



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIA
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA

TESIS DE MAESTRIA

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA, MINERALÓGICA Y FISICOQUÍMICA
DE CAOLINES DEL ESTADO BOLÍVAR PARA EVALUAR SUS POSIBLES
APLICACIONES EN EL ÁREA DE LA SALUD**

Ing. Ana Cristina Hernández Santomé

Caracas, 12 de octubre de 2018



TESIS DE MAESTRIA

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA, MINERALÓGICA Y FISICOQUÍMICA DE CAOLINES DEL ESTADO BOLÍVAR PARA EVALUAR SUS POSIBLES APLICACIONES EN EL ÁREA DE LA SALUD

Trabajo de Maestría presentado por la
Ing. Ana Cristina Hernández Santomé
ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito para optar al título de
MAGISTER EN GEOQUÍMICA

Tutores:
Dr. Williams Meléndez;
Dra. Gema González

Caracas, 12 de octubre de 2018



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



Comisión de Estudios de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el **Trabajo de Grado de Maestría** presentado por la Ing., **HERNÁNDEZ SANTOME ANA CRISTINA**, titular de la cédula de identidad **Nº 18.934.711**, bajo el título **"Caracterización Geoquímica, Mineralógica y Fisicoquímica de Caolines del Estado Bolívar para Evaluar sus Posibles Aplicaciones en el Área de la Salud"**, a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de Magíster Scientiarum Mención: Geoquímica, dejan constancia de lo siguiente:

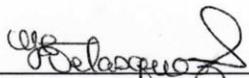
1.- Una vez leído el mencionado trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día miércoles 10 de octubre de 2018, a las 9:00 a.m., para que la Ing. Ana Cristina Hernández Santome, lo defendiera en forma pública, en el Centro de Computación, sala de video-conferencias, de la Facultad de Ciencias, UCV, a través de un resumen oral del contenido del mismo. La presentación a cargo de la Ing. Hernández, fue realizada vía videoconferencia, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado. Es importante señalar, que uno de los jurados se encontraba conectado igualmente vía videoconferencia desde la ciudad de Santiago de Chile, Chile. No se presentaron fallas al momento de la presentación por ninguna de las dos partes.

yell, ca.



2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió aprobarlo, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por el autor, considerando que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los diez días del mes de octubre de 2018, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como coordinador del jurado, el tutor Dr. Williams Meléndez.



Dr. Germán Velásquez
C.I. N° 14.425.650

Centro Tecnológico Avanzado para la Minería
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile
Jurado



Dra. Caribay Urbina
C.I. N° 3.973.369

Centro de Microscopia Electrónica
Facultad de Ciencias, U.C.V.
Jurado



Dr. Williams Meléndez
C.I. N° 4.680.564

Instituto de Ciencias de La Tierra
Facultad de Ciencias, U.C.V.
Tutor

*También actuó como Tutora la **Dra. Gema González, C.I. 4.265.317**
(Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas - IVIC)*

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo la caracterización geoquímica de caolines venezolanos del estado Bolívar para su posible empleo en el área de la salud (industria farmacéutica, terapéutica y/o cosmética). Los yacimientos y prospectos de caolinita recolectados en el estado Bolívar, están enmarcados dentro del Escudo de Guayana, de edad Precámbrica. Fueron estudiadas 14 muestras de diferentes depósitos las cuales fueron secadas, tamizadas y posteriormente sujetas a diferentes análisis de laboratorio incluyendo Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), Espectrometría de Infrarojo por Transformadas de Fourier (FTIR), tamaño de grano por Difracción Láser, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), colorimetría, reología, y análisis térmicos. Los resultados obtenidos indican que el comportamiento geoquímico de las muestras de caolín estuvo caracterizado por el enriquecimiento relativo de Al_2O_3 y el empobrecimiento de SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO , MnO y P_2O_5 con respecto al material parental. Los elementos trazas implican bajas concentraciones de Sr, Rb y Ba y enriquecimiento de Pb, Se, Cd, As respecto a la roca fuente debido a la lixiviación y la alteración hidrotermal respectivamente. Estos cambios químicos reflejan la formación de minerales de arcilla, predominantemente caolinita (en la mayoría de las muestras >75%) con impurezas principalmente de cuarzo (normalmente <30%, excepto Ch2), gibssita (<20%) y pequeñas cantidades de hematita y anatasa (<2%). Sólo la muestra AM1 y PIJ tienen un contenido mayor de 5% de hematita. En el área salud, desde el punto de vista mineralógico, las muestras AM1, PIJ y CH2 podrían requerir de algún tratamiento físico y o químico para la remoción de los óxidos de Fe-Ti y cuarzo presente en alto contenido. Con respecto a los elementos trazas clasificados según la Farmacopea y guía locales de la salud, las muestras COP, TB, 88A, CH1, CH2, MP2, cumplen los requerimientos de Pb para uso oral (<25ppm) y uso tópico (<50ppm) y con las cantidades permisibles de As (<3ppm). Las muestras MC, TU2, 88B y MP1 sólo cumplen con los requerimientos de Pb para uso tópico mientras que para otras impurezas como Se, Ba, Cu y V el contenido detectado está dentro de los límites aceptados. Se han considerado factores como la cristalinidad, el tamaño de grano, la reología, y las propiedades térmicas en la caracterización de estos caolines en especial para aplicaciones terapéuticas y cosméticas. Con respecto a la cristalinidad, el Índice de Hinckley

varió de 1.4 a 0.4, siendo las muestras A88, B88, TU1, TU2 y MC las más cristalinas (>1) y AM1, AM2 y COP las de menor cristalinidad (<0.7). Las placas pseudo hexagonales de caolinita fueron euhedrales a subhedrales, en ocasiones, se apreciaron asociaciones en forma de “hojas de libro”, y comúnmente formando aglomerados. La morfología tubular estaba asociada a la halloysita. Las muestras COP, TB fueron las que presentaron menor tamaño de partícula ($\cong 0.25 \mu\text{m}$). En cuanto a la reología de las suspensiones, las muestras presentaron curvas de flujo características de fluidos no-Newtonianos, con comportamiento tanto pseudoplástico (TU1, MC, TB), como dilatante (TU2, A88, B88, PIJ, AM1, AM2, COP), y tixotropía. A partir de las curvas de flujo se obtuvieron los valores de viscosidad aparente que variaron notablemente entre 0.03 y 3.96 Pa·s. En lo que se refiere a las propiedades térmicas, las suspensiones presentaron valores de calor específico entre 2.42 y 3.00 J/°K g. Además, todas las muestras se mantuvieron a una temperatura por encima de 32°C (temperatura de la piel) durante un tiempo superior a 20 minutos, considerado el tiempo mínimo de aplicación, asegurándose la transferencia de calor hacia la piel durante el tratamiento. En base a los resultados obtenidos, las suspensiones preparadas con TU1, MC y TB presentaron una composición química, mineralógica, propiedades reológicas y térmicas adecuadas para aplicaciones terapéuticas y cosméticas. Sin embargo, el contenido de Pb en las muestras MC, TU2, 88B y MP1, TB, AM1, AM2 y PIJ podría comprometer su aplicación en productos farmacéuticos y por lo tanto requieren post-tratamientos para la remoción de óxidos presentes que podrían retener estas impurezas.

Palabras claves: Caolín; Minerales de arcilla; Caracterización; Aplicaciones Médicas; Estado Bolívar.

*Al Universo...
A mis abuelos...*

*Allá, muy lejos,
en el brillo de una estrella
están mis más altas aspiraciones,
estoy en eso,
intentando alcanzarlas
y aunque falta camino,
puedo mirarlas
creer en ellas
e intentar seguirlas
A.C*

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, en especial a mi padre, mi madre y mi hermana, por estar siempre allí; con la dicha de poder verlos hoy a los ojos y darles gracias, no solo por su apoyo sino por tanto amor y todos los valores de humildad, respeto, tolerancia y honestidad que me han inculcado ¡Que el tiempo me alcance para retribuir tanto!

A mi querido Ing. **Alberto Maimone**, gracias por ser y por estar, por tratar de entenderme entre tanta locura, por acompañarme en todo momento, compartiendo nuestra pasión y sobretodo, por creer en mí cuando todo parecía difícil.

A **mis tutores**: al **Prof. Williams Meléndez** por sus enseñanzas durante todo el postgrado, por su ayuda y por brindarme la oportunidad de trabajar juntos. A la **Profa. Gema González**, tutora y jefa, gracias por abrirme sus puertas, prepararme y creer en mis capacidades.

A la **Universidad Central de Venezuela**, honor ser ucevista, placer de vencer las sombras, llenas mi escrito de versos y de gloria, y aunque en la distancia me encuentre, mi deber es atenderte, recordar tus pasillos, tus aulas y tu gente, pero sobre todo, nunca dejar de quererte.

A la **Universidad de Granada y al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra** por la oportunidad que me dieron en sus instalaciones de desarrollar este proyecto y así conocer una gran cantidad de profesionales que me han brindado su apoyo durante el tiempo de trabajo en España: Alberto López Galindo, Rita Sánchez Espejo, Manuel Alpiste, Fátima García Villén, Esperanza Carazo, Mahmut Awad e Imen Khiari. Finalmente no me alcanzarán las palabras para agradecer al **Dr. César Viseras**, por su gran apoyo, escucha, por su excelencia en lo personal y en lo académico.

A la **Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado**, por la concesión de una beca de movilidad en dos oportunidades que me permitió la ejecución completa de las tareas planteadas en este trabajo, establecer nuevos vínculos e influir altamente en la motivación durante el desarrollo del proyecto.

