Amonette y Zelazny, 1994).

El caolín se caracteriza por ser un mineral de color blanco, con partículas delgadas pseudo-hexagonales de tamaño entre 0,2 y 12 μm , con una densidad de 2,1-2,6 g/cm^3 , capacidad de intercambio catiónico del orden de 2-10 meq/100g, dependiendo del tamaño de partícula, dureza entre 2 y 2,5 en la escala de Mohs, un rango variado de pH desde 4 hasta 9, entre otras características (Prasad, Reid y Murray, 1991). Debido a sus excelentes propiedades,



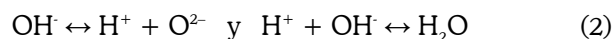
el caolín se usa para fabricar una gran cantidad de productos. En la industria del papel se emplea como material de relleno, para mejorar sus propiedades mecánicas y ópticas. En la industria de las pinturas se utiliza para mejorar la suspensión, concretamente su viscosidad y manejabilidad, y en la industria de los cauchos es empleado como agente reforzante para mejorar las propiedades mecánicas, entre otros usos. También se usa en la industria cerámica, cementera, cosmética, farmacéutica, etc. (Bergaya, Theng y Lagaly, 2006; Murray, 2007). Es de gran interés local (departamento del Cauca) conocer más sobre los recursos naturales con que se cuenta para darles un valor agregado; con base en la caracterización de las arcillas caoliníticas y los caolines de la región, se podrán realizar estudios con el fin potenciar su uso en la fabricación de cerámica estructural y eléctrica, material de relleno, precursor de otros compuestos (por ejemplo de un material cementante suplementario), en la industria de los catalizadores (pilarización), etc. (Muñoz y Muñoz, 2007; Aguilar, 2009; Mejía, 2010).

Al considerar ciertas aplicaciones del caolín y de las arcillas caoliníticas, es necesario determinar el proceso óptimo de activación térmica de estas materias primas para obtener su más adecuada funcionalidad, por ejemplo, cuando se considera su uso como material cementante suplementario (SMC por sus siglas en inglés) (Moodi, Ramezani-pour y Safavizadeh, 2011). Durante el tratamiento térmico del caolín se presentan una serie de etapas (Frost *et al.*, 2003), entre ellas una, por encima de los 100 °C, donde ocurre la desorción de agua, deshidratación que depende de la naturaleza del caolín y de su grado de desorden estructural. A continuación, entre 450 y 550 °C, se presenta una etapa de predeshidroxilación que al ir avanzando ocasiona la deshidroxilación del caolín y se obtiene el metacaolín por medio de la siguiente reacción:



La temperatura a la que ocurre la deshidroxilación depende de la estructura original del caolín, tamaño de partícula, densidad de empaquetamiento,

presión de agua y de otras condiciones experimentales (Redfern, 1987). Este proceso de deshidroxilación, de naturaleza endotérmica con una entalpía del orden de 220 KJ/mol y que depende además de las condiciones superficiales del material, ocurre por medio de un fenómeno denominado prototrópico que involucra la interacción de dos hidroxilos, en un proceso de dos pasos, tal que de uno de estos OH se desprende un protón que migra e interactúa con un oxígeno ligado químicamente a la red, anión superóxido, ocasionando la formación de una molécula de agua mediante la siguiente reacción química (Frost y Vassallo, 1996; Frost *et al.*, 2003):



Estos pasos requieren la deslocalización de un protón que debe migrar hacia un sitio donde se encuentre otro hidroxilo. Si este segundo OH es vecino del primero, del cual se desprendió el protón, se dice que el proceso es homogéneo (Brindley y Lemaitre, 1987). Por el contrario, si los hidroxilos no son adyacentes, el protón deslocalizado se desplaza hasta el sitio donde se encuentra el segundo OH (proceso denominado "proton hopping") tal vez compitiendo con las moléculas de agua que se producen en la superficie exterior de la estructura (Ogloza y Malhotra, 1989); la migración de estos protones puede producir defectos reticulares (Frost *et al.*, 2003).

Aún después de la deshidroxilación, el metacaolín retiene la estructura laminar y puede retomar la estructura del caolín, si el material toma agua de la atmósfera (Rocha y Klinowski, 1990; Rocha, Klinowski y Adams, 1991). Esta estructura bidimensional se mantiene hasta ~950 °C, donde se forma una estructura tridimensional tipo espinela (Frost *et al.*, 2003). Con un posterior calentamiento, a una temperatura mayor, esta fase se transforma en mullita y cuarzo.

La transformación caolín-metacaolín ha sido estudiada con amplitud por diversos autores, estableciendo un rango de temperatura para la transformación entre 550 °C y 950 °C (Chakraborty y Ghosh, 1978; Kaloumenou *et al.*, 1999). Ya que una etapa importante dentro de la activación

térmica del caolín es su deshidroxilación, esta requiere un estudio más cuidadoso y, por ello, se han utilizado diferentes técnicas con este fin, entre ellas: resonancia magnética nuclear (Rocha y Klinowski, 1990; Rocha, Klinowski y Adams, 1991), análisis térmico (Chakraborty, 1992), difracción de rayos X (Brindley *et al.*, 1986), entre otros. En este trabajo se estudió el efecto del tratamiento térmico sobre una arcilla caolinítica extraída de una mina de La Tetilla, cercana a Popayán, empleando principalmente espectroscopia IR. Para ello se tomaron los espectros IR a las muestras de interés, se realizaron la asignación de bandas y la deconvolución de aquellas regiones del espectro donde se encuentran las bandas más representativas asociadas al caolín (más que todo Al-OH, Al-O, Si-OH, Al-O-Si y Si-O). Haciendo uso del concepto de área integrada se determinó, de manera semicuantitativa, la evolución de las bandas más importantes asociadas a los enlaces mencionados al someter las muestras a tratamientos térmicos, y se definieron los principales cambios estructurales que ocurren durante el tratamiento. Las muestras obtenidas se caracterizaron además empleando difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB) y microsonda (EDS).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

