

Estado del arte de la arcilla de la provincia del Guayas y su proyección a la península de Santa Elena, Ecuador

A.M. Morales-Carrera⁽¹⁾, A.F.D.C. Varajão⁽²⁾, J. César-Mendes^{(1) (2)}, P.C.M. Carrión⁽¹⁾

(1) FICT/ESPOL. Campus Gustavo Galindo, km. 30,5 vía Perimetral. Guayaquil, Ecuador.
anamc73@gmail.com, pcarrion@espol.edu.ec

(2) DEGEO/EM/UFOP. Campus Universitário, Morro do Cruzeiro s/n. Ouro Preto-Minas Gerais, Brasil.
angelica@degeo.ufop.br, julio@degeo.ufop.br

RESUMEN

La arcilla estudiada está localizada en Guayaquil, pertenece al Grupo Ancón, del Eoceno Medio a Superior y proviene de la alteración por neoformación de cenizas del volcanismo andino. En 32 muestras recolectadas se cuantificaron las tres principales fracciones granulométricas contenidas, se realizaron análisis por difracción de rayos-X y se cuantificó su composición química. Esto permitió tener un conocimiento inicial de la mineralogía y las proporciones químicas mayores, además de seleccionar 13 muestras representativas. En la fracción arcilla, difractogramas de rayos-X de las muestras saturadas con $MgCl_2$, KCl y $LiCl$, permitieron conocer el grupo y la especie del mineral arcilloso abundante, identificando así la montmorillonita. Cinco muestras con mayores proporciones en minerales arcillosos y en la fracción arcilla, fueron seleccionadas y cuantificadas sus capacidades de intercambio iónico y el catión principal. Cuantificaciones de densidad y de superficie específica, además de análisis térmicos, espectroscopia en infrarrojo y microscopía electrónica de barrido permitieron obtener mayores detalles sobre las características físicas, mineralógicas y morfológicas. Con todos los resultados obtenidos se pudo concluir que se trata de una arcilla bentonítica cálcica. Ensayos de activación ácida mostraron que es posible obtener arcilla modificada químicamente que podría ser utilizada en nuevas industrias, además de las actuales de cemento y cerámicas donde tiene un uso tradicional y a pequeña escala.

Palabras clave: arcillas especiales, bentonita, cenizas volcánicas, Ecuador, Guayaquil.

Bentonite: the state of the art in Guayas Province and its application to the Santa Elena Peninsula, Ecuador

ABSTRACT

The clay studied is taken from Guayaquil, Ecuador. It belongs to the Ancón Group, is Middle to Late Eocene Age and stems from change via Andean volcanic ash neoformation. In 32 collected samples, the three main granulometric fractions contained were quantified. Diffraction via X-Ray analysis was carried out and the chemical composition was quantified. This allowed for the obtaining of an initial knowledge of the mineralogy and of the largest chemical proportions. It further allowed us to select 13 representative samples. In the clay fraction, X-Ray diffractograms of samples saturated in $MgCl_2$, KCl and $LiCl$ enabled us to establish the group and species of the abundant clay mineral, thus identifying the montmorillonite. Five samples —containing a greater proportion in clay minerals and in clay fraction— were chosen and their ionic interchange capacities, together with their main cation, were quantified. Density and specific surface quantifications, plus thermal analysis, infra-red spectroscopy, and microscopía electrónica de barrido, allowed us to obtain greater details as regards the physical, mineralogical and morphological characteristics. With the total of results obtained, it was possible to conclude that we were dealing with a calcium bentonite clay. Acid activating tests showed that it is possible to obtain chemically modified clay which might be used in the new industries, beside using the present-day cement and ceramic which have their traditional, small-scale uses.

Key words: bentonite, Ecuador, Guayaquil, special clays, volcanic ash.

Introducción

La provincia del Guayas y principalmente la Península de Santa Elena, localizados al suroeste del litoral ecuatoriano, constituyen una región importante para el sector de minerales y rocas industriales.

Esto se debe a sus grandes reservas en recursos minerales no metálicos, entre los cuales destacan los grandes depósitos de arcillas de las unidades litológicas Grupo Ancón, Formación Tosagua y Formación Progreso.

Desde épocas antiguas, estas arcillas han sido uti-

lizadas en la fabricación de artesanías, ladrillos, y desde hace algunas décadas, en la fabricación de cerámicas de uso doméstico y como aditivo en la industria de cemento.

En general, las pocas actividades de explotación de las arcillas han sido realizadas sin previos estudios científicos sobre sus características mineralógicas y tecnológicas, lo que repercute directamente en el poco o mal aprovechamiento de sus propiedades en varios sectores donde es posible utilizar arcillas. En la literatura destacan solamente los estudios mineralógicos, físicos y químicos realizados con la arcilla bentónica de un solo yacimiento, próximo a Guayaquil (Morales-Carrera, 2003 (Morales-Carrera *et al.*, 2003).

Es importante mencionar que la población de la Península de Santa Elena, está constituida principalmente por comunidades campesinas, que por tradición han sido económicamente activas en la producción agrícola, pero debido a condiciones actuales poco favorables, han ido emigrando hacia las grandes ciudades e inclusive fuera del país.

En este artículo, se pretende divulgar la existencia de arcillas bentónicas en la Península de Santa Elena, además de las posibilidades de su aprovechamiento como un recurso mineral no metálico de gran importancia para el progreso socio-económico de las comunas campesinas de la región.

Contexto geológico - estratigrafía

La República del Ecuador se localiza al oeste de América del Sur, entre Colombia y Perú. Geográficamente, predomina la Cordillera de los Andes que divide la parte continental en tres regiones naturales denominadas Costa, Sierra y Oriente (Fig. 1), cada una de ellas representa ambientes geomorfológicos y geológicos muy diferentes (Almeida, 1980; Baldock, 1982). Fuera del continente, aproximadamente a 1.000 km frente a la Costa, se localiza la cuarta región natural ecuatoriana formada por el archipiélago de Galápagos.