A todos mis **Profesores de la UCV** en general, que llenaron mi camino de aprendizaje y experiencia. Gracias por todo el tiempo que invirtieron en nosotros, con la esperanza de poder retribuir lo inculcado en futuros aportes para la ciencia y para la humanidad, recordando siempre que todo comenzó “en un salón de clase”, con ustedes. En este nuevo trabajo de postgrado quiero hacer especial agradecimiento a los profesores Caribay Urbina, Carlos Rojas, Franco Urbani, Ricardo Alezones, Lenin González, Laura Torres, Frank Audermard, German Velázquez, Gronny Garbán, Katia Reategui, Carlos Yanes y Alessia Bastolini. Todos ustedes contribuyeron en ese “algo nuevo” que fui incorporando en estos últimos 2 años en mi memoria de aprendizajes para poder conseguir esta nueva meta.

A mis **colegas y compañeros**, por hacer el camino más ameno y continuar apareciendo en los capítulos de este libro llamado vida, muchas gracias en especial al Ing. Miguel Uzcátegui (por tu apoyo y por tantos años de amistad), y a los profesores Eduard Linares y Renier Mederos. También agradecer al colega Sr. Baltasar Molero y a su esposa, por su grandísimo apoyo durante mis estancias académicas.

A todos aquellos que me ayudaron durante la **logística de este trabajo** y en momentos de dificultad hacer posible la obtención de un inventario completo: Profa. Luz Mayre Calvete, Dr. Saúl Flores, Msc. Vanessa Bastos y a la Empresa Mixta Minera Parguaza.

Finalmente al **Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas** por permitirme desarrollar y participar en este proyecto. A mis colegas del trabajo: Juan Sojo, María Elena Gomes, Joseba Echevarrieta, Rafael Tovar, Maria Pirela, Rafael V, Sara Briceño, Lisbeth Lozada, Milagro Fernández, Adrián Arias. También a Mariana Escalante, Karina González, Vivianna Daboin y Jorge Suarez. Finalmente de manera especial a Antonio Monsalve y a Damarys Soto; Antonio por tu enseña, tus consejos, tu compañerismo y por creer en mis capacidades ¡Te debo varios chocolates! y Damarys, por su colaboración en varios aspectos de la parte experimental y por compartir tanto tiempo a diario en la misma oficina, sin duda eres una persona con mucho talento; gracias por creer en mí también...Con todos ustedes, ahora además de ingeniera, también en parte, soy científica.

¡Muchas gracias a todos!

INDICE

CONTENIDO	PAGINAS
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 Objetivo general	15
1.2 Objetivos específicos	15
2. Revisión bibliográfica	18
2.1 Fundamentos teóricos	18
2.1.1 Arcillas	18
2.1.2 Constituyentes de las arcillas	18
2.1.3 Origen de las arcillas	19
2.1.4 Tipos de arcilla: el caolín	21
2.1.5 Características de los minerales de del grupo del caolín	22
2.1.6 Propiedades del caolín	26
2.1.7 Aplicaciones industriales del caolín	30
2.1.8 Aplicaciones del caolín en el área de la salud	31
2.2 Zona de estudio	37
2.3 Marco geológico	37
3. Metodología	39
3.1 Recolección de muestras	39
3.2 Procedimiento experimental	40
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	40
3.2.2 Espectroscopía de Infrarojo por Transformada de Furier	41
3.2.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	42
3.2.4 Microscopía Electronica de Barrido (MEB)	42
3.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	43
3.2.6 Analizador de tamaño de partículas por Difracción Láser	44
3.2.7 Colorimetría	45
3.2.8 Reología	46
3.2.9 Estudios Térmicos	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	49

4.1 Composición química y mineralógica	49
4.1.1 Caracterización química por FRX e ICP-MASAS	49
4.1.2 Caracterización mineralógica por DRX	62
4.1.3 Espectroscopía de Infrarojo por Transformada de Fourier	69
4.2 Propiedades fisicoquímicas	71
4.2.1 Distribución de tamaño de grano	71
4.2.2 Caracterización morfológica por MEB	74
4.2.3 Caracterización morfológica por MFA	82
4.2.4 Color	84
4.3 Reología y propiedades térmicas	00
4.3.1 Reología	90
4.3.2 TGA/DSC	94
4.3.3 Cinética de enfriamiento	98
5. CONCLUSIONES	102
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

INDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	PAGINAS
1. Diagrama estructural de la caolinita	24
2. Geología y ubicación de las muestras analizadas en el área de estudio	38 40
3. Diagrama de Metodología Experimental	43
4. Diagrama de metodología aplicado para el estudio de las muestras por MEB	44
5. Preparación de las muestras por MFA	45
6. Master Size 2000LF de Maldver Instruments	46
7. Distribución espacial del sistema CIE-Lab	46
8. Espectrofotómetro Konica Minolta CM-700	47
9. Thermo Scientific Haale equipado con un RotoVisco	59
10. Relación de los índices de Alteración para las muestras de Caolines	60
11. Relación de Al ₂ O ₃ y TiO ₂ para estudiar procedencia de Caolines	63
12. Espectros de Difracción de las muestras MC,TU1,TU2, 88A, 88B,Ch1,Ch2,COP,TB,AM1,AM2,PIJ,MP1	70
13. Bandas de Absorción de las muestras (a) TB, MC, TU1, TU2, 88A, 88B, COP y (b) MP1, AM, PIJ, Ch1 y Ch2	71
14. Distribución de tamaño de grano de las muestras estudiadas	72
15. Distribución de tamaño de grano de las muestras MC,COP, TU1, TU2 88A, 88B, Ch1, Ch2, MP1, MP2, TB, PIJ	77
16. Imágenes de MEB de las muestras TU1,TU2, 88(A), 88(B), MP,MC	78
17. Imágenes de MEB de las muestra COP,Ch1,Ch2,TB,AM1,AM2	
18. Espectro de EDS de la muestra MC en donde se identifica un cristal de anatasa (TiO ₂)	79
19. Espectro de EDS de la muestra TU1 en donde se identifica un fosfato de calcio	79
	80

20. Espectro de EDS de la muestra TU1 en donde se identifica un fosfato de lantánido	81
21. Espectro de EDS de la muestra TU2 en donde se identifica oro	81
22. Espectro de EDS de la muestra PIJ en donde se identifica un cristal de circón	81
23. Espectro de EDS de la muestra MP1 en donde se identifica un cristal de muscovita	83
24. Imágenes topográficas de MFA en modo tapping de muestras seleccionadas	84
25. Imágenes topográficas de amplitud y fase de nanotubos de halloysita	85
26. Relación entre parámetros cromáticos a^* y b^*	88
27. Relaciones entre la química y parámetro de color	92
28. Curvas de flujo de las muestras de caolín	30
29. TGA/DSC/DTG	31
30. Data experimental de la cinética de enfriamiento I	32
31. Data experimental de la cinética de enfriamiento II	

INDICE DE TABLAS

CONTENIDO	PAGINAS
1. Constituyentes de las arcillas	18
2. Clasificación de los minerales de arcilla	23
3. Composición química de la caolinita	25
4. Resumen de las propiedades	26
5. Capacidad de intercambio catiónico de minerales de arcilla	27
6. Superficie específica de diferentes minerales de arcilla	27
7. Color de las arcillas y su asociación con su estado de carga catiónica	28
8. Aplicaciones médicas del caolín en base a sus propiedades	33
9. Consideraciones mineralógicas en arcillas aplicadas al área de la salud	34
10. Consideraciones químicas en arcillas aplicadas al área de la salud	35
11. Especificaciones químicas de elementos trazas para muestras de arcillas en aplicaciones al área de la salud (ppm)	36
12. Consideraciones de las características fisicoquímicas de arcillas aplicadas al área de la salud	40
13. Datos de identificación de las muestras	52
14. Elementos mayoritarios y minoritarios en % de los depósitos de caolín y su comparación con el caolín ideal y material parental	56
15. Elementos trazas expresados en ppm de las muestras estudiadas y su clasificación según la Farmacopea	57
16. Matriz de correlación entre elementos mayoritarios/ minoritarios/trazas	58
17. Índices de Meteorización CIA, CIW, WIP	64
18. Cálculos elementales, combinando la data obtenida por DRX y FRX	65
19. Composición Mineralógica e Índice de Hincley de las muestras	66
20. Análisis granulométrico: percentil de um de las muestras estudiadas	85
21. Parámetros de color CIA-lab	94
22. Viscosidad aparente de las muestras estudiadas	99
23. Parámetros de cinética de enfriamiento	

1. Introducción

El proceso de meteorización que afecta a las rocas en o cerca de la superficie de la Tierra trae como consecuencia la formación de una serie de productos residuales que en algunos casos forman depósitos con potencial económico. Este es el caso de las arcillas las cuales han sido utilizadas ampliamente para numerosas aplicaciones, entre ellas en el campo de la salud, para tratamientos farmacéuticos, cosméticos o terapéuticos, debido a sus propiedades físicas, químicas y reológicas, las cuales están directamente relacionadas con su origen. La importancia de estos materiales no sólo se ve reflejada en que están ampliamente distribuidos en la superficie terrestre sino que además, muestran una amplia diversidad de reacciones químicas que son claves para entender sus vínculos con el cuerpo humano al ser destinados para la industria del sector salud.