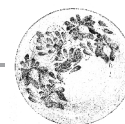
La recolección de muestras de la arcilla caolinítica se cumplió en el sector conocido como “La Tetilla”, vereda de la ciudad de Popayán, ubicada a 40 minutos del casco urbano, haciendo un barrido en zigzag en el yacimiento y tomando las muestras cada metro; en el lugar definido para tomar la muestra, se perforó un hoyo de 20-30 cm, para eliminar la presencia de la capa orgánica superficial. Todas las muestras recolectadas se mezclaron para obtener una muestra representativa del lugar. Más tarde la muestra fue sometida a un proceso de secado natural (exposición al sol) durante un período de una semana, y se efectuó la eliminación manual de impurezas gruesas que contenía.

Las muestras de arcilla caolinítica, obtenidas del secado natural, se sometieron a diferentes tratamientos térmicos. La primera etapa del tratamiento térmico al que fue sometido el caolín se hizo a una temperatura de 200 °C durante 30 minutos, y tenía como objetivo principal eliminar el agua de la muestra. Para favorecer la eliminación de la fase orgánica presente en la muestra, así como el desarrollo de las reacciones de deshidroxilación y otros eventos fisicoquímicos, los sólidos se calentaron a una velocidad lenta (3 °C/min), hasta alcanzar las diferentes temperaturas previamente establecidas (entre 300 y 600 °C, 650 °C, 675 °C, y entre 700 y 1000 °C), adoptándose un tiempo de residencia de 6 horas en cada una; las más altas temperaturas también favorecieron reacciones de transformación de fase (Muñoz *et al.*, 2007; Muñoz y Muñoz, 2007).

Los difractogramas de rayos X de las muestras estudiadas se tomaron con un equipo Bruker Endeavor en las siguientes condiciones de operación: 40 kV y 30 mA, aplicando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), y en un rango 2θ de medición entre 20° y 60°. Debido a que el material de interés presenta una estructura laminar (aluminosilicatos), se trató de evitar, durante la preparación de la muestra para analizar, favorecer una orientación preferencial de ella. Para realizar el análisis de los difractogramas se utilizaron los patrones de referencia del PDF2 del International Centre for Diffraction Data y el software Crystallographica Search-Match.

Los espectros FTIR de las muestras de interés se obtuvieron con el espectrómetro Thermo Nicolet IR 200. Para conformar la muestra analizada se tomaron unos 30 mg del sólido de interés y se mezclaron adecuadamente con KBr (grado analítico, Fisher Scientific), mezcla que se prensó para obtener una pastilla que se colocó en el portamuestras del equipo.

Para analizar los espectros IR obtenidos de las muestras tratadas a diferentes temperaturas se deconvolucionaron las bandas ubicadas en ciertas regiones del espectro, definidas con antelación,



considerando que se pueden asociar a los grupos funcionales de interés (más que todo Al-OH, Si-OH, Al-O-Si y Si-O). Para ello se recurrió a la herramienta computacional Fityk 0.8.6 (Marcin Wojdyr), y como función para llevar a cabo la deconvolución de las bandas se usó la función gaussiana. A partir de los resultados obtenidos, que permitieron determinar cuáles eran las bandas fundamentales, se estudió la transformación térmica que experimentaba cada una de las arcillas caoliníticas de interés, considerando la evolución de los grupos funcionales más destacados en la muestra. Para ello, después de hacer la asignación de los grupos funcionales más importantes a las bandas fundamentales obtenidas del proceso de deconvolución, se calculó el área integrada para cada una. Este parámetro se obtuvo dividiendo el área de la banda fundamental, correspondiente al grupo funcional de interés, por el área total de la banda deconvolucionada. El área integrada del grupo funcional de interés se graficó en función de la temperatura de tratamiento.

Para conocer la morfología y el tamaño de la partícula de las arcillas caoliníticas de interés, se usó

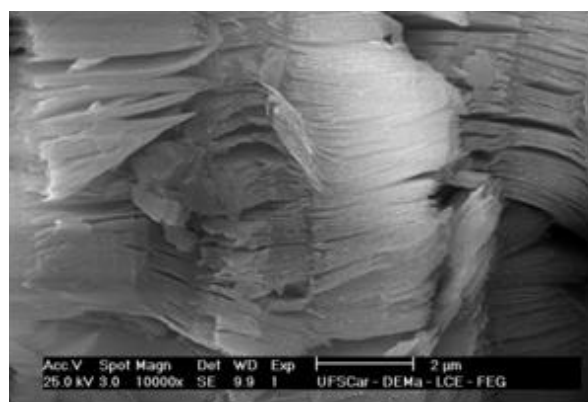
el microscopio electrónico de barrido Philips XL30-FEG. Para ello, las muestras fueron recubiertas con oro y se colocaron en la cámara del microscopio. Ya que el microscopio contaba con una microsonda EDS, esta se utilizó para determinar la composición química de la muestra de arcilla caolinítica; el análisis EDS se hizo en presencia de oxígeno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

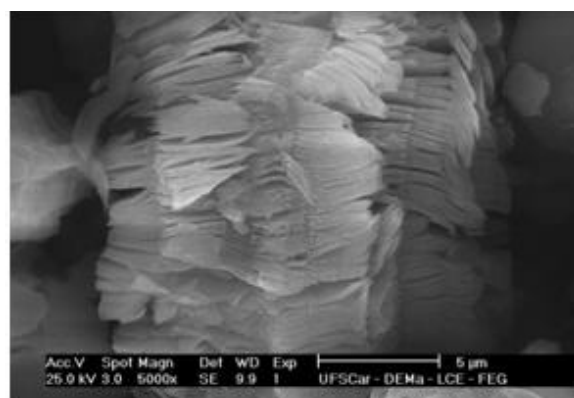
3.1 Características generales de la arcilla caolinítica

En las figuras 1a y 1b se muestran las fotografías obtenidas con MEB de la arcilla caolinítica natural (CTT) y en ellas es evidente la estructura laminar propia de los aluminosilicatos. También se observa que el tamaño de partícula se encuentra entre 4 y 10 μm .