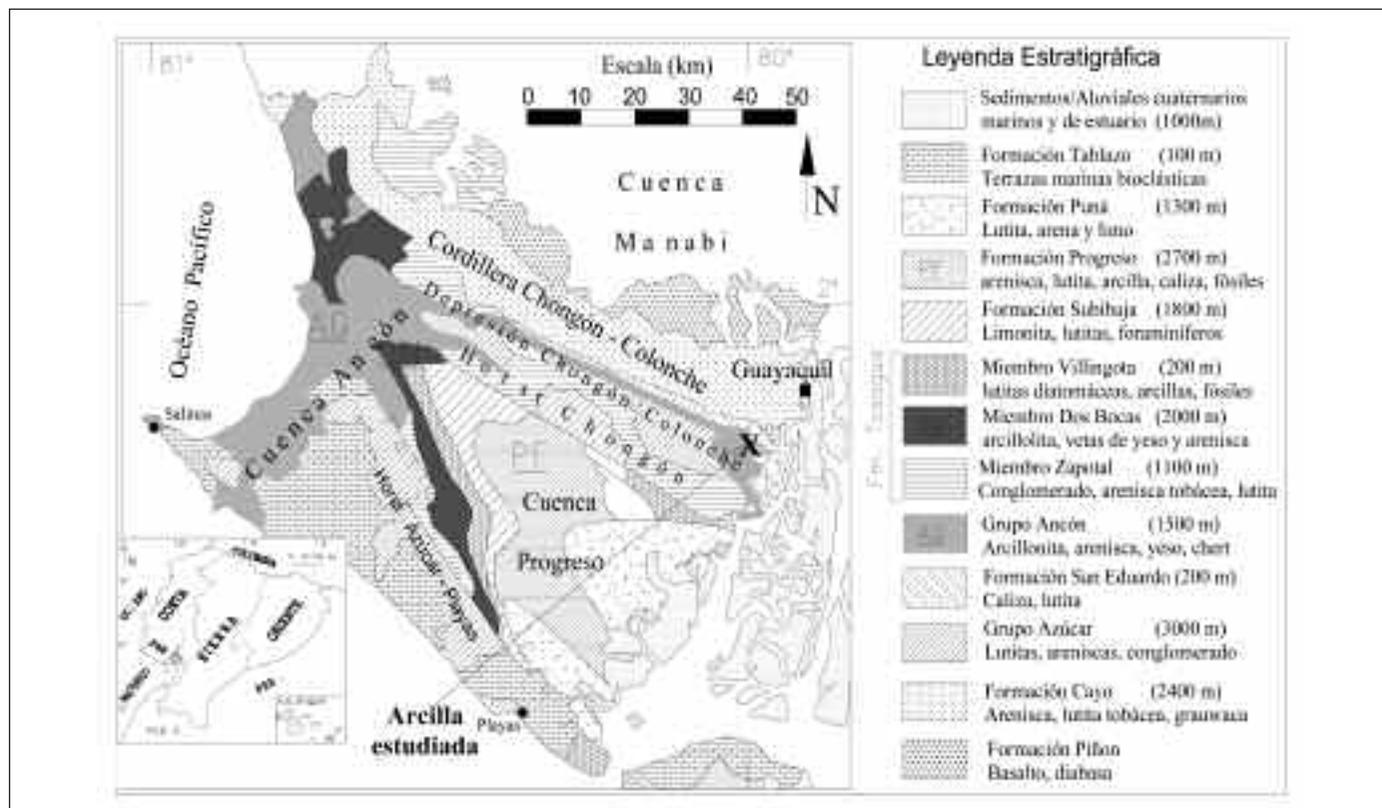


Fig. 1.- Localización de la arcilla estudiada y estratigrafía de la Península de Santa Elena, identificando las unidades donde se registra la presencia de arcillas: Grupo Ancón, Formación Progreso y Formación Tosagua (Spencer, 1993)
 Fig. 1.- Locating of the clay studied area and stratigraphy of the Peninsula of Santa Elena, identifying the units where the presence of clays is registered: Ancón Group, Progress Formation and Tosagua Formation (Spencer, 1993)

La región Costa originada a partir del Cretácico, está formada predominantemente por areniscas, lutitas, limos, argilitas, calizas y rocas volcánicas, además de sedimentos arenosos y facies conglomeráticas recientes (Baldock, 1982).

Dentro del contexto de la Costa, específicamente en la región de la Península de Santa Elena, están ubicadas las arcillas del Grupo Ancón, objeto de estudio de este trabajo (Fig. 1).

La Península de Santa Elena está localizada en la parte oeste de la Provincia de Guayas, entre las coordenadas 80° a 81° y cubre un área de cerca de 12.000 km². Está situada entre la Cordillera Chongón-Colonche, la Cuenca Guayas y el Océano Pacífico (Anglo-Ecuadorian Oilfields, 1970).

La estratigrafía de la Península de Santa Elena comienza con un substrato volcánico, seguido de los sedimentos de la Formación Cayo y continuando con las formaciones sedimentarias que rellenan las Cuencas de Ancón, Progreso, Guayas y las islas e islotes del Golfo de Guayaquil (Fig. 1). Toda esta serie estratigráfica, demuestra una periodicidad típica de ciclos sedimentares en áreas deprimidas (Del Arco *et al.*, 1983).

El substrato volcánico es el basamento oceánico del Cretácico inferior, constituido por la Formación Piñón, por el volcanismo andesítico-dacítico-basáltico y por rocas intrusivas como granodiorita, diorita cuarzítica y tonalita (Del Arco *et al.*, 1983). La Formación Piñón está constituida por basaltos y diabasas toleíticas, típicas de la corteza oceánica (Bristow y Feininger, 1977).

La Formación Cayo del Cretácico Superior, está formado por areniscas, lutitas tobáceas, grauwaca,

intercalaciones de calizas arenosas, brechas sedimentarias, argilitas silicificadas, chert, argilitas tobáceas y vetas de cuarzo (Del Arco y Dugas, 1985; Del Arco *et al.*, 1983).

El Grupo Azúcar, del Paleoceno está constituida por facies formadas de lutitas, areniscas y conglomerados (Del Arco y Dugas, 1985).

La Formación San Eduardo del Eoceno Medio a Superior, representa una facies de depósitos de calizas clásticas y compactas, turbidíticas, bien estratificadas con fragmentos y granos de arrecifes de algas, interestratificadas con escasas lutitas calcáreas y cherts (Baldock, 1982).

El Grupo Ancón, del Eoceno Medio a Superior, aflora principalmente en la Cuenca Ancón, en el sur de la Depresión Chongón-Colonche y en algunas partes de la Cordillera Chongón-Colonche. Garner propuso la división de este grupo en las Formaciones Socorro y Seca (Del Arco *et al.*, 1983). La Formación Socorro está subdividida en los Miembros Clay Pebble Bed y Socorro, mientras que la Seca en los Miembros Lutita Seca y Arenisca Punta Ancón. Todos estos miembros pueden ser encontrados en la Cuenca Ancón, mientras que en la Cordillera de Chongón-Colonche no aparecen los Miembros Clay Pebble Bed, Punta Ancón y Lutita Seca (Del Arco y Dugas, 1985). La arcilla caracterizada en este trabajo pertenece a la Formación Socorro, en la Fig. 2 se muestra un detalle de campo de esta arcilla, en un yacimiento próximo a Guayaquil. La génesis de esta arcilla es mencionada como el resultado de un proceso de alteración por neoformación de cenizas del volcanismo andino (Gomes, 1986).

El Miembro Clay Pebble Bed, de edad Eoceno Medio a Superior (Bristow y Feininger, 1977), constituye la parte basal de la Formación Socorro. Está formado por una mezcla de argilita, conglomerado, niveles de chert, cuarcita, caliza, areniscas turbidíticas y fragmentos de todas las formaciones preexistentes. Este miembro puede ser considerado una brecha sedimentaria compuesta por fragmentos de rocas de todas las formaciones preexistentes, lo que sugiere un depósito originado por movimientos tectónicos en la Cuenca Ancón. El Miembro Socorro, de edad del Eoceno Medio a Superior, está constituido por arcillo-lita, con intercalaciones de finas capas de areniscas y lutitas. El Miembro Lutita Seca del Eoceno Superior está formado por areniscas y lutitas. El Miembro Arenisca Punta Ancón, también del Eoceno Superior, está constituido por areniscas grauwacicas con intercalaciones de capas arcillosas, lentejones de caliza, lutitas y conglomerados con lignito (Dugas, 1986; Del Arco *et al.*, 1983).

La Formación Tosagua está constituida por tres

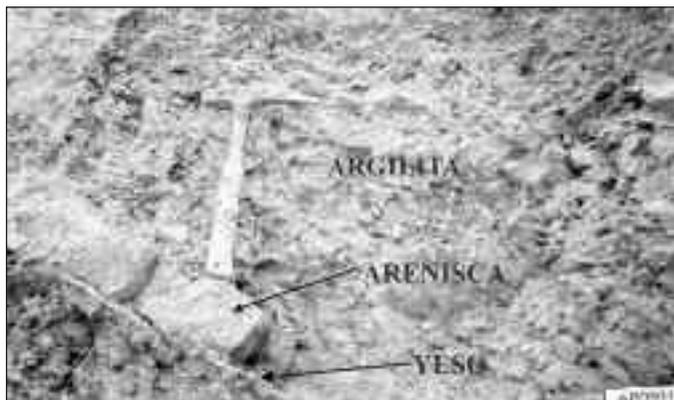


Fig. 2. Litologías predominantes en el depósito, formado por capas de argilita con intercalaciones de arenisca y yeso
Fig. 2. The predominant litologie in the deposit is shown. It is formed by layers of argillite with intercalations of sandstone and gypsum

miembros. El Miembro Zapotal del Oligoceno Superior formado por conglomerado con cantos de cuarzo, arenisca tobáceas y lutitas en una matriz arcillosa. El Miembro Dos Bocas del Oligoceno Superior al Mioceno Inferior está formado principalmente por argilita de color marrón en capas decimétricas a centimétricas con intercalaciones de vetas de yeso y arenisca (Fig. 2). El Miembro Villingota del Mioceno Inferior está constituido por lutitas diatomáceas de color blanca o beige, con material arcilloso, escamas de peces y microfósiles.

La Formación Subibaja del Mioceno Medio está formada por limonitas, lutitas macizas con foraminíferos, fases arcillosas y arenosas (Bristow y Feininger, 1977).