El caolín es una de las más importantes arcillas de uso industrial en la cual predomina la caolinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], un mineral de arcilla estructurado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra capa de octaedros de alúmina unidos a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas (arcilla tipo 1:1). Es el mineral más común dentro del grupo de minerales de la caolinita, el cual está conformado por caolinita, halloisita, nacrita y dickita. La caolinita posee una estructura cristalina simple (tipo T: O), tamaño de grano fino, morfología pseudo-hexagonal, alta plasticidad, buena reología en suspensiones con concentraciones altas (70%) de sólido, tixotropía, y baja capacidad de intercambio catiónico (López-Galindo y Viseras, 2004). Estas características confieren propiedades físico-químicas y reológicas de interés en estos minerales que permiten su amplio uso en la industria de la salud, donde son utilizados como excipientes o como principio activo (por ejemplo, protector gástrico, antidiarreico, antiinflamatorio) por vía oral o por vía tópica (Carretero, 2002; López-Galindo y Viseras, 2004; Carretero y pozo, 2009; Awad et al.2017). Sus propiedades reológicas conllevan a la elaboración de productos farmacéuticos semisólidos (Aguzzi et al. 2013) que son localmente aplicados para tratamientos terapéuticos en enfermedades de los huesos, músculos y piel. Los nuevos avances en nanotecnología han permitido incluso el uso y aplicación de nanopartículas y nanocompuestos de estas arcillas para la administración de fármacos (Aguzzi et al.2007). El conocimiento de la estructura, propiedades fisicoquímicas

y propiedades reológicas de las arcillas es fundamental para entender las interacciones entre la arcilla y el fármaco o las interacciones directas en el cuerpo humano y prever los efectos negativos de las mismas

El estudio geoquímico de estas arcillas aporta información sobre el comportamiento y movilidad de los elementos que componen los minerales de arcilla y fases mineralógicas asociadas, incluyendo los procesos de formación de estos materiales. Además, las características estructurales y composición química son fundamentales, ya que controlan las propiedades físicas y químicas que permiten su intervención en un amplio abanico de aplicaciones. La presencia de algunos metales traza se hace importante ya que para el empleo de estas arcillas en el área medicinal, deben cumplir ciertos requerimientos entre ellas, especificaciones químicas, físicas y toxicológicas (López-Galindo et al.2007; Viseras et al. 2007). Así, la relación directa entre la geoquímica y la salud humana ha sido ampliamente investigada (Bowman et al.2003; Centeno et al.2005; Gomes y Silva 2007). Los estudios geoquímicos enfocados en esta área están dirigidos a identificar la presencia de elementos como Pb, Cd y As en estas arcillas, y evaluar los potenciales efectos tóxicos sobre la salud humana, al ser utilizados como materias prima en la elaboración de un sin número de productos médicos, farmacológicos y cosméticos.

Al sur de Venezuela en el estado Bolívar, los depósitos de caolín son destinados principalmente a la industria de porcelana, cemento y cerámicas (Fuentes et al., 2015). De igual forma en el área de catálisis se han realizado estudios para el empleo de estas arcillas en la elaboración de materiales mesoporosos (Imbert, 2012). De acuerdo a esto, el desarrollo de nuevas tecnologías en conjunto con la comprensión del comportamiento geoquímico de las arcillas en el ambiente natural conlleva a la posibilidad de impulsar y aprovechar estos recursos para su aplicabilidad en el área de la salud.

Por lo anteriormente expuesto, los objetivos de investigación planteados en este trabajo son los siguientes:

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Realizar la caracterización geoquímica, mineralógica y fisicoquímica de caolines venezolanos y su posible uso en el área de la salud (industria farmacéutica, terapéutica y/o cosmética)

1.1.2. Objetivos específicos:

1. Determinar la composición química y mineralógica de los depósitos de caolín del Estado Bolívar.
2. Determinar las propiedades físicas y físico-químicas de los caolines del Estado Bolívar, tales como morfología, color y distribución de tamaño de grano.
3. Estudiar el comportamiento reológico (flujo y viscosidad) y térmico (TGA/DSC y cinética de enfriamiento) de los caolines del Estado Bolívar.
4. Evaluar las características físico-químicas determinadas del material estudiado, en relación a las condiciones requeridas para su utilización como materia prima en el área de la salud

2. REVISION BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Arcillas

Etimológicamente, el término arcilla proviene del griego “argilos”, cuya raíz “argos” significa blanco debido a su color. El Comité Conjunto de Nomenclatura (JNC) de la Asociación Internacional de Estudios de Arcillas (ALPEA) y la “Clay Mineral Society” (CMS) han definido arcilla como un material natural compuesto principalmente de minerales (en su mayoría filosilicatos) de pequeño tamaño de partícula ($<2\mu\text{m}$) el cual es generalmente plástico en presencia de una cantidad de agua apropiada y que endurece al secarse. De la misma manera definieron mineral de arcilla como aquellos filosilicatos que imparten plasticidad a la arcilla (Guggenheim and Martin 1995). Desde el punto de vista químico, los minerales de arcilla son esencialmente aluminosilicatos hidratados pertenecientes a la subclase de los filosilicatos, dentro de la clase de los silicatos, que pueden incluir sustituciones parciales o totales del aluminio por magnesio o hierro y que engloban como constituyentes en ciertos casos, elementos alcalinos y alcalinotérreos.

2.1.2 Constituyentes de las arcillas

Las arcillas, como fracción heterogénea, están constituidas por minerales y sustancias amorfas y/o materia orgánica (Tabla 1)

Tabla 1. Constituyentes de las arcillas

Arcilla	Minerales	Minerales de arcilla	Imparten la plasticidad a la arcilla y se endurecen al secarse. Ejemplo: caolinita, esmectita, illita etc.
		Minerales asociados	La plasticidad de la arcilla decrece con el aumento de la proporción de minerales asociados, disminuyendo su valor comercial. Ejemplos: óxidos/hidróxidos de hierro (hematita, gohetita, maghemita), hidróxidos de aluminio (gibbsita, bohemita), sulfatos (anhidrita, yeso, barita, alunita, jarosita) carbonatos (calcita, dolomita, siderita, rodocrosita) fosfatos (apatito) sulfuros (pirita, marcasita) y silicatos como zeolitas, cuarzo, feldespato y anfíboles.
	Sustancias amorfas (alofano, imogolita) y o materia orgánica		

2.1.3 Origen de las arcillas:

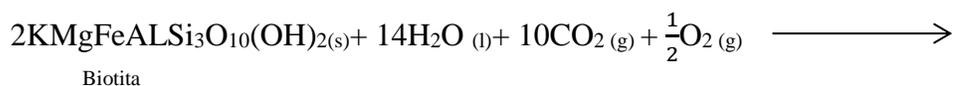
Muchos depósitos y yacimientos residuales son originados a través del proceso de meteorización el cual ha sido definido como el proceso de alteración físico, químico y biológico que puede afectar a un material rocoso preexistente cuando es expuesto en o cerca de la superficie terrestre (Christiansen y Hamblin 2014). Durante este proceso el material no está en equilibrio con la temperatura, la presión y la humedad, en la interfase atmósfera y litosfera, por lo tanto, surgen cambios en su estructura y/o en su composición en respuesta a las nuevas condiciones fisicoquímicas. En zonas frías y secas predominan los cambios físicos (expansión, abrasión y/o contracción) mientras que en zonas tropicales dominan las transformaciones químicas (hidratación, hidrólisis, oxidación, reducción y solución) junto con las biológicas.

La meteorización química es el conjunto de transformaciones químicas de los constituyentes minerales de una roca en respuesta a nuevas condiciones fisicoquímicas (Gómez y Turrero, 1994). Los principales agentes actuantes son el agua, el oxígeno, el CO₂ atmosférico y la actividad biológica. Durante este proceso se forman nuevos minerales mientras que las especies solubles se van incorporando a los sistemas hídricos. Estas reacciones involucran el origen y evolución de los minerales de arcilla además de otras fases asociadas. A continuación se muestra detalle de estos procesos:

- Hidrólisis: Reacción que se produce entre los iones del mineral y los iones del agua. Un ejemplo muy típico es la reacción del feldespato, en el cual el agua reemplaza los cationes metálicos del mineral y da lugar a la lixiviación de los cationes presentes, con la consiguiente formación de un mineral hidratado con deficiencia de catión metálico.

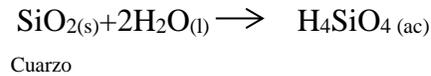


- Óxido-Reducción: Este tipo de reacciones ocurre cuando se ven involucrados elementos químicos que presentan más de un estado de oxidación. Un ejemplo clásico viene dado por el hierro el cual pasa de su forma reducida Fe⁺², presente en algunos minerales, a su forma oxidada Fe⁺³. Durante la formación de caolinita a partir de la hidrólisis de la biotita, este proceso puede verse reflejado:

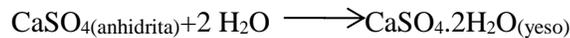




- Disolución: Este tipo de reacciones implica el paso de los componentes solubles de la roca a soluciones, pudiendo estas especies movilizarse y redistribuirse. La disolución del cuarzo es importante en estos estados avanzados de meteorización (Carroll, 1970):



- Hidratación: Adición de moléculas de agua a compuestos o minerales, es decir, la adsorción de grupos OH. Un ejemplo es reflejado en la siguiente ecuación:

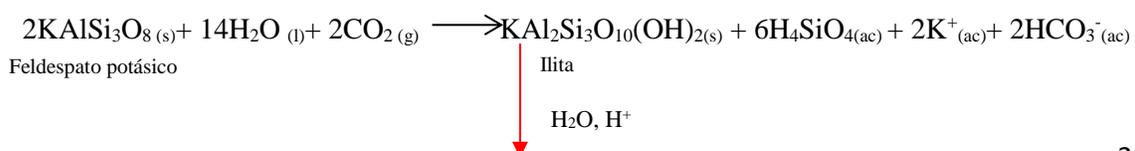


Las condiciones fisicoquímicas que prevalecen durante la meteorización determinan el tipo particular de mineral de arcilla y las combinaciones de minerales y compuestos no cristalinos resultantes. Los factores que influyen en este proceso incluyen el clima, el pH, Eh, material parental, la relación agua/roca, pluviosidad, permeabilidad, topografía, fenómenos de fijación, actividad biológica y el tiempo.