El espectro EDS de la muestra de CTT se expone en la figura 2. La concentración atómica de los elementos individuales y sus razones se relacionan en la tabla 1.



(a)



(b)

Figura 1. Fotografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de una muestra de arcilla caolinítica natural (CTT)

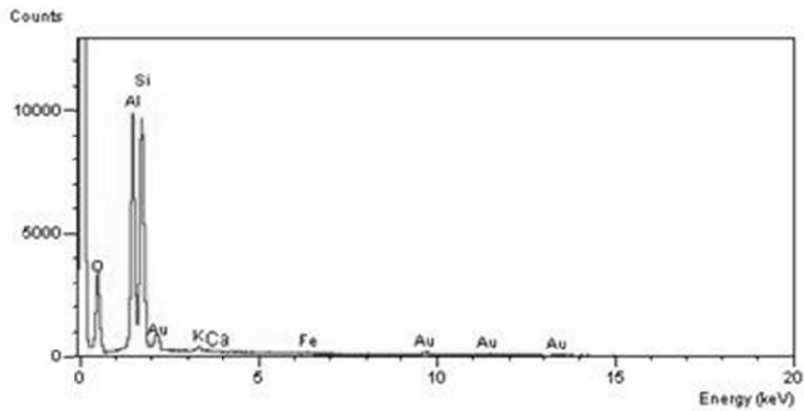


Figura 2. Espectro EDS para la muestra de arcilla caolinitica natural (CTT)

Tabla 1. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de arcilla caolinitica natural (CTT)

Muestra	Concentración atómica (%)						O/Si	O/Al
	Oxígeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Hierro	Calcio		
CTT	46,13	30,12	22,42	0,70	0,46	0,17	1,53	2,06

De los resultados indicados en la tabla 1 y la figura 2, se destaca el elevado contenido de sílice y alúmina en la muestra, lo cual la hace apta tecnológicamente para usarla en la industria del papel y de pinturas, y en la de los plásticos y caucho como material reforzante.

3.2 Caracterización con espectroscopia infrarroja

En la figura 3 se muestran los espectros IR correspondiente a la CTT sometida a diferentes tratamientos térmicos. En la tabla 2 se resume la asignación de los grupos funcionales a las bandas de los espectros IR de la figura 3, y se indica cómo evolucionan al tratarse térmicamente la muestra.

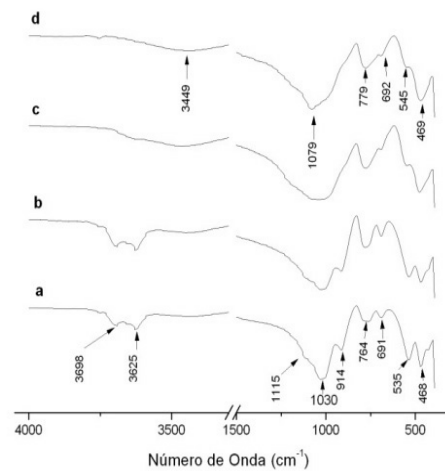
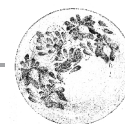


Figura 3. Espectros infrarrojos correspondientes a los sólidos: (a) muestra natural CTT, y a los tratados térmicamente a (b) 400 °C (CTT400), (c) 650 °C (CTT650) y (d) 1000 °C (CTT1000)

Tabla 2. Asignación de los grupos funcionales a las bandas principales de los espectros IR de la figura 3

CTT (cm ⁻¹)	CTT400 (cm ⁻¹)	CTT650 (cm ⁻¹)	CTT1000 (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
3698	3696	---	---	Estiramiento de los O-H estructurales "externos"
3625	3623	3624	---	Estiramiento de los O-H estructurales "internos"
3446	3448	3460	3449	OH tracción del agua
1115	1111	1086	1079	Elongación Si-O



CTT (cm ⁻¹)	CTT400 (cm ⁻¹)	CTT650 (cm ⁻¹)	CTT1000 (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
1030	1029	1004	---	Elongación Si-O-Si
914	914	---	---	Deformación Al-OH (modo "libración")
764	778	776	779	Flexión Si-O
691	691	693	692	Traslación OH
535	534	575	545	Deformación Al-O-Si (flexión en el plano)
468	468	472	469	Flexión Si-O

Los espectros de la figura 3 muestran bandas alrededor de ~ 1070 , ~ 764 y 468 cm^{-1} , las cuales se puede asociar a los modos vibracionales de estiramiento, flexión y balanceo de los enlaces Si-O, respectivamente (Farmer, 1974). Las bandas a ~ 914 y $\sim 535 \text{ cm}^{-1}$ pueden corresponder a modos de deformación de los grupos Al-OH y Al-O-Si, en forma respectiva (Farmer, 1974); y las situadas a ~ 3698 y $\sim 3625 \text{ cm}^{-1}$ estarían asociadas a la tensión del enlace Al-OH y bandas que son consideradas características del caolín (Blanco *et al.*, 1988); la banda a $\sim 3446 \text{ cm}^{-1}$ estaría asociada a la tensión de los grupos OH superficiales (Blanco *et al.*, 1988).