La Formación Progreso abarca del Mioceno Medio a Superior y está formada por areniscas, lutitas, material arcilloso y finas capas de caliza con restos de fósiles marinos (Bristow y Feininger, 1977).

La Formación Puná del Plioceno, consiste en una variedad de lutitas con arenas y limos, localmente sobre yacida por calizas impuras (Baldock, 1982).

La Formación Tablazo del Pleistoceno está constituida por terrazas marinas con material arenoso bioclástico (Baldock, 1982).

Finalmente los sedimentos cuaternarios y aluviales del Holoceno, incluyen todos los sedimentos marinos y de estuario, tales como arenas y lodos depositados en todo el Golfo de Guayaquil (Baldock, 1982).

Metodología y materiales estudiados

La arcilla de un yacimiento localizado en las afueras de la ciudad de Guayaquil y que es utilizada únicamente en la fabricación de cemento fue el material investigado en este trabajo. Se inició con la recolección de 28 muestras de arcilla recolectadas en ocho perfiles verticales separados aproximadamente por 50 m entre cada uno.

En el trabajo de laboratorio, la composición química fue obtenida en los Laboratorios de Química del Grupo Holderbank en Guayaquil, Ecuador y en Pedro Leopoldo, Brasil. Cada muestra fue pulverizada, confeccionada una pastilla y analizada en un aparato de fluorescencia de rayos-X de la SIEMENS SRS-3000 en Ecuador y de la PHILLIPS modelo MAGI X en Brasil. A continuación, cada muestra fue analizada por difracción de rayos-X en las fracciones total (muestra natural). Los difractogramas en la fracción total permitieron seleccionar trece (13) muestras representativas del yacimiento, distribuidas en dos perfiles. Estas muestras se utilizaron para el análisis granulométrico.

El tratamiento de cada una, previo a las cuantificaciones granulométricas incluye homogeneización y secado a 60 °C. A continuación, se eliminó la materia orgánica y calcáreos presentes agregando, respectivamente, cantidades sucesivas de H₂O₂ 30 volúmenes y HCl a 10%, hasta que paró la efervescencia. A continuación, usando el método de la pipeta, se cuantificaron las fracciones granulométricas: arena >0,053mm, limo entre 0,053 y 0,002 mm y arcilla < 2 µm (EMBRAPA, 1997) usando una balanza analítica de la empresa BEL ENGINEERING, modelo UMARK 210A y fue recuperada la fracción arcilla (menor a 2 micras). Nuevos difractogramas se obtuvieron en esta fracción, después de saturaciones con MgCl₂, KCl y LiCl. Para la obtención de los difractogramas de rayos-X se usó un difractómetro de marca RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAX con goniómetro horizontal, tubo de Cu, velocidad de 1,2° por segundo con barrido de 2 a 70° para la identificación mineralógica de la fracción total (muestras naturales) y, velocidad de 0,6° por segundo con barrido de 2 a 35° para la fracción arcilla.

Estos últimos difractogramas permitieron identificar el grupo del mineral arcilloso abundante luego de saturaciones con MgCl₂ y KCl (Brown, 1961) e identificar la especie de este mismo mineral, luego de su saturación con LiCl (Green-Kelly, 1953). También fue posible identificar las cinco (05) muestras con mayores proporciones en minerales arcillosos con las cuales fueron hechas las demás caracterizaciones. La composición química fue determinada por Fluorescencia de Rayos-X usando un equipo Magi X Spectrometer Ray-X, con el software SuperQ Versión 3 y voltaje máximo de 60 Kv. La capacidad de intercambio iónico fue cuantificada en el Laboratorio de Suelos de la Universidad Federal de Viçosa, Brasil de acuerdo con la metodología de la EMBRAPA (1997). La densidad fue medida en un Multi-picnómetro de la QUANTACHROME, usando Helio. La determinación de la superficie específica externa pelo método BET (Van Olphen y Fripiat, 1979) fue hecha con adsorción de N₂, desgasificación a 60 °C durante 5 horas y absorción de N₂ a -196 °C, usando un equipo High Speed Gas Sorption de la QUANTACHROME, modelo NOVA 1000. Las curvas térmico-diferenciales (ATD) y termo-gravimétricas (ATG) (Mackenzie, 1957) fueron obtenidas en un equipo de la TA INSTRUMENTS, modelo 2960 STD V2.2B, con porta muestras de platino y de alúmina (patrón), con tasa de calentamiento de 10 °C por minuto, atmósfera de N₂ y temperatura máxima de 1.100 °C. En la espectrometría en el infrarrojo por transmisión (Wilson, 1994; Van Marel y Beutelspacher, 1976) utilizó un espectrómetro con transformada de Fourier IFS88 (Bruker). Los espec-

tros fueron registrados entre 400 e 4000cm⁻¹ con una resolución de 4cm⁻¹. Los detectores del tipo MCT (Mercurio-Telurio-Cadmio) fueron resfriados a 77 °K. Las fotos fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (Fragoulis *et al.*, 2005; Güven and Pease, 1975) de la JEOL JSM-5510, de 0,5 a 30 Kv, con resolución de 3,5 a 48 nm y metalización de grafito.

Resultados y discusión

La composición química de la arcilla fue analizada en 28 muestras de arcilla natural, recogiendo los porcentajes medios en la Tabla 1.

Se puede observar un alto porcentual de sílice, seguido de alumina y óxido de hierro, siendo éste último influyente en la coloración de las muestras, los óxidos de Mg y Ca son más elevados que los de K y Na. Se tienen también menores porcentuales y trazos de otros óxidos frecuentemente encontrados en arcillas. La pérdida por calcinación puede tener relación

con agua adsorbida por la arcilla, principalmente porque las muestras fueron tomadas en época lluviosa.

La cuantificación granulométrica mostrada en la Tabla 2, indica mayores proporciones de limo, siendo bajas para arcilla, esto puede ser resultado de la aglomeración de partículas de montmorillonita, que en consecuencia se acumulan en la fracción limo. Esta aglomeración puede ser observada claramente, más adelante, en las fotos obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

La identificación mineralógica de arcillas es difícil debido a la variabilidad de los minerales arcillosos, composición química y estructura, entre otros factores (Brindley y Brown, 1980). Por esto, luego de tener un conocimiento inicial de la muestra natural, se seleccionaron las muestras más representativas y con mayor contenido en arcillas para estudios detallados en la fracción arcilla.

En los difractogramas de las muestras naturales (fracción total) fue posible identificar los minerales arcillosos presentes, siendo predominante el que pre-

%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%MgO	%CaO	%K ₂ O	%Na ₂ O	%TiO ₂	%SO ₃	%P ₂ O ₅	%Cl	%PPC
65,8	15,3	5,25	2,09	1,68	1,12	0,84	0,63	0,09	0,04	0,004	7,15

Tabla 1. Composición química promedio de la arcilla del Grupo Ancón, próxima a Guayaquil
 Table 1. Chemical composition average of the clay of the Ancon Group clay, next to Guayaquil