El grado de meteorización de una roca puede ser incipiente, intermedio, avanzado y extremo por lo que la formación de depósitos con minerales arcillas está vinculada a la intensidad de las condiciones de meteorización. Este puede ser estimado a través de los índices de meteorización los cuales están basados en el comportamiento de las especies móviles e inmóviles. A saber:

- CIW: Índice de meteorización química $((\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})) * 100$
- CIA: Índice de alteración química $((100) \times [(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})])$

Un ejemplo del grado de meteorización es expresado en la hidrólisis del feldespato, si la alteración es muy intensa, el proceso puede avanzar y disolver toda la sílice en la matriz, la caolinita puede desilicarse para dar uno de los minerales del grupo de la bauxita, la gibssita.



Formados sobre la roca A medida que la erosión y industria a partir de original la cual presenta temperatura aumenta acumulación de la extracción del diferentes grados de la paragénesis mineral sedimentos en contenido de caolín. saprolización con o sin cambia (Henley and un ambiente persistencia de las Ellis, 1983). continental o texturas propias. costero.

2.1.5 Características estructurales y químicas de los minerales del grupo de la caolinita

a) Estructura cristalina:

En general los minerales de arcilla poseen una estructura en capas apiladas de forma que su dureza y densidad son bajas un función al tipo de apilamiento (Baronmet, 1998). Están constituidos esencialmente por dos tipos de capas (tetraédricas y octaédricas) dispuestas regularmente una de la otra a lo largo del eje C:

- Estratos tetraédricos: constituidos por el conjunto de tetraedros (SiO_4^{-4}) en disposición hexagonal, formando anillos con tres de sus cuatro vértices (de oxígeno) compartidos y el cuarto enlace Si-O en dirección perpendicular al plano, dando lugar a agrupaciones $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{-4}$. La repetición indefinida de esta estructura hexagonal da lugar a la unidad $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$. La fórmula mineral del estrato tetraédrico se completa con grupos OH^- localizados en el centro de los anillos hexagonales en el mismo plano de los O no compartidos.
- Estratos octaédricos: formados por la coordinación de cationes metálicos (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) con los O apicales y los grupos OH^- e incluso F^- , del estrato tetraédrico (de forma equidistante).

Así, la unidad estructural básica estará constituida por 4 tetraedros y 3 octaedros. Con cationes divalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+}) el estrato octaédrico asume la estructura de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mientras que con cationes trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+}) la estructura de la gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$. En el primer caso el catión ocupa todas las posiciones octaédricas disponibles (3/3) (estratos octaédricos trioctaédricos), mientras que en el segundo las posiciones ocupadas son sólo 2 de 3 (estratos dioctaédricos). Este último es el caso de la caolinita en donde los iones Al toman posiciones dioctaédricas (tabla 2). Besoain (1985) describió las características estructurales y químicas de la caolinita (figura1), constituida por una hoja tetraédrica y una

hoja octaédrica (capa 1:1 o capa TO). La carga de la caolinita es cero, por lo tanto es eléctricamente neutra. Las sustituciones isomórficas en la estructura son limitadas y pueden incrementar la carga de forma mínima lo que da cuenta de su baja capacidad de intercambio catiónico (Tabla 2)

Tabla 2. Clasificación de los minerales de arcilla

TIPO	Material interlaminar	DIOCTAEDRICAS		TRIOCTAEDRICAS		CARGA (X)
		GRUPO	MINERAL	GRUPO	MINERAL	
T:O 1:1	Ninguno o Agua	Caolín	Caolinita	Serpentina	Antigorita	X=0
			Nacrita		Crisotilo	
Dickita			Lizardita			
Halloisita			Bertierina			
	Ninguno	Pirofilita	Pirofilita	Talco	Talco Kerolita	X=0
T:O:T 2:1	Cationes Hidratables intercambiables	Esmectitas	Montmorillonita Beidellita Nontronita	Esmectitas	Sapiolita Hectorita	X=0.2-0.6
			Vermiculitas			
	Cationes no hidratados	Micas	Moscovita Paragonita	Micas	Biotita Lepidolita	X=0.5-1
		Micas frágiles I	Margarita	Micas frágiles II	Clintonita	
	Hidroxilos	Cloritas	Donbassita	Cloritas	Clinocloro	Varía
	Ninguno	Sepiolitas y Palygorskita				Varía

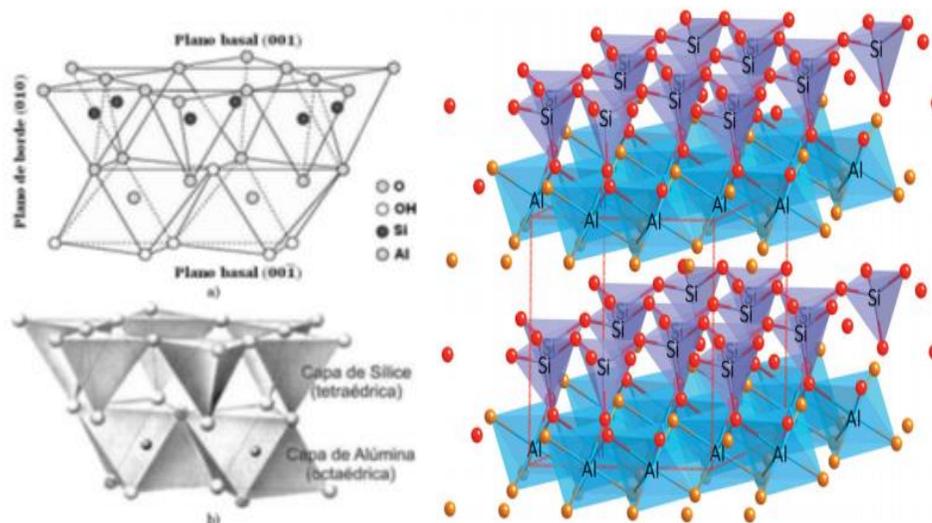


Figura 1. Diagrama estructural de la caolinita. Tomado de Besoain (1985) y Doganet al (2012).

Los minerales de arcilla son en cierta medida "estructuras en constante evolución". Las restricciones impuestas por el medio circundante pueden alterar los minerales de arcilla liberando sus constituyentes. Este es el caso de la hidrólisis que actúa preferentemente a partir de los bordes de la capa: las moléculas de agua disocian las superficies de los minerales introduciendo H^+ y OH^- ; el ión H^+ es muy móvil y penetra la estructura del cristal, creando una carga desbalanceada. Así, la asociación de agua o hidroxilos con Al y Si en los bordes rotos constituyen la primera etapa de la hidrólisis.

El orden o desorden de la estructura de la caolinita, es decir la cristalinidad, se puede calcular en base a los índices propuestos por diversos autores utilizando diferentes técnicas de medición (DRX, FTIR y DTA) y procedimientos para obtención (Figura 10). Estos índices proveen una aproximación a la estructura real y pueden ser influenciados por la presencia de impurezas en las arcillas (Aparicio y Galán, 1999). El índice de Hinckley (HI Hinckley, 1963) es un índice del grado de orden de la caolinita clasificándola como pobremente ordenada ($HI < 0.6$) y bien ordenada ($HI > 0.7$, Kogel et al., 2006). La cristalinidad está relacionada directamente con el tamaño y la deformación de la red (Awad et al. 2017)

b) Composición Química:

La fórmula estructural teórica de los minerales del grupo de la caolinita es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y su composición “ideal” esta reflejadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química de la caolinita

Al	20.90%	Al_2O_3	39.50%
Si	21.76%	SiO_2	46.54%
H	1.56%	H_2O	13.96%
O	55.78%		

Sin embargo, pueden existir en la estructura de la caolinita elementos como Ti^{4+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , y Na^+ debido a sustituciones isomórficas (Blean and Hoffman 1988). Estas sustituciones son limitadas y ocurren cuando estos elementos sustituyen al Al^{3+} en las capas octaédricas o Al^{3+} al Si^{4+} de las capas tetraédricas. Para consolidar la fórmula química de los minerales de arcilla, es necesario un análisis mineralógico preciso en el marco de la aplicación de estos minerales en el área de la salud ya que se debe afirmar con certeza si, estos elementos pertenecen realmente a la estructura del mineral de arcilla o provienen de minerales asociados. Estos minerales asociados pueden ser removidos fácilmente para mejorar la calidad de la arcilla.