Ya que las reacciones de deshidroxilación son importantes durante el tratamiento térmico de la arcilla caolinítica, la figura 4 pone en evidencia el desarrollo de estas reacciones e indica cómo algunos de los grupos hidroxilos más importantes, entre 4000 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , cambian de posición y otros desaparecen a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento. En el caso de la banda situada a 3695 cm^{-1} , asociada a los O-H estructurales (modo de estiramiento), comienza a desplazarse hacia números de onda mayores y a disminuir su "intensidad relativa" hasta que desaparece por

completo a una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, la banda localizada a 3629 cm^{-1} , asociada a los O-H estructurales (modo de tensión), empieza a desplazarse hacia números de onda mayores y a reducir su "intensidad relativa" hasta que desaparece a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Otra banda importante de analizar en esta región es la ubicada en 3464 cm^{-1} , la cual comienza a desplazarse hacia números de onda mayores y aumenta su intensidad relativa. Estos resultados indican que las reacciones de deshidroxilación que ocurren en la muestra reducen su actividad entre 600 y $650 \text{ }^\circ\text{C}$, reiterando lo que se indica en la literatura (Lambert, Millman y Fripiat, 1989; Liu, Spears y Liu, 2001).

La deshidroxilación que sufre la arcilla caolinítica debido al tratamiento térmico va acompañada de la modificación de los entornos del Al y Si ocasionando, de manera específica, un cambio en el entorno del aluminio, que pasa de hexacoordinado a pentacoordinado y tetracoordinado. Para analizar con más cuidado el cambio que ocurre en las bandas ubicadas en esta región y, por lo tanto, en sus grupos funcionales asociados, se realizó el proceso de deconvolución de ellas para las diferentes temperaturas de tratamiento (figura 4).

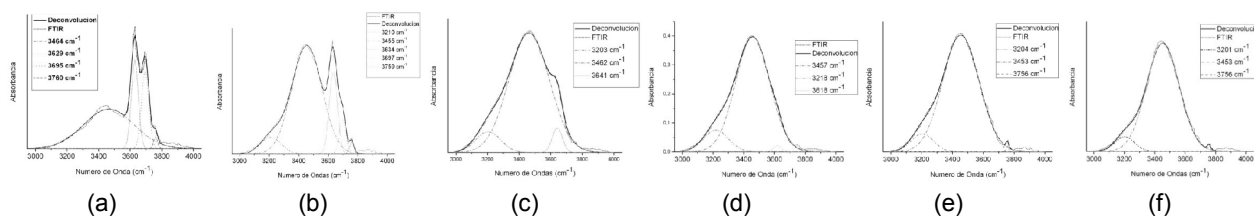


Figura 4. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 3000 y 4000 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a: a) muestras sin tratamiento térmico, y tratadas a: (b) $500 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $650 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $675 \text{ }^\circ\text{C}$, (e) $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y (f) $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Con base en los datos obtenidos de la operación de deconvolución de los espectros, figura 4, se obtuvo la figura 5 en la que se observa la evolución del área integrada, A_b/A_T donde A_b corresponde al área de la banda por analizar y A_T al área total de la banda experimental en la región entre 4000 y 3000 cm^{-1} , de las bandas a 3464, 3629 y 3695 cm^{-1} . En la figura 5a se observa que la “intensidad relativa” de la banda a 3464 cm^{-1} , asociada a grupos OH superficiales, aumenta de manera significativa conforme la temperatura se incrementa, adquiriendo un valor máximo a los 700 °C; a partir de esta temperatura la “intensidad relativa” de la banda se mantiene constante. Este comportamiento se puede justificar considerando que el enlace del hidrógeno, del hidroxilo ubicado en la superficie, es cada vez más importante a medida que se aumenta la temperatura (Maiti y Freund, 1981).

Por otro lado, la disminución en la “intensidad relativa” de la banda a 3629 cm^{-1} , figura 5b, indica la reducción en la muestra de la cantidad de grupos OH estructurales “internos”; a partir de los 675 °C desaparece esta banda debido a que la reacción de deshidroxilación que involucra a este grupo OH se ha desarrollado por completo. Una situación similar ocurre con la “intensidad relativa” de la banda a 3695 cm^{-1} , figura 5c, asociada también a hidroxilos que se encuentran en la estructura del sólido pero más externos a los anteriores. Las curvas indican que los hidroxilos estructurales más “externos”, asociados a la banda 3695 cm^{-1} (figura 5c), son removidos totalmente antes que los hidroxilos estructurales más “internos”, banda ubicada a 3629 cm^{-1} (figura 5b), mostrando que los diferentes hidroxilos del caolín se remueven a diferentes temperaturas y con diferentes velocidades.