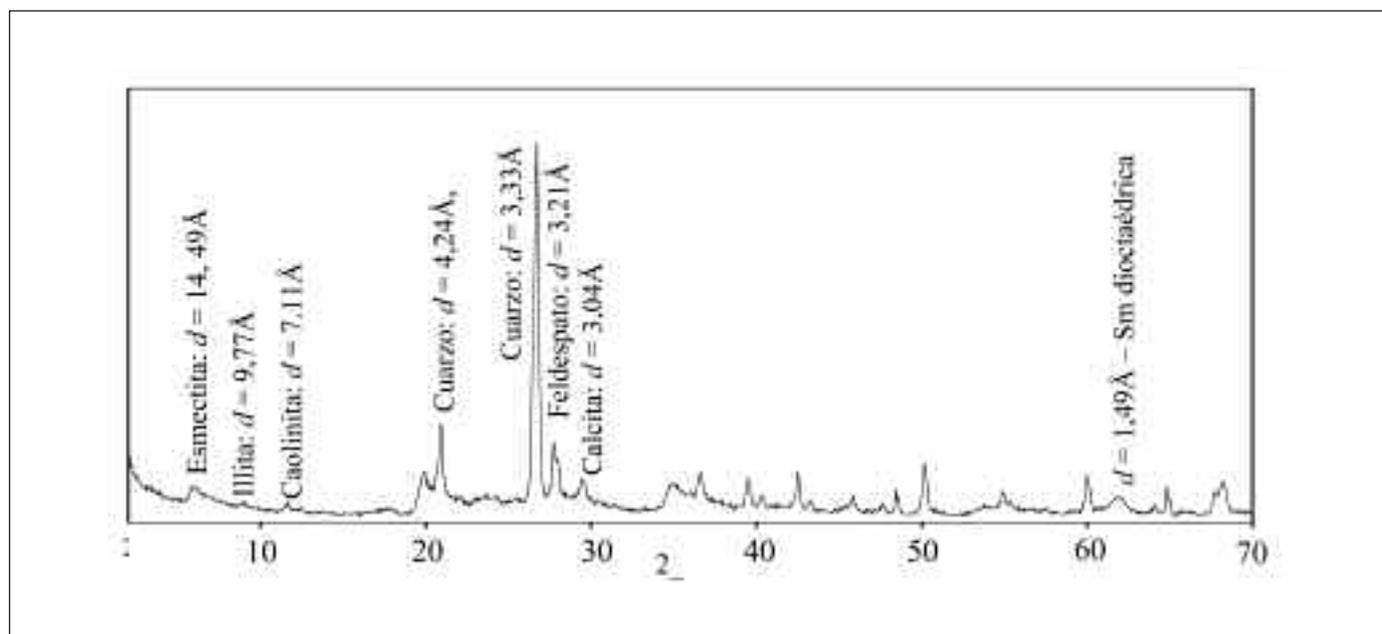


Fig. 3 - Difractograma de rayos X de una muestra natural de arcilla bentonítica. Se observan filosilicatos, cuarzo, feldespato y calcita
 Fig. 3.- X-rays diffractogram of a natural sample of bentonitic clay. It is observed phyllosilicates, quartz, feldspar and calcite

Fracciones	Arena	Limo	Arcilla
% medio	4,95	70,69	24,36

Tabla 2. Cuantificación granulométrica media de trece muestras de la arcilla del Grupo Ancón, próxima a Guayaquil
 Table 2. Granulometric quantification average of thirteen samples of the Ancon Group Clay, next to Guayaquil

senta una distancia entre capas (*d*) de 14,49 Å, que pertenece al grupo de las esmectitas dioctaédricas, pues el pico con *d*(060) resultó en un valor de 1,49 Å (Moore y Reynolds, 1997). La identificación de las esmectitas fue hecha con más detalle en la fracción arcilla, donde se pudo obtener una muestra con menor cantidad de impurezas que como es mostrado más adelante. Otros minerales arcillosos presentes en menores proporciones son del grupo de la caolinita y de la mica y entre los minerales no arcillosos se tienen cuarzo, feldespato, en algunas muestras calcita (Fig. 3) y, en pocas muestras, yeso.

La cuantificación de las proporciones minerales en la muestra natural de arcilla resulta bastante compli-

cado ya que en ésta existen minerales con mayor cristalinidad, tal como es el cuarzo que poseen una mejor cristalinidad, por lo tanto, van a difractar mejor los rayos-X y presentarse con mayor intensidad (Fig. 3).

Los nuevos difractogramas obtenidos en la fracción arcilla (menor a 2 micras), muestran mayores proporciones de minerales arcillosos, con menor cantidad de impurezas, tal como el cuarzo. En éstos se pudo verificar el grupo predominante de minerales arcillosos y el principal mineral arcilloso, además de verificar la mineralogía antes observada. Así, en los difractogramas de las muestras saturadas con MgCl₂ y con etilenglicol (Fig. 4) es posible identificar el pico más intenso entre los filosilicatos tuvo un *d*(001) próximo a 17Å, verificando así, el contenido predominante de minerales hinchables del grupo de las esmectitas, tal como lo sugiere. En estos mismos difractogramas, se puede observar la presencia de una serie no integrada de picos largos y asimétricos evidenciando la presencia de minerales interestratificados asociados a esmectitas. Esta asociación es bien caracterizada en la posición próxima a 10° 2θ, donde el pico *d*(002) de la esmectita es largo y asimétrico,

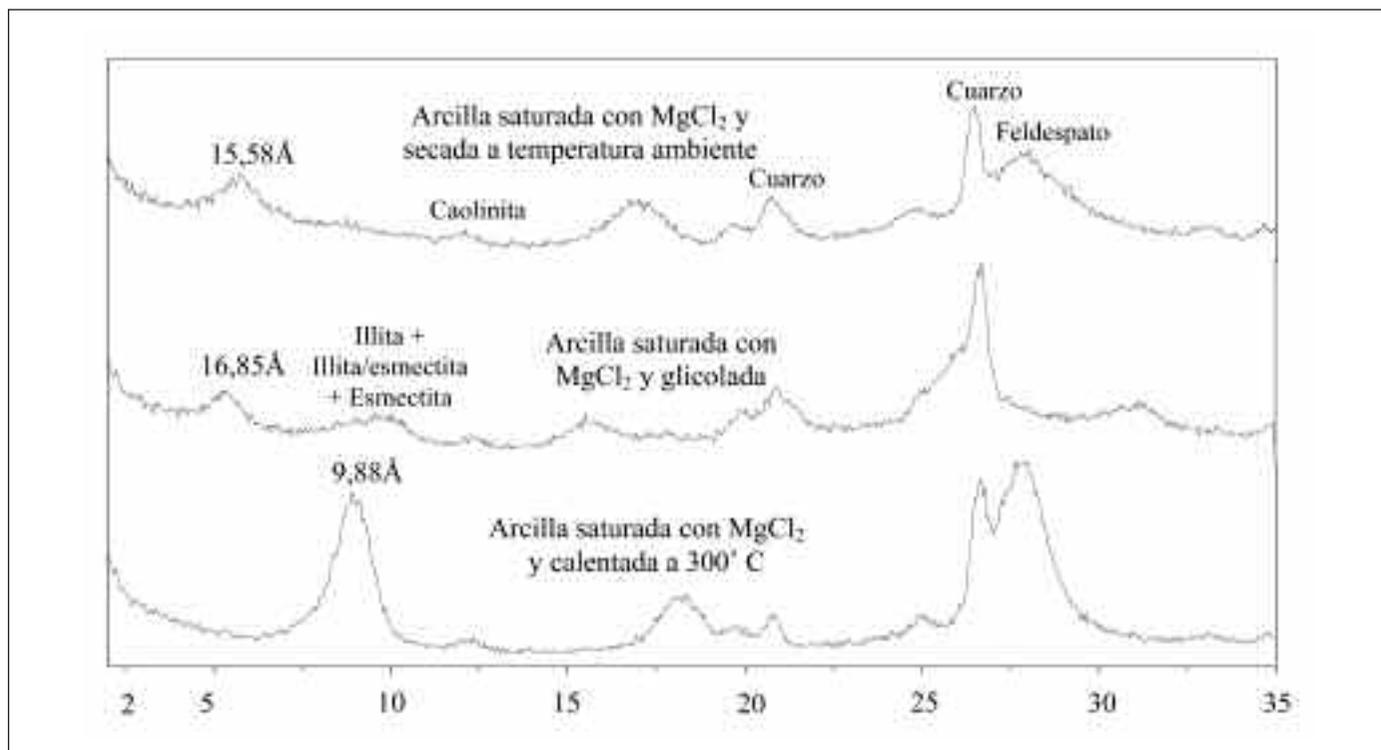


Fig. 4.- Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla con MgCl₂. Se observa la predominancia de la esmectita con *d*-17 Å en la muestra glicolada, además de otros minerales

Fig. 4- X-rays diffractogram of the clay fraction with MgCl₂. The predominance of the smectite is observed with *d*- 17 Å in the glycolated sample, besides other minerals

mostrando la presencia de interestratificados con apilamiento regular de illita/esmectita y trazos de illita (Brindley y Brown, 1980). Adicionalmente, el pico próximo a 7 \AA caracteriza la presencia de caolinita, pues en los tres estados analizados este pico no presentó ningún cambio, pero al ser calentado hasta 550 $^{\circ}\text{C}$, colapsó. Otros picos corresponden a minerales no filosilicatos como cuarzo, feldespato y dolomita. Se confirma entonces, la mineralogía antes observada en la fracción total.