En general en los depósitos de caolín un incremento de SiO_2 está asociado esencialmente al contenido de cuarzo, por su parte K_2O y SiO_2 se incrementan proporcionalmente con el contenido de micas; En el caso del MgO , CaO y SiO_2 estos elementos están típicamente elevándose acorde al contenido de esmecita; TiO_2 es normalmente identificado como anatasa o rutilo, Na_2O y/o K_2O está relacionado al feldespato mientras que el contenido de Fe_2O_3 está relacionado a minerales hidróxidos/óxidos de hierro y raramente a sustituciones isomórficas en la caolinita (Kogel et al. 2006; Bleam, 2017). En ocasiones contenidos notables de CaO y /o MgO están relacionados a carbonatos (calcita, dolomita) y Cl^- o SO_3^- a halita respectivamente. Las trazas de Cr, Zr y Nb en depósitos de caolin pueden estar asociadas a sustituciones por Ti en la anatasa.

2.1.6. Propiedades del caolín

Las propiedades de los minerales de arcilla son esenciales para comprender su papel y comportamiento, tanto en la naturaleza como en sus aplicaciones. En la tabla 4 se exponen las propiedades más importantes del caolín

Tabla.4 Resumen de propiedades de los caolines

Morfología	Caolinita: placas pseudo hexagonales. Halloysita: tubular
Tamaño de Partícula	Fino (generalmente <2µm); fácil aglomeramiento
Propiedades reológicas	Buenas en suspensiones con concentraciones altas de sólido
Carga	0-5
Color	Mayoritariamente blanco
Carga superficial	Baja
Hidrofílico	Si
Plasticidad	Si
TGA	Salto brusco alrededor de 530-590°C
DSC	Reacciones endotérmicas: 540°C y 660°C Reacciones exotérmicas: 995 y 1060°C

2.1.6.1 Propiedades físicas y químicas:

- a) Forma y tamaño de las partículas: La forma de los cristales de los minerales del grupo del caolín varían de cristales euédricos a subédricos en la caolinita (Pruett and Murray, 1993; Beaufort et al., 1998), bloques pseudo hexagonales o trapecoidales en la dickita (Beaufort et al., 1998), y formas esféricas y tubulares en la halloysita (Pruett and Murray, 1993). Estos minerales tienden a formar agregados en “forma de libros”. La granulometría determina la superficie reactiva de una arcilla, influyendo en la retención de agua, propiedades reológicas y en la capacidad de intercambio catiónico (Quintela et al. 2012).
- b) Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC): es la capacidad de intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. Comparada con otras arcillas, la caolinita tiene muy baja capacidad de intercambio catiónico (Tabla 5), solo una pequeña carga negativa sobre las partículas

de caolinita resulta en un intercambio catiónico de 3 a 5 meq/100 g. Esta carga ha sido atribuida a pequeñas cantidades de sustituciones isomórficas, reemplazamientos de hidrógenos-hidroxilos expuestos, ruptura de enlaces alrededor de los bordes de partícula (Mac Eggleton, 1999).

Tabla 5. Capacidad de Intercambio Catiónico de minerales de arcilla (meq/100g)

Caolinita	0-5
Halloysita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200
Sepiolita-paligorskita	20-35

- c) Propiedades Reológicas: La viscosidad aparente es la relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte o cizalla. Si la deformación entre el esfuerzo deformante y la velocidad de cizalla es constante el cuerpo se denomina newtoniano. Las suspensiones de arcillas no se comportan siguiendo este patrón, en cambio, se desvían de la linealidad. Su comportamiento suele ser dilatante y con mucha mayor frecuencia pseudoplástico, presentando umbral de deformación (Yield-point) y propiedades tixotrópicas, junto con una elevada viscosidad aparente (Güven 1992; Mewis and Macosko 1994).
- d) Plasticidad: Las arcillas son eminentemente plásticas, esto debido a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.
- e) Superficie específica: se define como el área de la superficie externa más el área interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m²/g. Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales. La cristalinidad está relacionada con esta propiedad (Tabla 6)

Tabla 6. Superficie Específica de diferentes minerales de arcillas

Caolinita de elevada cristalinidad	hasta 15 m ² /g
Caolinita de baja cristalinidad	hasta 50 m ² /g
Halloysita	hasta 60 m ² /g
Illita	hasta 50 m ² /g
Montmorillonita	80-300 m ² /g
Sepiolita	100-240 m ² /g
Paligorskita	100-200 m ² /g

f) Color: esta propiedad está influenciado por el tamaño de partícula, la forma y sus características químicas y mineralógicas (Scott, 1990a). El estado de oxidación de cationes estructurales es un factor crucial del color original (Tabla N.7). El color blanco suele ser asociado a alta pureza, cercano al modelo ideal de estructura cristalina sin defectos, por lo cual es usado frecuentemente en el campo de la salud y cuidados de la piel.

Tabla 7. Color de las arcillas y su asociación con su estado de carga iónica

Color de la arcilla	Iones estructurales
Blanco	Al ³⁺ , Mg ²⁺
Azul	Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺
Amarillo	Fe ³⁺
Rosa	Li ⁺ , Mn ⁴⁺ , Cu ²⁺
Rojo	Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Ti ⁴⁺
Verde	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺
Violeta	Mn ²⁺ , Cr ²⁺

Propiedades térmicas

a) Calorimetría: Según la ley de enfriamiento de Newton, el calor transferido por unidad de tiempo hacia un cuerpo por conducción es aproximadamente proporcional a la diferencia de temperaturas entre el cuerpo y el medio externo, siempre y cuando este último mantenga su temperatura constante durante el proceso de enfriamiento. Esto queda recogido en la siguiente ecuación:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha S(T - T_A)$$

Donde α es el coeficiente de intercambio de calor, S el área superficial del cuerpo expuesta y T_A la temperatura ambiente. Si hay una diferencia de temperaturas, se experimentara una pérdida de calor, que será proporcional a la diferencia de temperaturas, expresándose esto en la siguiente ecuación:

$$dQ = -mC_p dT$$

donde m es la masa del cuerpo y C_p su calor específico. El signo negativo indica pérdida calorífica. Combinando ambas ecuaciones de forma simplificada resultaría la siguiente ecuación.

$$dQ \frac{dT}{dt} = -k(T - T_A)$$

en la que k es una constante de proporcionalidad, definida como parámetro de enfriamiento. Resolviendo esta ecuación diferencial para un material que enfría desde una temperatura T_0 hasta T , queda que:

$$(T - T_A) = (T_0 - T_A)e^{-kt}$$

A partir de esto, se pueden estudiar las propiedades térmicas de mezclas de arcilla y agua. El calor específico y la conductividad térmica permiten predecir la cinética de enfriamiento de suspensiones de arcilla.

b) La combinación del análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es usado para evaluar transiciones de fases relacionadas a reacciones térmicas que experimenta una sustancia en calentamiento

- En el análisis termogravimétrico (TGA) se miden los cambios de peso del material (debido a la pérdida de agua en sus diferentes formas o ganancia de oxígeno) en función de la temperatura. Los minerales tienen diferentes temperaturas de deshidratación o deshidroxilación. En la caolinita la deshidratación ocurre alrededor de 530-590°C.
- En el análisis termodiferencias (DSC) se evalúan los cambios de energía asociados a reacciones endotérmicas (se absorbe calor durante la reacción) en donde las manifestaciones en las arcillas se deben a la evaporación del agua por deshidratación o la deshidroxilación de los grupos OH estructurales y reacciones exotérmicas (se cede calor en la reacción) que ocurren cuando se produce oxidación de sulfuros, combustión de compuestos orgánicos, desarrollo de nuevas fases cristalinas, nucleación y recristalizaciones. En el caso particular de la caolinita el punto de deshidroxilación aparece a 540°C y 660°C y para la reacción

exotérmica a alta temperatura, los máximos se encuentran alrededor de 995 y 1060°C

2.1.7. Aplicaciones industriales del caolín

El caolín ha sido utilizado ampliamente para numerosas aplicaciones:

- En la industria del papel hace que la superficie de la hoja sea más blanca y suave; también añade receptividad a la tinta y opacidad a la hoja de papel. Las propiedades de mayor importancia de esta arcilla para la industria del papel son el brillo, la viscosidad, el tamaño de partícula y su morfología (Venegas, 2007).
- En la industria de la pintura, como componente que modifica brillo, sus características de flujo, el manejo y las propiedades de la película (Murray y Kogel 2005).
- En la industria de los cerámicos incluyen vajillas, sanitarios, azulejo, porcelana eléctrica, cerámica y refractarios. Dependiendo de la composición de la arcilla y las propiedades como distribución de tamaño de partícula, plasticidad, resistencia en seco, resistencia a la cocción, color, refractariedad, fácil vaciado o colada en los sanitarios, baja o cero absorción de agua y control en el encogimiento o contracción, serán aplicadas de una forma u otra (Murray y Kogel 2005)
- El caolín es utilizado como relleno de plásticos ya que ayuda a producir un acabado superficial liso, reduce el agrietamiento y la contracción durante el curado, mejora la estabilidad térmica, mejora la resistencia al ataque químico y al desgaste y ayuda al control de las propiedades de flujo. Generalmente, entre más fino sea el tamaño de partícula del caolín, será mejor el refuerzo de las propiedades físicas de todos los polímeros (Murray y Kogel 2005).
- En tintas, se utiliza como principal pigmento inorgánico, para mejorar la retención de la tinta y para extender tanto el color como el pigmento blanco. Es importante el tamaño de partícula muy fino y la morfología. (Murray y Kogel, 2005).