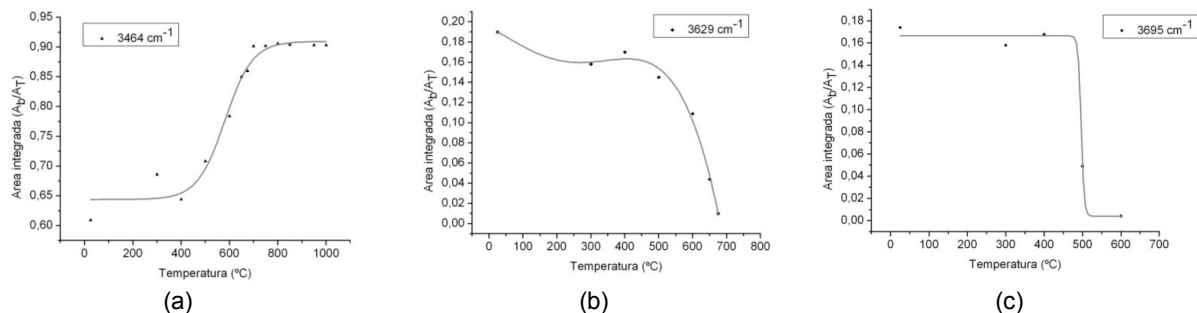


Figura 5. Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T , correspondiente a las bandas a: (a) 3464 cm^{-1} , (b) 3629 cm^{-1} y (c) 3695 cm^{-1}

Estos resultados muestran que la espectroscopia IR se puede emplear para determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre los sólidos, los cuales pueden ocasionar transformaciones importantes como consecuencia del desarrollo de ciertas reacciones químicas, en el presente caso las reacciones de deshidroxilación. En concreto, ya que las bandas situadas a 3629 y 3695 cm^{-1} son características del caolín, los resultados anteriores indican una transformación importante de este

material entre 600 y 700 °C propiciada por las reacciones de deshidroxilación.

En la figura 6 se muestran los resultados de la deconvolución de las bandas entre 1300 y 830 cm^{-1} . Las bandas localizadas a 1150 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} se pueden asociar a los modos vibracionales de tracción del enlace Si-O (Konan *et al.*, 2009), y la banda ubicada a 910 cm^{-1} , al modo vibracional de deformación del enlace Al-OH (Frost, 1998).

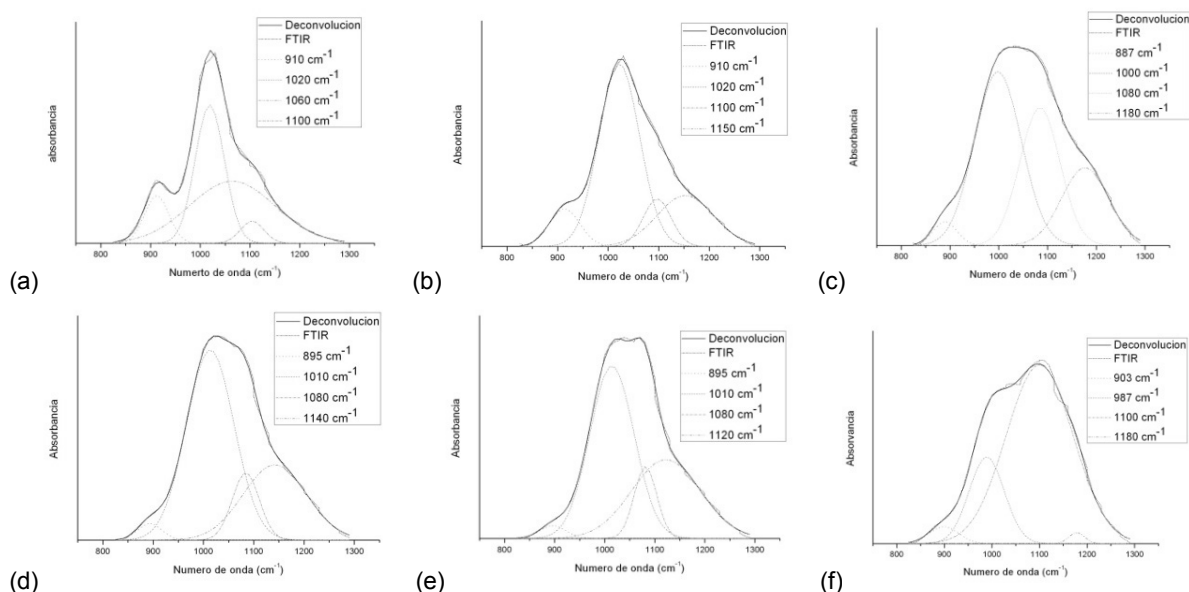
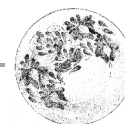


Figura 6. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 830 y 1300 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: (b) 500 °C, (c) 650 °C, (d) 675 °C, (e) 700 °C y (f) 800 °C

En la figura 7 se grafica la evolución del área integrada de la banda a 910 cm^{-1} , observándose que su “intensidad relativa” disminuye a medida que se incrementa la temperatura, adquiriendo un valor mínimo a los 600 °C; a partir de esta temperatura la “intensidad relativa” de la banda se mantiene constante. Esto indica como el grupo funcional Al-OH y, por tanto, las capas octaédricas, es fuertemente afectado por el tratamiento térmico entre 500 y 600 °C. Considerando los resultados de las curvas en las figuras 5b y 5c y los de la figura 7, la pérdida de los hidroxilos (asociados a las bandas 3695 y 3629 cm^{-1}) y la remoción de la banda a 910 cm^{-1} (deformación del enlace Al-OH), que ocurre ante todo entre 500 y 600 °C, indican que la capa de octaedros de Al y la capa de tetraedros de Si presentarían en este rango de temperatura un acomodamiento y realineamiento para dar inicio al cambio de fase que ocurre en el sólido. Por otro lado, tanto el rompimiento de los enlaces Al-OH como de los O-H favorece la deslocalización de protones, los cuales migrarían a los lugares donde

se encuentra un segundo hidroxilo para formar la molécula de agua, según la ecuación 2.