En los difractogramas obtenidos después de la saturación con KCl y con etilenglicol, se confirmó también la presencia de la esmectita, con un d igual a 13,6 \AA . Según Eslinger y Pelear (1988) este valor puede variar entre 12 y 17 \AA para las esmectitas saturadas con potasio.

En los difractogramas de las muestras saturadas con LiCl y glicoladas después de calentadas a 300 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5), se identificó la especie montmorillonita como el mineral arcilloso predominante, pues en todos los difractogramas mostraron valores de $d(001)$ próximos a 9,6 \AA .

La capacidad de intercambio catiónico varió de 54,61 a 39,12 meq/100g en las muestras naturales. Después de la activación ácida, estos valores disminuyeron hasta 14,12 y 14,81 meq/100g respectivamente. La cuantificación de los principales cationes intercambiables de la fracción arcilla natural mostró

valores de Ca^{2+} variando entre 32 y 51 meq/100g, Na^{+} entre 0,3 y 1,1, Mg^{2+} entre 1,9 y 5,8 y K^{+} entre 0,05 y 0,09 meq/100g. Esto permitió concluir que el principal catión intercambiable es el calcio. Estos resultados, junto con la génesis de la arcilla (Gomes, 1986), pueden confirmar que esta arcilla es bentonítica cálcica.

La bentonita cálcica en estado natural, puede ser utilizada en muchas aplicaciones industriales, pero frecuentemente, se la somete a tratamientos con ácidos, generalmente, sulfúrico o clorhídrico, con el objetivo de mejorar sus características tecnológicas para tornarla disponible de ser utilizada en aplicaciones más nobles (Kooli y Jones, 1997; Van Olphen y Fripiat, 1979). La arcilla bentonítica en estudio, fue sometida a un tratamiento de activación, donde mostró resultados favorables con H_2SO_4 a 50%, pues en los difractogramas de las muestras activadas, aún se pudo identificar la mineralogía original, lo que demuestra que no hubo importante destrucción de la estructura cristalina de los minerales.

Análisis termodiferenciales y termogravimétricos verificaron la presencia de los minerales arcillosos: montmorillonita, illita y caolinita, en las muestras naturales y en las activadas. Se confirma la conservación de la estructura cristalina de los minerales arcillosos después de activación. En la Fig. 6, es posible observar el primer pico endotérmico, característico de la montmorillonita en 81 $^{\circ}\text{C}$ y por ser cálcica apa-

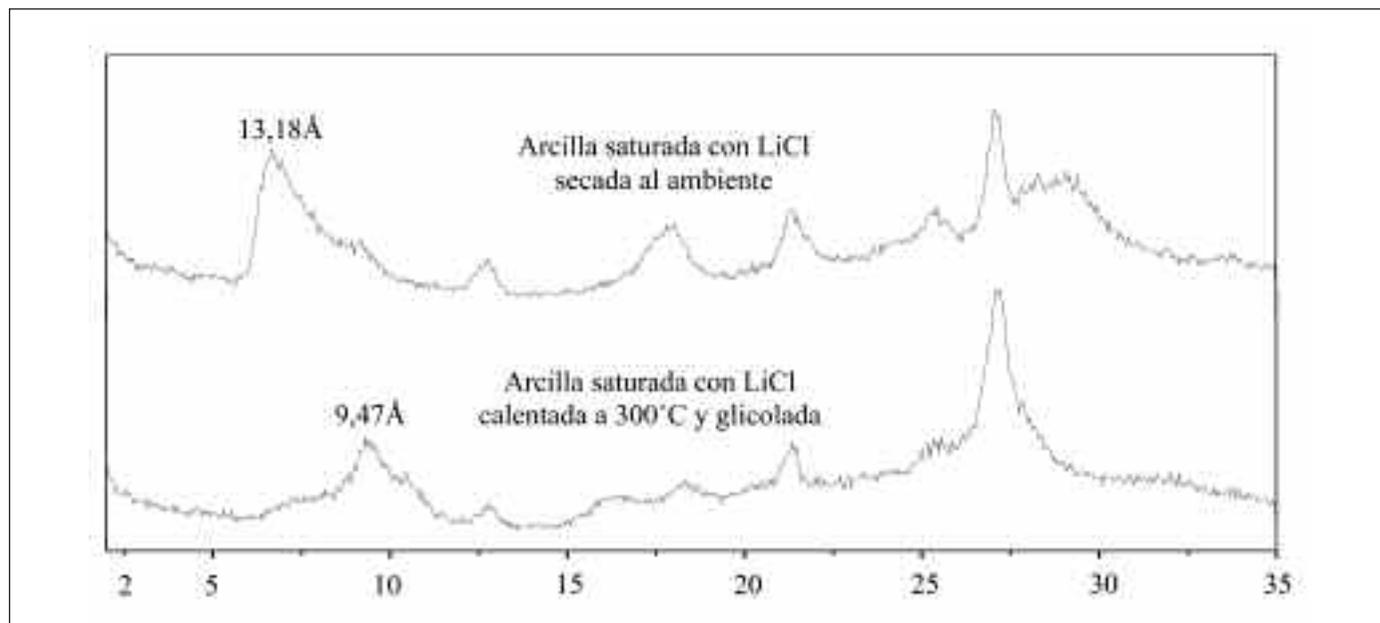


Fig. 5.- Difractogramas de rayos X representativos de la fracción arcilla saturada con LiCl. El pico con $d\sim 9,5 \text{\AA}$, en el difractograma de la muestra glicolada después de calentada a 300 $^{\circ}\text{C}$, indica la presencia de montmorillonita (Brown, 1961; Green-Kelly, 1953)
 Fig. 5- X-rays representative diffractograms of clay fraction saturated with LiCl. In the diffractogram of the glicolated sample after heated to 300 $^{\circ}\text{C}$, the peak with $d\sim 9,5 \text{\AA}$ indicates the presence of montmorillonite (Brown 1961; Green-Kelly 1953)

rece un segundo pico a 148 °C. Estos picos corresponden a la pérdida de agua absorbida que se puede extender hasta 250 °C (Santos, 1989). El primer pico endotérmico de la illita también puede presentarse próximo a 150 °C. El pequeño pico a 495 °C representa la pérdida de agua de los hidroxilos que puede ser de la montmorillonita cálcica con óxido de hierro entre 4 y 7 % (Seidov y Alizade, 1966). Este pico también está influenciado por el característico de la caolinita (próximo a 500 °C) y por el segundo de la illita (entre 550 y 575 °C) (Mackenzie, 1957). En cuanto a la pérdida de peso en las muestras analizadas, en general, en todas las muestras fue menor al 20% del peso inicial.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo por transmisión, asociado a la difracción de rayos X y análisis térmicos, permitieron confirmar la mineralogía de la fracción arcilla. En los espectros mostrados en la Fig. 7, pueden ser observadas las bandas correspondientes a la mineralogía, verificándose la ya antes determinada. En la Tabla 3, es detallada esta mineralogía. Comparando este espectro con el de la muestra activada, no se observan diferencias mineralógicas.

Comparando los resultados de los análisis químicos de las muestras naturales con las activadas, pueden comprobarse los conceptos de Grim (1962) y Griffiths (1990), en que luego de la activación resulta una disminución de algunos elementos químicos, esto se evidencia en la disminución de los porcentajes de los principales óxidos, tal como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O y Na_2O , por consiguiente, hubo un aumento proporcional de SiO_2 .