2.1.8 Aplicaciones del caolín en el área de la salud

El hombre ha utilizado desde tiempos prehistóricos los recursos naturales para el bienestar de la salud, principalmente las plantas, pero también los materiales inorgánicos como las arcillas, debido a su abundancia, accesibilidad y propiedades especiales (Carretero, 2002; Carretero et al., 2006; Gomes y Silva, 2005; López-Galindo et al., 2006; Gomes y Silva 2006). Las civilizaciones antiguas han usado las arcillas para curar heridas, aliviar irritaciones cutáneas o tratar trastornos gastrointestinales (Carretero,2002). Actualmente, las aplicaciones de arcilla son bastante numerosas en el campo de la salud (farmacia, cosmética, peloterapia, entre otras aplicaciones clínicas) pero a nivel mundial representan una cantidad muy modesta comparada con la estimada para todas las aplicaciones industriales de arcilla.

López-Galindo y Viseras, (2004) destacan el potencial envuelto en las propiedades de la caolinita para aplicaciones tópicas o externas (peloterapia y dermocosméticos) y orales o internas (incorporación en la formulación de medicamentos o productos farmacéuticos como principio activo o excipiente). Su uso depende en gran medida de su origen, dado que ejerce un efecto importante en la textura y tamaño de partícula y, por tanto, en las propiedades de flujo (Murray, 2000).

- Como excipientes: son sustancias naturales o sintéticas que funcionan como ingredientes aditivos inertes utilizados como coadyuvantes indispensables en la industria farmacéutica. El grado de caolín farmacéutico es importante para el uso como excipiente en formas sólidas y semisólidas, que incluyen tabletas, cápsulas, pellets, gránulos, polvos, pastas, cataplasmas, ungüentos, cremas, lociones y suspensiones. La Farmacopea Británica dividió los grados farmacéuticos en caolines ligeros, ligeros naturales y pesados. Con el fin de garantizar la idoneidad de los minerales del caolín como productos de grado farmacéuticos deben cumplir algunos requisitos especificados en las farmacopeas (europeas, británicas, estadounidenses y japonesas) con respecto a su mineralogía, color, impurezas orgánicas, pérdida en ignición, composición química (particularmente cloruros, sulfatos, hierro, calcio y metales pesados), viscosidad y tamaño de grano (Rowe et al.2009). Las tablas 8, 9, 10 y 11 señalan las especificaciones que han sido establecidas hasta ahora para arcillas naturales en este sector. El rendimiento del excipiente se ve afectado por las

impurezas, que pueden tener impacto sobre las funciones y comportamientos adecuados (Narang y Boddu, 2015). Cerezo (2003) utilizó caolinita como excipiente para prolongar la tasa de disolución de amilobarbitona y timolol. El uso del caolín como excipiente incluye también su función de diluyente, aglutinante, disgregante, granulado, recubrimiento de película de partículas, emulsificación y agentes de suspensión (Lopez-Galindo y Viseras, 2004, b; Viseras et al., 2007; Dogan et al., 2012)

- Como principio activo: puede ser administrado tópicamente como agente hemostático, protector dermatológico, agente antiinflamatorio y en peloterapia (Awad et al. 2017) por vía oral como antidiarreico a causa de su capacidad para adsorber y retener agua, bacterias y algunas toxinas (Pietrusko 1979), neutralizante a la acidez (en combinación con hidróxido de aluminio y bicarbonato sódico) y protector gastrointestinal a causa de su capacidad adsorbente y su actividad antiendotoxémica que reduce la alteración de la mucosa hasta niveles de individuos sanos (Reichardt et al 2009).
- Peloterapia: Los lodos termales medicinales (peloides) son productos semisólidos hidrotérmicos formulados mediante la mezcla de arcillas con agua mineral y sometido al proceso de "maduración" (Veniale et al., 2004) para ser administrado tópicamente por medio de máscaras faciales o baños corporales para la curación de músculos, huesos y enfermedades reumáticas (artrosis, artritis y fibromialgia) y enfermedades de la piel (acné, psoriasis y seborrea), además de la prevención y el cuidado. La caolinita es frecuentemente usada para estos fines (Veniale et al., 2004; Rebelo et al., 2011; Gomes, 2013; Sánchez-Espejo et al., 2014). La calidad del peloides y la actividad de curación están influenciadas por el calor específico, la capacidad de calor, conductividad térmica, cinética de enfriamiento (baja velocidad de enfriamiento) (ver tabla 12), composiciones químicas de sólidos y fases fluidas, distribución del tamaño de partícula, viscosidad, plasticidad, abrasividad, relación sólido / líquido y capacidad de intercambio de iones (Quintela et al., 2012; Gomes et al., 2015).

Tabla 8. Aplicaciones médicas de la caolinita en base a sus propiedades

Aplicación Medicina:	Criterios más importantes:	Referencias:
<p><u>EXCIPIENTES FARMACÉUTICOS:</u></p> <p>(Portador de medicamentos, Emulsificantes, Películas de recubrimiento aditivas)</p>	<p>Pureza Química Dureza Tamaño de grano y Aglomeramientos Cinética de degradación Disolución o liberación Biodisponibilidad Viscosidad (Reología)</p>	<p>López-Galindo y Viseras, 2004, b; Viseras et al., 2007; Dogan et al., 2012; Awad et al.2017</p>
<p><u>COMO PRINCIPIO ACTIVO:</u></p> <p>(Polvos Faciales, Protectores dermatológicos, Protectores gastrointestinales, Agente antiviral, Agente antibacterial Anti-inflamatorio y Analgésico)</p>	<p>Color Tamaño de grano Test Microbiológicos Viscosidad Cristalinidad Carga neutra Composición química</p>	<p>Pietrusko 1979 Carretero et al.2006 Pieszka et al.2016 Awad et al.2017</p>
<p><u>PELOTERAPIA</u></p> <p>(Fangos terapéuticos)</p>	<p>Cristalinidad Propiedades térmicas Propiedades reológicas Composición química</p>	<p>Quintela et al., 2012; Gomes et al.,2007 Veniale et al., 2004; Sánchez-Espejo et al., 2014</p>

Toxicidad:

La mineralogía y composición química de un mineral de arcilla usado en la industria farmacéutica y cosmética puede variar según el contexto del origen y formación de la misma. Sin embargo, existen ciertos requerimientos en su composición química (ver tabla 9 y 10). Es importante verificar las fases mineralógicas que acompañan a la caolinita ya que un alto contenido de alguno de ellos puede provocar efectos dañinos en la salud humana. Por ejemplo, debido a su abundancia en la corteza terrestre la sílice cristalina (especialmente el cuarzo) recibe una importante atención en la industria farmacéutica y cosmética ya que generalmente está presente en todos los depósitos y ocurrencias de caolín en la naturaleza. La Agencia Internacional para la investigación del Cáncer lo han clasificado como producto con suficiente evidencia de carcinogenicidad en animales de laboratorio y evidencia limitada en humanos (Grupo 1, IARC 1997a).

Tabla 9. Consideraciones mineralógicas en arcillas aplicadas al área salud

Contenido de arcilla	>75% grado caolín y >90% alta pureza, según reportes en caolines aplicados al área salud (Awad et al.2017). <70% w/w para la calidad de un lodo terapéutico (peloterapia) (Sánchez-Espejo et al.2014).
Caolinita	Rangos específicos en su composición. Ver tabla 11
Carbonatos	Impureza interte. Una cantidad muy alta puede ser inadecuada en peloterapia (López-Galindo et al., 2007)
Cuarzo	Requiere cuidado especial. <6% recomendado en aplicaciones farmacéuticas según (Grupo 1,IARC)
Sulfatos	≤0.1% (Ep 7.0.2011)
Óxidos	Dogan et al.2012 reporta caolines con grado farmacéutico de 6 compañías diferentes con menos de <3% Anatasa y <3% Gibbsita.

Tabla 10. Consideraciones químicas de la caolinita aplicada en áreas de la salud (Lopez-Galindo 2007)

Caolinita	Rango
SiO ₂	44.6-46.4%
Al ₂ O ₃	38.1-39.5%
MgO	0.1-0.2
Fe ₂ O ₃	0.1-0.2
CaO	0.1-0.2
Na ₂ O	0-0.1
K ₂ O	0-0.2
TiO ₂	0-1.4
H ₂ O	13.8-13.9

Muchos elementos trazas pueden ejercer efectos adversos a la salud pero hay límites aceptables propuestos para arcillas por la Farmacopeia USA y EUROPEA (USP 36-NF 31,2013; Ep 7.0.2011) incluidos dentro de la guía de impurezas. Estos elementos que deben ser evaluados se clasifican en Clase 1,2 y 3:

- Clase 1: As, Cd, Hg y Pb. Comúnmente presentes en los productos farmacéuticos debido a su alta abundancia natural en el medio ambiente. La normativa actual para el caolín (Farmacopea Europea) que se utiliza como excipiente sólo incluye el límite de Pb para uso tópico (50 ppm) u oral (25 ppm) (EP 8.0, 2011).

- Clase 2: 2A (Co, Ni y V, alta probabilidad de ocurrencia) y 2B (Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru y Se) también requieren control.
- Clase 3: (Ba, Cr, Cu, Li, Mo, Sb y Sn) muestran toxicidades orales bajas y sólo requieren consideración en la evaluación del riesgo para la inhalación y las vías parenterales.