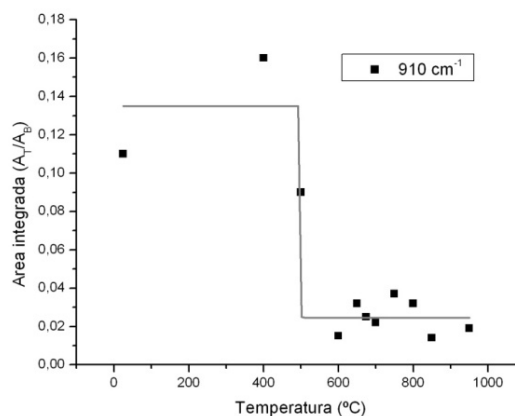


Figura 7. Evolución del área integrada, A_i/A_t , correspondiente a la banda a 910 cm^{-1} (modo vibracional de deformación del grupo funcional Al-OH)

Los resultados de deconvolución de las bandas localizadas entre 830 y 400 cm^{-1} aparecen en la figura 8.

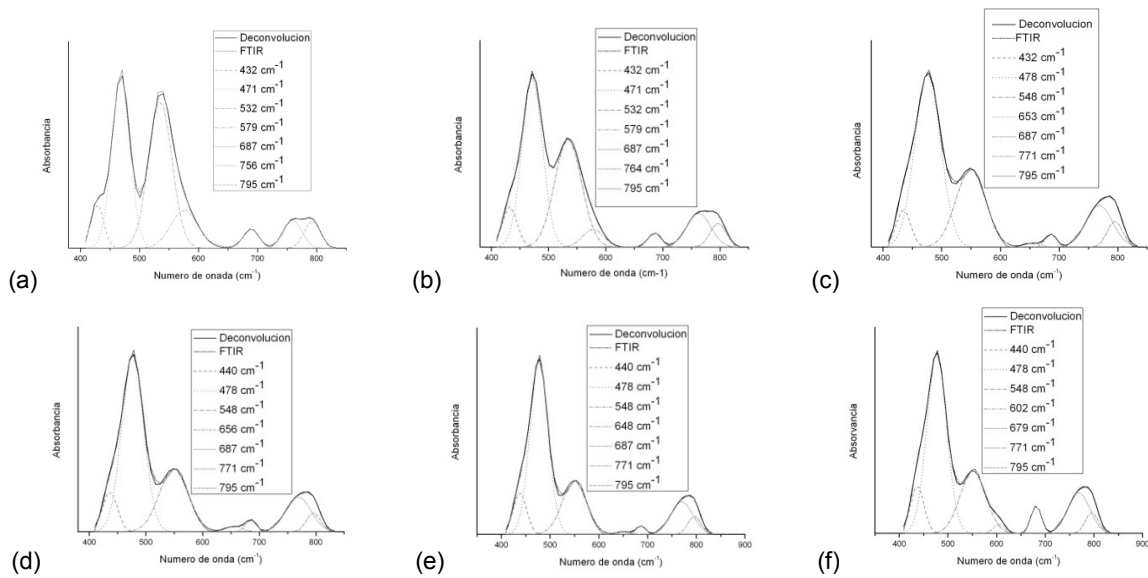


Figura 8. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 830 y 400 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: (b) 500 °C, (c) 650 °C, (d) 675 °C, (e) 700 °C y (f) 800 °C

Las bandas a 795 cm^{-1} , 756 cm^{-1} , 687 cm^{-1} , 532 cm^{-1} , 471 cm^{-1} y 432 cm^{-1} , presentes en los espectros de la figura 8, se pueden asociar a modos vibracionales de tensión del Si-O, deformación del enlace Si-O-Al y flexión del enlace Si-O (Farmer, 1974). En concreto, las bandas a ~687 y ~795 cm^{-1} involucran translaciones del OH (Frost y Vassallo, 1996), por lo que fueron alteradas durante el proceso de deshidroxilación.

En la figura 9 se observa la evolución del área integrada de las bandas a 471 cm^{-1} , 532 cm^{-1} y 756 cm^{-1} . En la figura 9a se observa que la “inten-

sidad relativa” de la banda a 471 cm^{-1} , asociada al modo vibracional de flexión del enlace Si-O-Si, aumentó de modo significativo al incrementar la temperatura, alcanzando un valor máximo a los 800 °C. Una situación similar ocurrió con la banda a 756 cm^{-1} (figura 9c), asociada al modo vibracional de flexión del enlace Si-O, en donde se observa que la “intensidad relativa” de la banda aumentó al subir la temperatura, adquiriendo un valor máximo a los 700 °C; a partir de esta temperatura la “intensidad relativa” de esta banda permaneció constante.

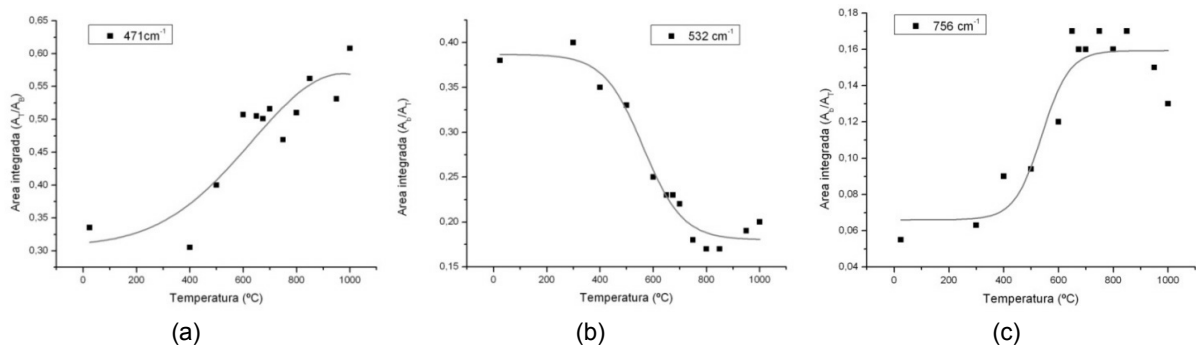
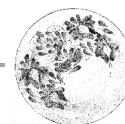