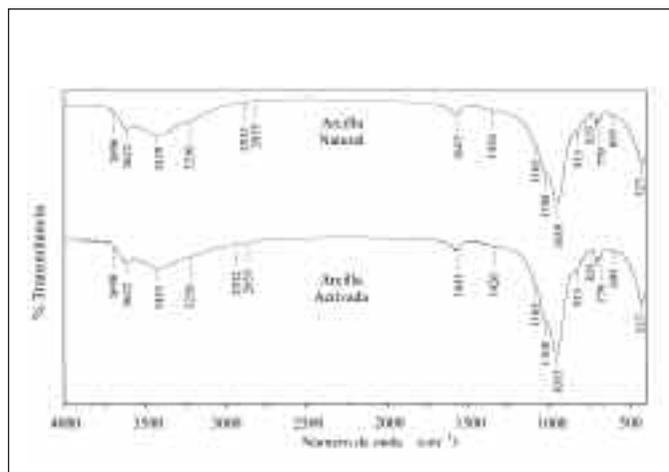


Fig. 7.- Espectros de infrarrojo por transmisión de la arcilla natural y activada

Fig. 7.- Infrared by transmission spectra of the natural and activated clay

En cuanto a la capacidad de intercambio iónico efectivo, el mayor valor fue el de 54,61 meq/100g seguido de 46,47 meq/100g. En cambio, en las muestras activadas, estos valores disminuyeron hasta 14,12 y 15,57 meq/100g, respectivamente. Los valores de capacidad de intercambio catiónico de las muestras naturales, son bajos para una montmorillonita, evidenciando la presencia e influencia de los otros minerales arcillosos y de los no arcillosos.

La superficie específica externa cuantificada por el método BET en la muestra natural varían de 16,82 a 29,51 m^2/g . Comparando estos valores con los mostrados por Olphen y Fripiat (1979), son más bajos que los de la montmorillonita pura, pues deberían ser próximos a 50 m^2/g , lo que debe haber sido afectada por la presencia de los otros minerales, principalmente los no filosilicatos. Después de la activación, la superficie específica aumentó hasta 34,41 y 41,36 m^2/g , respectivamente. Se observa entonces que la activación tuvo resultados favorables en el aumento de superficie específica (Griffiths, 1990; Grim, 1962).

Estudios con microscopio electrónico de barrido de la muestra natural, mostraron la presencia de agregados de láminas de minerales arcillosos en forma aglomerada. En la fracción arcilla natural los minerales se presentan menos aglomerados y con tamaño variable entre 5 y 10 μ (Fig. 8B). Después de la activación, las láminas de montmorillonita se presentan de menor tamaño, más individualizadas y dispersas, lo que se corrobora con los valores de superficie específica obtenidos, que se incrementaron después de la activación (Fig. 8C).

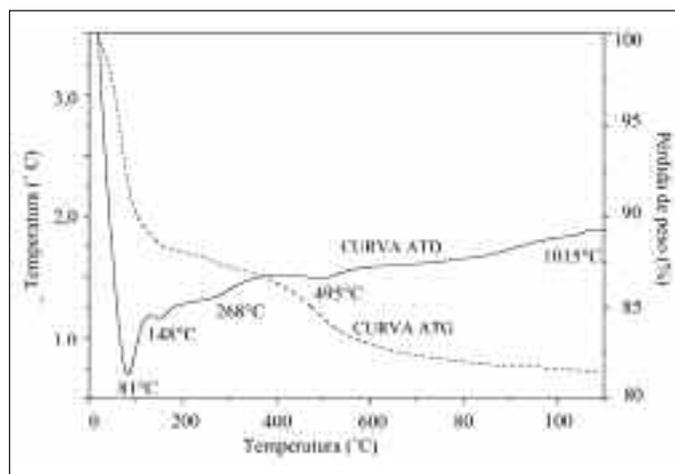


Fig. 6.- Curvas de análisis térmico diferencial (ATD) y análisis térmico gravimétrico (ATG) de la fracción arcilla, de la muestra natural
Fig.6.- Differential thermal analysis (DTA) and thermal gravimetric analysis (TGA) curves of the clay fraction of the natural sample

Bandas de la arcilla natural	Bandas de la arcilla activada	Identificación mineralógica (Van de Marel y Beutelspacher, 1976)
526	526	Illita + montmorillonita
696	696	Cuarzo + illita + montmorillonita + caolinita
779	779	Cuarzo
835	835	Illita
914	915	Montmorillonita + trazos de illita y illita/montmorillonita + caolinita
1036	1040	Montmorillonita + trazos de illita/montmorillonita + caolinita
1109	1108	Caolinita + illita
1165	1165	Illita
1435	1426	Dolomita
1638	1645	Agua adsorbida en la montmorillonita – vibración de deformación O-H
2858	2855	Materia orgánica
2927	2932	Materia orgánica
3253	3250	Agua firmemente ligada a la superficie del mineral como monocapa típica en montmorillonita
3442	3435	Agua adsorbida en la montmorillonita – vibración de estiramiento O-H
3621	3627	Montmorillonita + illita/montmorillonita + caolinita + illita
3696	3699	Caolinita

Tabla 3. Valores de las bandas de la arcilla natural y activada su identificación mineralógica
Table 3. Values of the natural clay and activated bands, and mineralogical identification

Aplicaciones de la bentonita

Las bentonitas naturales, poseen sodio o calcio como principales cationes intercambiables, mientras que las tratadas o activadas, son productos transformados a partir de las naturales con el propósito de mejorar sus propiedades tecnológicas. Las bentonitas naturales altamente cálcicas, que generalmente poseen baja hinchabilidad, pueden ser transformadas en sódicas por tratamiento con álcalis (Santos, 1989).

Como reacción al tratamiento de activación de la bentonita con ácidos inorgánicos, se disuelven impurezas como calcita, materia orgánica y ocurre la sustitución de iones de calcio divalente por hidrógeno monovalente. Esta reacción también produce lixiviación de iones de hierro, aluminio y magnesio, resultando en un cambio en la estructura cristalina y en consecuencia el aumento de la superficie específica y de la porosidad de la bentonita (Nóvak y Čičel, 1978).

El aumento de la porosidad en la bentonita es un factor importante, porque cuanto mayor sea la porosidad, mayor será la capacidad de absorción de líquido. En la Tabla 4 se presenta un resumen de las principales aplicaciones de la bentonita.

Situación actual de las arcillas

Las principales aplicaciones de las arcillas actualmente explotadas en la provincia del Guayas son la fabricación de ladrillos y tejas, además de la industria cementera. Guayas constituye un tercio de la producción nacional de la producción de ladrillos en el Ecuador, la cual abastece el consumo interno e inclusive se exportan considerables cantidades de ladrillos a otras provincias ecuatorianas. La fabricación de estos ladrillos y tejas se realizada de forma manual o mecanizada (Arrata *et al.*, 1990).