La ingesta de estos elementos puede ser por vía tópica o externa, oral o interna y por inhalación. La tabla 11 muestra los límites requeridos de los elementos trazas reportados en arcillas. Las impurezas de la farmacopea solo se refieren al contenido de arsénico y plomo. En lo que respecta a otros elementos importantes que preocupan en la salud (Cd, Hg y Sb) se compararon con los límites propuestos en la Guía de NHP (Canadian Natural Health Products Guid) (Laeque, et al., 2006) para productos tópicos. Finalmente la presencia de otros elementos con baja toxicidad relativa se comparan con los límites incluidos en la guía Q3D (publicada en ICH, 2013) que define límite para las impurezas elementales para productos administrados por vía oral, parenteral e inhalatoria.

Tabla 11 Especificaciones químicas de elementos trazas para muestras de arcillas aplicadas en áreas de la salud(ppm)

		Aplicaciones Tópicas	Aplicaciones Orales	Referencia
Clase 1	As	≤3	-	NHP
	Cd	3	-	NHP
	Hg	1	-	NPP
	Pb	≤50	≤25	Ep 7.0.2011
Clase 2 A	Ni	-	60	Q3DG
	Co	-	5	Q3DG
Clase 2B	Ag	-	17	Q3DG
	Au	-	13	Q3DG
	Se	-	17	Q3DG
	Ba	-	1300	Q3DG
	Cr	-	1100	Q3DG
	Cu	-	130	Q3DG
	Mo	-	18	Q3DG
	Sb	-	5	Q3DG
Otros	Cl	-	≤250	Ep 7.0.2011

A veces existe cierta ambigüedad sobre los efectos benéficos o nocivos de las arcillas. Así, ciertos tipos de arcilla tienen textura que pueden parecer peligrosas. Así como el estado físico, los enlaces químicos específicos de la superficie de la arcilla pueden generar fuertes afinidades con membranas de organismos, siendo capaces de alterar el equilibrio local. Es así como el conocimiento adecuado de la formación, características y propiedades de las arcillas permitirá tomar decisiones en este campo (ver tabla 12)

Tabla 12 Consideraciones en las características físicas y químicas reportadas en los requerimientos de arcillas aplicadas en el área de la salud:

Color	Blanco o cercano al blanco (>75%). Parámetros de color recomendados $L^* > 75$, $b^* < 6$ y $a^* < 4$. (Awad et al., 2017). Comparaciones con caolines de grado farmacéutico $L > 80\%$ (Dogan et al., 2012) Usado como pigmento en la industria cosmética entre $L:60-85$; $a:-15:25$; $b:-22-45$ (Hochstein, 2016)
Tamaño	Libre de partículas arenosas. Especificaciones particulares según el tratamiento: por ejemplo, $< 63\mu\text{m}$ en lodos terapéuticos según Espejo-Sánchez et al. 2014.
Morfología	En caolines de grado farmacéutico de 6 compañías diferentes se distinguen placas pseudohexagonales de 300 nm de diámetro aproximado, y 50 nm o menos en espesor.
Propiedades térmicas	Buenas cinética de enfriamiento y alta capacidad calorífica: La temperatura requerida al iniciar la dosis de un tratamiento a partir de peloterapia es entre 45°C y 50°C , con tiempo de retención de calor en el rango de 20-30 min durante todo el enfriamiento para alcanzar 32°C (temperatura en donde la piel alcanza el equilibrio debido al intercambio de calor entre la piel y la muestra). (Quintela et al., 2012; Fernández-González et al., 2013; Gomes et al., 2015; Sánchez-Espejo et al., 2014)
Abrasividad	En aplicaciones tópicas $< 200\text{g}/\text{m}^3$ a 43500rpm (Rebelo et al 2011)
Reología	Alta viscosidad y visible comportamiento tixotrópico (Sanchez-Espejo et al. 2014)

2.2. ZONA DE ESTUDIO

2.2.1 Ubicación

El área de estudio está situada al sur de Venezuela, en el Estado Bolívar (figura 2). En general la región está caracterizada por un clima tropical y precipitaciones anuales de 2500mm.

2.2.2 Marco Geológico

Los yacimientos y prospectos de caolinita recolectados en el estado Bolívar, están enmarcados dentro del Escudo de Guayana, de edad Precámbrica. Este se localiza al sur del río Orinoco y ocupa aproximadamente el 50% de la superficie de Venezuela. En base a caracteres petrológicos y tectónicos, el escudo ha sido dividido en Venezuela en cuatro provincias petrotectónicas conocidos como Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima (Figura 2). Estas provincias se diferencian en sus direcciones de deformación tectónica, asociaciones litológicas, metalogénicas y edades (González de Juana et al., 1980).

La provincia de Imataca pertenece al denominado cinturón granulítico y constituye rocas con edades mayores a 2.800 m.a que fueron sometidas a intenso metamorfismo y deformación. Por su parte la Provincia la Pastora constituye un cinturón de rocas verdes (metamorfismo de grado bajo) de origen volcano-sedimentario el cual alcanza localmente la fase anfibolita y también constituye intrusiones graníticas denominadas Complejo Supano con edades superiores a 2.300 m.a. La Provincia de Cuchivero comprende grandes extensiones de granito orogénico y postorogénico y ocupa el extremo oeste del Escudo. Se caracteriza por la presencia de rocas volcánicas ácidas, grandes masas graníticas, que siguen un patrón estructural norte-noroeste. Contempla el Granito Rapakivi de El Parguaza de 1500 m.a. Finalmente la Provincia de Roraima está constituida principalmente por estratos de arenisca dispuestos casi horizontalmente con edades comprendidas entre 900 y 1800 m.a (González de Juana et al., 1980). Posterior a su sedimentación se generaron extensas intrusiones de cuerpos verticales (diques) y horizontales (sills) de diabasa que definen la provincia magmática de Roraima.

A lo largo de todo el Escudo de Guayana es posible encontrar intrusiones de diques de diabasa o basaltos del Jurásico asociados a la apertura del atlántico.

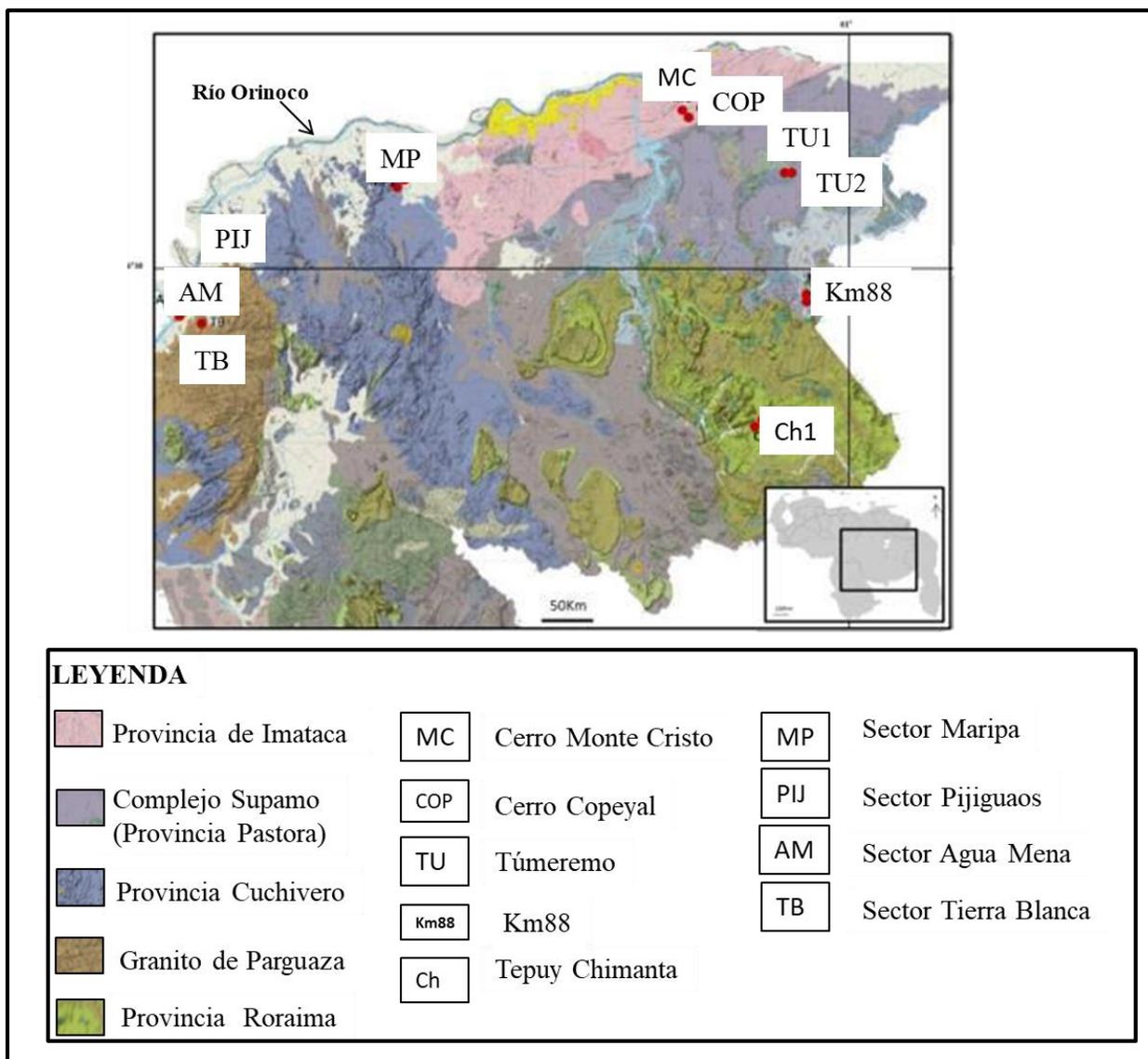


Figura 2. Geología y ubicación de los depósitos de caolín estudiados. Tomado y modificado de (Hackley, et al.2006)