Figura 9. Evolución de las áreas integradas, A_i/A_t , correspondiente a las bandas a: (a) 471 cm^{-1} , (b) 532 cm^{-1} y (c) 756 cm^{-1}



Por otro lado, la disminución de la “intensidad relativa” de la banda a 532 cm^{-1} (figura 9b), asociada al enlace Si-O-Al modo vibracional de flexión en el plano, indica una reducción en la cantidad de estos grupos funcionales a medida que se incrementaba la temperatura, adquiriendo un pequeño valor a los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; a partir de esta temperatura, la “intensidad relativa” de esta banda se tornó constante. Este comportamiento estaría relacionado con el cambio del entorno hexacoordinado a pentacoordinado y tetracoordinado del aluminio.

3.3 Fases cristalinas presentes en la arcilla caolinítica

Los difractogramas de rayos X para las muestras CTT y CTT 650 se presentan en la figura 10. Considerando los picos presentes en los difractogramas se puede destacar la presencia de las siguientes fases cristalinas en los sólidos: cuarzo (PDF 46-1045), caolinita (PDF 14-164) e illita (PDF 43-685). La desaparición de los picos de difracción característicos de la caolinita en la muestra tratada a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante seis horas (CTT650) indica que experimentó una transformación a causa del tratamiento térmico realizado. Este resultado concuerda muy bien con los obtenidos del análisis con espectroscopia IR donde también se evidenció esta transformación (figuras 5-9).

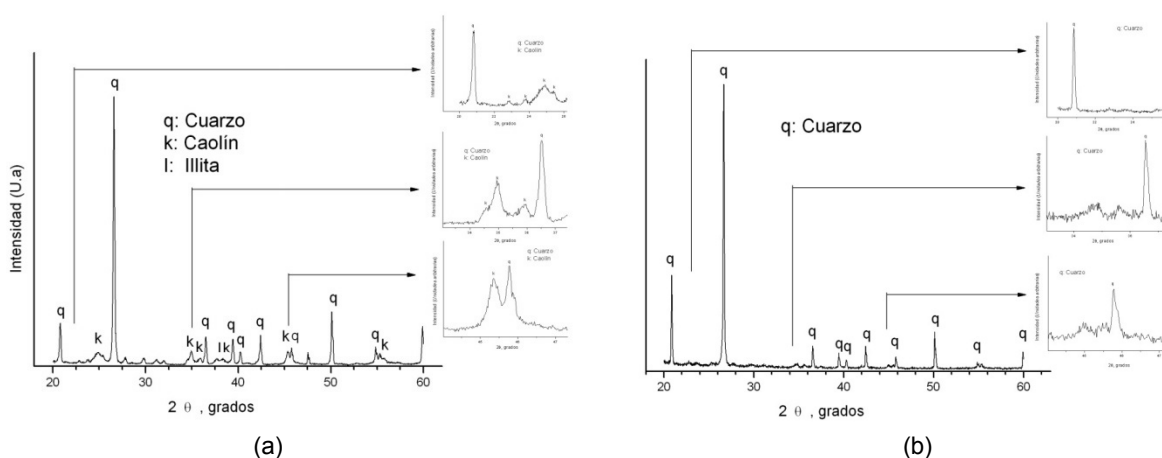


Figura 10. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras: (a) CTT y (b) CTT650

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que la espectroscopia IR es una técnica adecuada para determinar y estudiar las transformaciones que experimentan las arcillas caoliníticas al ser sometidas a tratamientos térmicos. Utilizando el método de deconvolución de bandas y el concepto de área integrada (concentración relativa del grupo funcional en la muestra), se encontró que entre 500 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ las bandas características del caolín, ~ 3629 (OH estructurales “internos”) y

$\sim 3695\text{ cm}^{-1}$ (OH estructurales “externos”) redujeron de forma apreciable su área integrada debido al desarrollo de reacciones de deshidroxilación. Algo similar ocurrió con la banda a 910 cm^{-1} , asociada al enlace Al-OH, y 532 cm^{-1} , correspondiente al grupo funcional Si-O-Al, cuyas intensidades se redujeron con el tratamiento térmico. Estos resultados indican que las bandas más afectadas son las que involucran enlaces con el OH y Al-O, poniendo en evidencia la remoción simultánea de los diferentes grupos hidroxilos de interés, liberándose primero los OH estructurales “externos” (banda a 3695 cm^{-1}). El

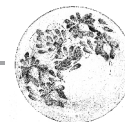
rompimiento del enlace Al-OH (banda a 910 cm^{-1}) suministraría protones necesarios para que se desarrolle el fenómeno prototrópico, mecanismo que describe en forma adecuada la deshidroxilación del caolín. El rompimiento del enlace Si-O-Al (banda a 532 cm^{-1}) indica que el aluminio se reubicó dentro de la estructura durante el tratamiento térmico. Por otro lado, en este mismo intervalo de temperatura, se favoreció la presencia de OH exteriores a la estructura, banda a 3464 cm^{-1} , y el enlace Si-O-Si, banda a 471 cm^{-1} , cuyas áreas integradas se incrementaron. Las otras vibraciones del Si-O en la práctica no cambian o sus bandas asociadas sufren ligeros desplazamientos. Por lo anterior se puede concluir que al tratar térmicamente la arcilla caolinítica de interés (La Tetilla, Cauca) se presenta una transformación estructural apreciable entre los 500 y 700 °C debido ante todo a reacciones de deshidroxilación.

AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad del Cauca por su apoyo logístico y a los habitantes de La Tetilla, Cauca por el suministro de la materia prima.

REFERENCIAS

- Aguilar, C. J. *Caracterización y procesamiento de arcillas caoliníticas del departamento del Cauca para la obtención de materiales cerámicos*. Trabajo de grado (Ingeniería Física), Universidad del Cauca, Popayán, Colombia, 2009.
- Amonette J. E. and Zelazny L. W. (eds.). *Quantitative methods in soil mineralogy*. Madison, WI: Soil Science Society of American, 1994.
- Bartolomé, J. F. (1997). "El caolín: Composición, estructura, génesis y aplicaciones". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 36, No. 1 (enero-febrero), pp. 7-20.
- Bergaya, F.; Theng, B. K. G. and Lagaly, G. *Handbook of clay science*, 1st ed. UK: Elsevier, 2006, pp. 1-69.
- Blanco, C.; Herrero, J.; Mendioroz, S. and Pajares, J. A. (1988). "Infrared studies of surface acidity and reversible folding in palygorskite". *Clays and Clay Minerals*, vol. 36, No. 4, (August), pp. 364-368.
- Brindley, G. W.; Kao, C.-C.; Harrison, J. L.; Lipsicas, M. and Raythatha, R. (1986). "Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites". *Clays and Clay Minerals*, vol. 34, No. 3 (June), pp. 239-249.
- Brindley, G. W. and Lemaitre, V. M. *Thermal oxidation and reduction of clay minerals*. In: Newman ACD (ed.) *Chemistry of clay and clay minerals*. Essex, UK: Longman Scientific and Technical, 1987, pp. 319-370.
- Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K. (1978). "Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series". *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 61, No. 3-4 (March), pp. 170-173.
- Chakraborty, A. K. (1992). "Resolution of thermal peaks of kaolinite in thermomechanical analysis and differential thermal analysis studies". *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, No. 7 (July), pp. 2013-2016.
- Farmer, V. C. *The infrared spectra of minerals*. London: Mineral Society, 1974. 539 p.
- Frost, R. L. and Vassallo, A. M. (1996). "The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy". *Clays and Clay Minerals*, vol. 44, No. 5 (October), pp. 635-651.
- Frost, R. L. (1998). "Hydroxyl deformation in kaolins". *Clays and Clay Minerals*, vol. 46, No. 3, pp. 280-289.
- Frost, R. L.; Horvath, E.; Mako, E.; Kristof, J. and Redey, A. (2003). "Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite: An aged mechanochemically activated formamide-intercalated kaolinite study". *Thermochimica Acta*, vol. 408, No. 1-2 (December), pp. 103-113.
- Kaloumenou, M.; Badogiannis, E.; Tsvivilis, S. and Kakali, G. (1999). "Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite produced". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 56, No. 2, pp. 901-907.
- Konan, K. L.; Peyratout, C.; Smith, A.; Bonnet, J. P.; Rosignol, S. and Oyetola, S. (2009). "Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 339, No 1 (November), pp. 103-109.
- Lambert, J. F.; Millman, W. S. and Fripiat, J. J. (1989). "Revising kaolinite deshydroxylation: A ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, pp. 3517-3522.



- Liu, Q.; Spears, D. A. and Liu, Q. (2001). "MAS NMR study of surface-modified calcined kaolin". *Applied Clay Science*, vol. 19, No. 1-6 (July), pp. 89-94.
- Maiti, G. C. and Freund, E. (1981). "Dehydration-related proton conductivity in kaolinite". *Clay Minerals*, vol. 16, No. 4 (December), pp. 395-413.
- Mejía, J. E. *Estudio del caolín como material de relleno en el proceso de fabricación de bandas transportadoras de caucho elaboradas por la empresa Icobandas S. A.* Trabajo de grado (Ingeniería Física), Universidad del Cauca, Popayán, Colombia, 2010.
- Moodi, F.; Ramezani-pour, A. A. and Safavizadeh, A. Sh. (2011). "Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins". *Scientia Iranica*, vol. 18, No. 4, (August) pp. 906-912.
- Muñoz, R. A. y Muñoz, J. A. "Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi a utilizar en la formulación de pastas cerámicas". Trabajo de grado (Ingeniería Física), Universidad del Cauca, Popayán, Colombia, 2007.
- Muñoz, R. A.; Muñoz, J. A.; Mancilla, P. y Rodríguez, J. E. (2007). "Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi, Costa Pacífica Caucana (Colombia)". *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 31, No. 121 (diciembre), pp. 537-544.
- Murray, H. H. *Applied clay mineralogy*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2007, pp. 6-33.
- Ogloza, A. A. and Malhotra, V. M. (1989). "Dehydroxylation induced structural transformations in montmorillonite: An isothermal FTIR study". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 16, No. 4, pp. 378-385.
- Prasad, M. S.; Reid, K. J. and Murray, H. H. (1991). "Kaolin: Processing, properties and applications". *Applied Clay Science*, vol. 6, No. 2 (September), pp. 87-119.
- Redfern, S. A. T. (1987). "The kinetics of dehydroxylation of kaolinite". *Clay Minerals*, vol. 22, No. 4 (December), pp. 447-456.
- Rocha, J. and Klinowski, J. (1990). "²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 17, No. 2 (March), pp. 179-186.
- Rocha, J.; Klinowski, J. and Adams, J. M. (1991). "Solid-state NMR elucidation of the role of mineralizers in the thermal stability and phase transformations of kaolinite". *Journal of Materials Science*, vol. 26, No. 11 (June), pp. 3009-3018.