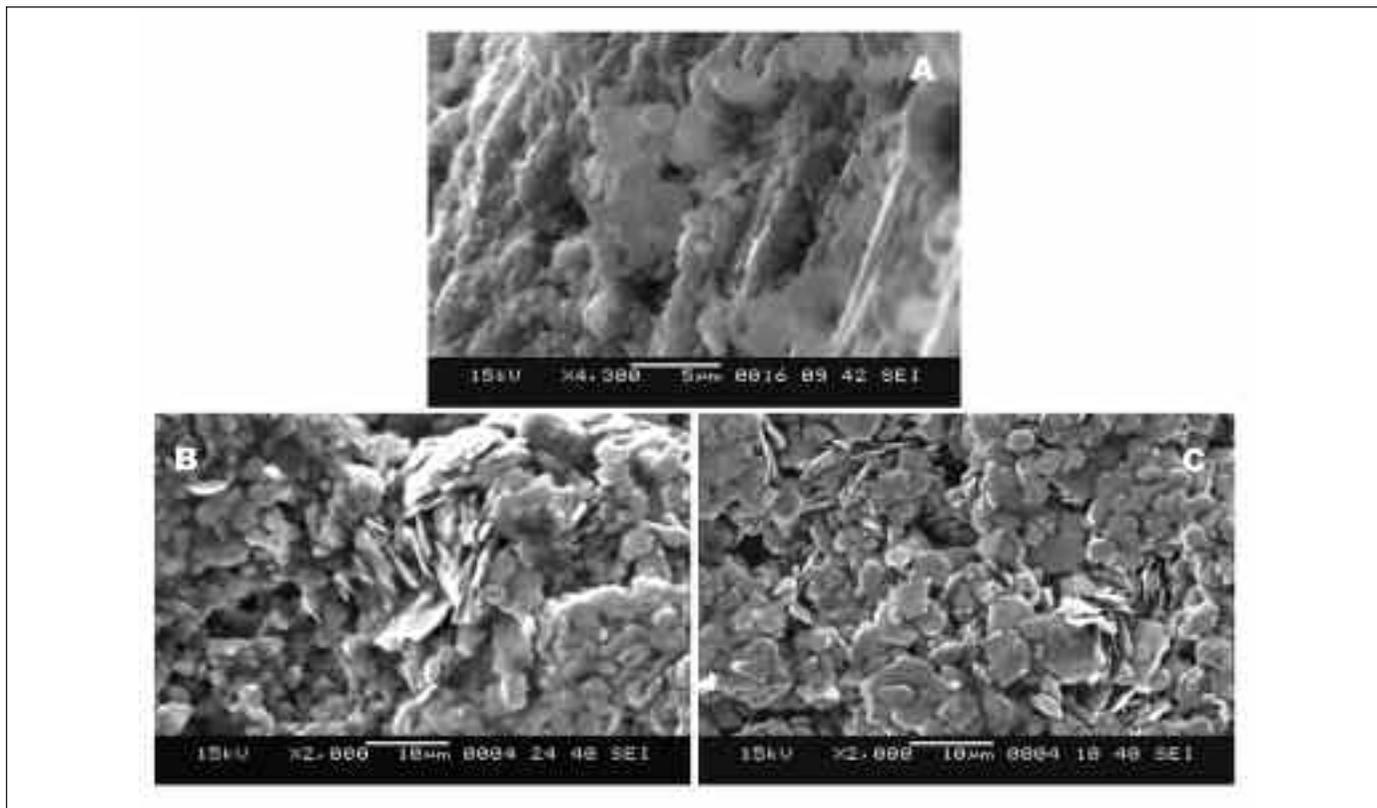


Fig. 8.- Fotografías de microscopio electrónico de barrido (S E M): A) Fracción total, se puede observar la morfología de las partículas aglomeradas, B) Fracción arcilla, se pueden observar láminas de menor tamaño, menos aglomeradas, C) Fracción arcilla activada, con láminas más individualizadas y muy poco aglomeradas

Fig.8.- Scanner electronic microscope photographies (S E M): A) Total fraction. The morphology of the particles piled up can be observed, B), Clay fraction. The sheets of smaller size less piled up can be observed C) Activated clay fraction. The sheets are more individualized and very little piled up

En el mapa de la Fig. 9 se muestra la localización de las principales industrias ladrilleras y de tejas, registradas en la provincia del Guayas. Se puede observar en el mapa que la principal producción industrial se encuentra próxima a la capital provincial, lo que refleja la importancia de los trabajos de investigación previa al aprovechamiento de las reservas de arcilla.

En lo referente a la utilización de arcillas en la fabricación de cemento, la empresa HOLCIM (Cemento Nacional S. A.), propietaria del depósito de arcilla estudiado en este artículo, presenta los mayores índices de producción registrados por la Dirección Nacional de Minería, siendo para el año 2002 de un máximo total que alcanza 159.728 toneladas, siendo el total nacional para ese mismo año de 184.435 toneladas. Estos valores verifican que en la provincia del Guayas se desarrolla la mayor labor minera en arcillas (DINAMI, 2003) y su mejor aprovechamiento tecnológico es en la industria cementera.

En cuanto a precios promedio internacionales de la bentonita en Estados Unidos de América, para el año 2000 se tuvo un registro de US\$ 35,00/t para la bentonita cálcica y de US\$ 42,00/t para la sódica (Virta, 2000).

Conclusiones y comentarios

La provincia del Guayas constituye un importante sector minero para la industria de cerámicas y principalmente para la fabricación de cemento. La Península de Santa Elena es una región potencialmente rica en minerales no metálicos y que posee grandes afloramientos de arcilla que aún no tienen el adecuado aprovechamiento, ya que las principales labores mineras de las arcillas se encuentran próximas a Guayaquil donde se utilizan para las industrias de ladrillos y tejas, y en pequeñas cantidades en la fabricación de cemento (Fig. 9).

Agricultura	Carga en insecticidas
Bebidas	Catalizador el refino de vinos, jugos, cervezas y licores.
Conservación de floresta y agua	Polvo para carga en extintores y aglomerante de aceites en agua.
Construcción civil	Impermeabilizante y sellante de paredes de reservorio de agua y relaves, en la contención de residuos radioactivos, de suelos contaminados, en diques y túneles y como aditivo para concreto donde aumenta la resistencia mecánica y plasticidad.
Fundición	Aglomerante de arenas para moldeado.
Industria alimenticia	En la fabricación de raciones, como fuente de vitaminas y en la purificación de vinagre y miel.
Industria cerámica	Aumenta la plasticidad, la resistencia mecánica, la fluidez y baja el punto de fusión cuando usada como carga.
Industria cementera	Fuente de elementos como sílice, alúmina, hierro y álcalis. En cemento blanco como impermeabilizante.
Industria de papel	En la coloración del papel carbón. Evita la aglomeración de la pulpa y resinas en la fabricación de papel.
Industria farmacéutica	Espesador y aglomerante en productos cicatrizantes y excipiente de farmacias. Bases para cremas, lociones, shampoos y cosméticos.
Industria de petróleo	Como agente tixotrópico de fluidos para perforación rotatoria de pozos: lubricante de brocas, suspensiones tixotrópicas que cuando bombeadas arrastran los materiales producidos en la perforación. Impermeabilizante de paredes de pozos. Refino de petróleo y obtención de productos derivados.
Industria de tinta y barniz	Estabilizador, espesador, antiadherente y fuente de tixotropía para tintas, barnices, ceras y adhesivos.
Industria química	Catalizadores en pesticidas, en la purificación de agua potable y como cama de animales.
Productos de higiene	Regenerador de fluidos orgánicos para limpieza en seco, carga para pulimento y jabón.
Mineralurgia	Aglomerante en la peletización de varias menas.

Tabla 4. Varias aplicaciones de la bentonita según Grim (1962), Clem y Doehler (1963), Rollins (1969), Watson (1981), O'Driscoll (1988), Wright (1992), Kendall (1996)

Table 4. Several applications of the bentonite according to Grim (1962), Clem and Doehler (1963), Rollins (1969), Watson (1981), O'Driscoll (1988), Wright (1992), Kendall (1996)

De un estudio detallado de caracterización se pudo conocer que la arcilla del Grupo Ancón es una arcilla bentonítica cálcica. Sabiendo esto y considerando los varios campos de aplicación de la bentonita, se puede proponer el uso de esta arcilla en nuevas aplicaciones.

Tras realizar ensayos tecnológicos por activación con ácido sulfúrico, se obtuvo un aumento en la porosidad y superficie específica, características físicas importantes para su utilización en el campo de la purificación de aceites comestibles e industriales.

Los resultados obtenidos en este estudio sobre un depósito de arcillas, incentivaron la continuación de un nuevo trabajo de investigación sobre arcillas de otros depósitos en la Península de Santa Elena. Este nuevo trabajo que abarca un área peninsular, será una tesis doctoral de la primera autora de este artículo,

Ana Morales Carrera, en el Departamento de Geología de la Universidad Federal de Ouro Preto, Brasil, bajo el auspicio de la Componente 6 del Programa VLIR-ESPOL de Ecuador y del *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* (CNPq) de Brasil, con la colaboración de investigadores ecuatorianos y brasileños. El objetivo de este nuevo trabajo, es determinar el tipo de arcilla de cada depósito estudiado y mejorar sus características tecnológicas para su utilización en algunas industrias ecuatorianas, principalmente alimenticias como filtro de aceite vegetal de palma.

Además, se desarrolló en el mismo Departamento de Geología de la UFOP, Brasil, una investigación de final de curso de Ingeniería de Minas, que mostró resultados favorables a modificación de las arcillas cálcicas a sódicas. Se está planificando un estudio

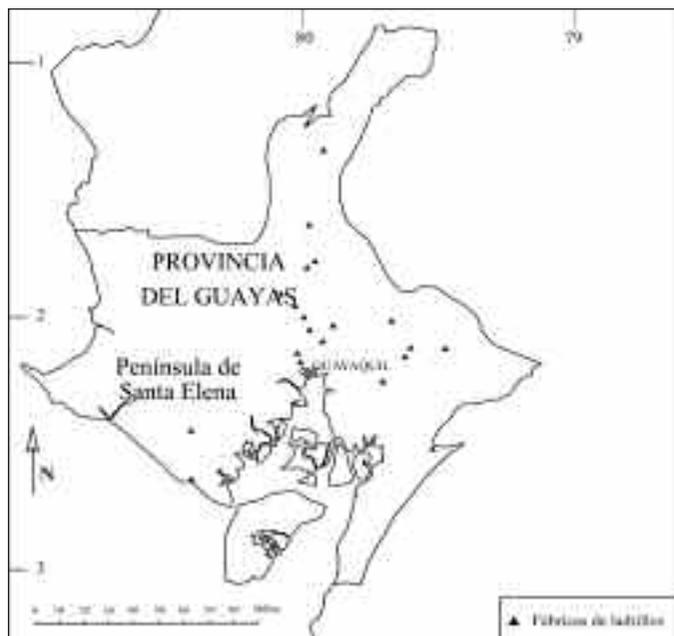


Fig. 9.- Localización de las fábricas de ladrillos y tejas registradas en la Provincia del Guayas (Arrata et al., 1990)
Fig. 9.- Location map with the bricks and tiles factories registered in the Province of the Guayas (Arrata et al., 1990)

más detallado y amplio de las características tecnológicas de arcillas modificadas a sódicas para su aplicación en la industria petrolera como lodos de perforación.

Finalmente, se prevé que el aprovechamiento tecnológico sostenible de la arcilla bentonítica de la Península de Santa Elena, permitirá un beneficio social y económico para las varias comunas campesinas localizadas en esta región, creando muchas fuentes de empleo, lo que tendrá consecuencias directas en la permanencia y desarrollo de estas pequeñas poblaciones rurales.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a una serie de entidades por la colaboración que han aportado para la realización de este trabajo.

A la Organización de Estados Americanos por la beca de maestría concedida: 08/2000 a 07/2002.

A la Empresa HOLCIM, en Guayaquil, por las facilidades y colaboración ofrecidas en el desarrollo de la investigación de las arcillas de su propiedad.

Al Departamento de Geología de la Universidad Federal de Ouro Preto, en Minas Gerais, Brasil por todo la ayuda en los trabajos de laboratorio.

A la Facultad de Ciencias de la Tierra de la Escuela Superior Politécnica del Litoral de Guayaquil, Ecuador por la colaboración brindada a esta investigación.

Al Programa de cooperación VLIR (Bélgica)-ESPOL (Ecuador), financiado por el Consejo de Universidades Flamenecas de Bélgica, que en su Componente 6 investiga materiales no-metálicos de la Península de Santa Elena.

Al Programa brasileño que financia una beca de doctorado para la primera autora del trabajo (11/2003 a 10/2007).

Referencias

- Almeida, J.P. 1980. Mapa Geotectónico y Cuencas Sedimentarias del Ecuador. *Informe Técnico. México, Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana*, 24 pp.
- Anglo-Ecuadorian Oilfields. 1970. Guidebook of the Geology of the Santa Elena Peninsula. Santa Elena-Ecuador. *Informe Técnico. Ecuadorian Geological and Geophysical Society*, 36 pp.
- Arrata, L., Bosse, H.R. y Mylius, H.G. 1990. Investigaciones de Materias Primas Minerales No Metálicas en el Ecuador. *Informe Técnico. Tomo V. INEMI-BGR*, 244 pp.
- Baldock, J.W. 1982. Geología del Ecuador. Boletín de la Explicación del Mapa Geológico de la República del Ecuador. Escala 1:1.000.000. *DDGGM (actual CODIGEM)*, 66 p.
- Brindley, G.W. and Brown G. 1980. Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification. *Mineralogical Society*, 495 pp. London.
- Bristow, C.R. y Feininger, T. 1977. *Léxico Estratigráfico del Ecuador*. 2ª Ed. Centre National de la Recherche Scientifique, 412 pp.
- Brown, G. 1961. The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. *Mineralogical Society*, 453 pp. London.
- Clem, A.G. and Doehler, R.W. 1963. Industrial applications of bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 10, 272-283.
- Del Arco, E.N. y Dugas, F. 1985. Guía Geológica del Suroeste de la Costa Ecuatoriana, 160 pp. Guayaquil.
- Del Arco, E.N., Dugas, F. y Labrouse, B. 1983. Contribución al Conocimiento Estratigráfico, Sedimentológico y Tectónico de la Región Oriental de la Península de Santa Elena y Parte Sur de la Cuenca del Guayas. *III Congreso Ecuatoriano de Ingenieros Geólogos, de Minas y Petróleos*, 32 pp. Guayaquil.
- DINAMI. 2002. *Archivos de Estadística Minera*. Dirección Nacional de Minería. Guayaquil.
- EMBRAPA. 1997. *Manual de Métodos de Análisis de Solo*. 2ª ed. Rio de Janeiro. Pesquisa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 212 pp.
- Eslinger, E. and Pelear, D. 1988. Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogist*, 421 pp. U.S.A.

- Fragoulis, D., Stamatakis, M.G., Papageorgiou, D. and Chaniutakis, E. 2005. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. *Cement & Concrete Composites*, 27, 205-209.
- Gomes, C.F. 1986. ARGILAS. O que são e para que servem. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 457 pp. Lisboa.
- Green-Kelly, R. 1953. The identification of montmorillonoids in clays. *Revista Journal of Soil Science*, 4, 233-237.
- Griffiths, J. 1990. Acid activated bleaching clays. *Industrial Minerals*, 276, 55-67.
- Grim, R.E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw Hill, 422 pp.
- Güven, N. and Pease, R.W. 1975. Electron-optical investigations on montmorillonites- II: Morphological variations in the intermediate members of the montmorillonite-beidellite series. *Clays and Clay Minerals*, 23, 187-191.
- Kendall, T. 1996. Bentonite - Major market review. *Industrial Minerals*, 344, 25-37.
- Kooli, F. and Jones, W. 1997 Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. *Clay Minerals*, 32, 663-643.
- Mackenzie, R.C. 1957. *The Differential Thermal Investigation of Clays*. The Central Pres, 456 pp.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C.Jr. 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Análisis of Clay Minerals*. Oxford University Press, 378 pp. New York.
- Morales-Carrera, A.M. 2003. Caracterización Mineralógica y Tecnológica de la Arcilla de Guayaquil, Ecuador. *Departamento de Geología, Escuela de Minas, Universidad Federal de Ouro Preto, Tesis de Maestría*, 89 pp.
- Morales-Carrera, A.M., Varajão, A.F.D. and César-Mendes, J. 2003. As Argilas da Jazida CENACA, em Guaiacuil - Equador. *XLI Congresso Brasileiro de Geologia*. Anais. João Pessoa, Brasil.
- Nóvak, I. and Čičel, B. 1978. Dissolution of smectites in hydrochloric acid: II. Dissolution rate as a function of crystallochemical composition. *Clays and Clay Minerals*, 26, 341-344.
- O'Driscoll, M. 1988. Bentonite - Overcapacity in need of markets. *Industrial Minerals*, 250, 43-47.
- Rollins, M.B. 1969. Sealing properties of bentonite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, 16, 415-423.
- Santos, P.S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª Ed., Edgard Blücher Ltdª., 802 pp.
- Seidov, A.G. and Alizade, A. 1996. The Formation and Mineralogy of Bentonites in Azerbaijan. *Clay Minerals*, 6, 157-167.
- Spencer, N. 1993. *Mapa Geológico de la República del Ecuador. Escala 1:1.000.000*. Cook, Hammond & Kell Ltdª. England.
- Van de Marel, H.W. and Beutelspacher, H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Elsevier Scientific Publishing Company Inc., 396 pp.
- Van Olphen, H. and Fripiat, J.J. 1979. *Data Handbook for Clays Materials and other Non-Metallic Minerals*. Pergamon Pres. Inc., 436 pp.
- Virta, R.L. 2000. *Clays*. U.S. Geological Survey, Estados Unidos, 20/06/02, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/190400.pdf>.
- Watson, I. 1981. US Bentonite markets - One up, two down. *Industrial Minerals*, 160, 37-41.
- Wilson, M.J., 1994. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, 360 pp. London.
- Wright, F.B. 1992. Bentonite markets. *Industrial Minerals*, 294, 43-52.

Recibido: Octubre 2005

Aceptado: Octubre 2006