3. METODOLOGÍA

3.1 Recolección de muestras

Se realizó un inventario de 14 muestras de diferentes ocurrencias y depósitos principales del estado Bolívar (ver tabla 13). La ubicación de las muestras de caolines es mostrada en la figura 5 y fueron suministradas por diferentes entidades de investigaciones y empresas de exploración:

- La muestra 88A del Km88 y la muestra TB fueron proporcionadas por INTEVEP. La muestra TB fue recolectada realizando una perforación superficial en uno de los márgenes del Rio Parguaza. Por su parte la muestra 88A fue extraída de forma aleatoria del yacimiento de Caolín del Km88 del estado Bolívar.
- Las muestras 88B y Cerro Copeyal (COP) fueron suministradas por el Instituto Universitarios Tecnológico (IUT). La muestra 88B fue tomada de otro punto del yacimiento de Caolín del Km88 del estado Bolívar. Por su parte la muestra COP fue tomada de forma aleatoria del Yacimiento de Caolín del Cerro Copeyal, al Norte del Estado Bolívar
- Las muestras CH1 y CH2 fueron suministradas por el Dr. Saul Flores del Instituto Venezolano de Investigaciones científicas (IVIC); las mismas fueron tomadas a partir de sedimentos superficiales en el río del Macizo Chimantá, al sur del estado Bolívar
- Las muestras AM1 y AM2 fueron recolectadas por la empresa mixta minera ecosocialista Parguaza. A partir de una recolección de maquina a cielo abierto en un área cercana al río Agua Mena se visualizó el horizonte de caolin perteneciente a la muestra AM1. Por su parte la muestra AM2 fue recolectada en una perforación superficial en el borde del río Agua Mena, en el Municipio Cedeño al Noroeste del Estado Bolivar
- Las muestras MP1, MP2, MC, PIJ, TU1 y TU2 fueron suministradas por el Instituto de Ciencias de la Tierra ICT de la UCV.

Tabla 13. Datos de las muestras

Muestra	Descripción de Localidad	
MC	Estado Bolívar (Noreste)	Cerro Monte Cristo
COP	Estado Bolívar (Noreste)	Cerro Copeyal
TU1	Estado Bolívar (Noreste)	Tumeremo (zona 1)
TU2	Estado Bolívar (Noreste)	Tumeremo (zona 2)
88 ^a	Estado Bolívar (Noreste)	Km 88 (zona 1)
88B	Estado Bolívar (Noreste)	Km 88 (zona 2)
Ch1	Estado Bolívar (Sur)	Macizo Chimanta (zona 1)
Ch2	Estado Bolívar (Sur)	Macizo Chimanta (zona 2)
TB	Estado Bolívar (Noroeste)	Tierra Blanca
AM1	Estado Bolívar (Noroeste)	Aguamena-Cedeño
AM2	Estado Bolívar (Noroeste)	Aguamena-Cedeño (Rio)
PIJ	Estado Bolívar (Noroeste)	Los Pijiguaos
MP1	Estado Bolívar (Noroeste)	Maripa (zona 1)
MP2	Estado Bolívar (Noroeste)	Maripa (zona 2)

3.2 Procedimiento experimental:

Fueron utilizados 250 gramos de cada muestra. El tratamiento físico se inició homogenizando cada una de las muestras y posteriormente fueron cuarteadas hasta tener una buena selección. Las muestras fueron secadas a 40°C en una estufa, disgregada y tamizadas por debajo de 125 µm usando un tamiz de nylon. Posteriormente fueron sujetas a diferentes análisis de laboratorio, tal y como se muestra en el siguiente diagrama:

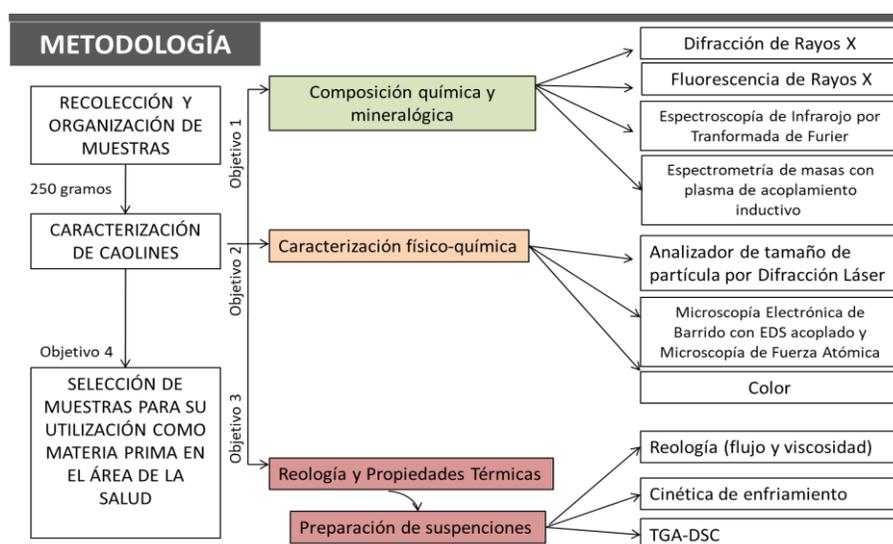


Figura 3. Diagrama de metodología experimental

3.2.1 Difracción de Rayos X

Las medidas de DRX fueron tomadas a partir de un difractómetro PANalytical X'Pert usando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con voltaje de 45 kV, corriente de 40mA, equipado con un detector lineal X'Celerator y usando un incremento de paso de $0.008^\circ 2\theta$ a 10segundos por paso. Los minerales fueron identificados por sus picos característicos y se realizó una semicuantificación de fases usando el software XPOWDER® según la metodología de Martín Ramos, 2004. Posteriormente el análisis cuantitativo final fue obtenido usando una combinación de DRX y la data de química analítica (Torres-Ruiz et al. 1994; López-Galindo et al.1996).

El índice de Hinckley (Hinckley, 1963) fue medido a partir de los patrones de los difractogramas de cada muestra, usando las reflexiones (020), (010) y (111) en el rango desde 19° a $24^\circ 2\theta$. La intensidad máxima de las reflexiones fueron determinadas usando el software XPOWDER®.

3.2.2 Fluorescencia de Rayos X

Los óxidos mayoritarios fueron analizados por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X usando un Bruker S4 Pioneer equipado con un tubo de rayos X de anodo de Rodio (60 kV, 150 mA) y controlado por el Software SpectraPlus. Fueron utilizados tres cristales (OVO-55, LiF 200 y PET), un contador de flujo proporcional para la detección de elementos ligeros y un contador de centelleo para elementos pesados. Los materiales de referencia fueron usados para la calibración y verificación de la exactitud y precisión del análisis. Para el procedimiento se utilizaron 5 gramos de cada muestra mezclados con 0.5g de un aglomerante y homogeneizados en un mortero de ágata. Las muestras fueron pelletizadas en un disco de 4cm de diámetro elaborados de aluminio. Los pellets fueron presionados a 90 bars en una prensa hidráulica Nannetti por 30 segundos. Para la determinación de la pérdida de agua por ignición (LOI) las muestras fueron calentadas a 900°C por 1 hora. Para los elementos mayoritarios el límite de detección es de 0,01. Este análisis fue realizado en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Granada, España).

3.2.3 Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo.

Los análisis de ICP-MS fueron realizados a partir de 0.1 g de la muestra sólida y digestadas con HNO₃. Las medidas fueron realizadas por triplicado usando un Espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo ICP_MS NEXION 300D, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Se utilizaron estándares internacionales para la calidad de los análisis. La precisión varía entre 1-3% acorde al elemento.

Las muestras se nebulizan y el aerosol formado se transporta hasta la antorcha de plasma en donde tiene lugar la excitación electrónica. Un plasma de radiofrecuencia acoplado inductivamente (ICP) genera los correspondientes espectros de líneas de emisión atómicas. Los haces de luz son dispersados por un espectrómetro de red de difracción y los detectores se encargan de medir las intensidades de las líneas. Las señales originadas en los detectores se procesan y controlan mediante un sistema informático.

3.2.4 Espectroscopía de Infrarojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis se realizó en un espectrómetro de Infrarojo por Transformada de Fourier Perkin-Elmer system 100, en el Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). El espectro fue tomado en la región 4000-250 cm⁻¹. La temperatura del cuarto fue de 25°C durante el experimento. Las muestras fueron preparadas realizando una mezcla del material arcilloso con KBr la cual es sometida a presión durante 20 segundos utilizando una prensa, para formar un disco delgado.

3.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con EDS acoplado

Los estudios de MEB fueron llevados a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo F50 con un voltaje de aceleración de 8-10keV, acoplado con un Espectrómetro de Dispersión de Energía (EDS), EDAX 8500. Este análisis fue llevado a cabo en el Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Para su observación por MEB las muestras se prepararon por dos vías (figura 4):

- Vía dispersión seca: Se colocó en una base metálica pulida (portamuestra) un trozo de cinta conductora de carbono doble fax para adherir la muestra que fue espolvoreada cubriendo toda la superficie. Se quita el exceso golpeando de canto el portamuestra. Finalmente las muestras se recubrieron con Carbono en un evaporador Balzers, modelo BAE-310, de alto vacío.
- Vía dispersión húmeda: Se agregó una pequeña cantidad de la muestra en forma de polvo en una solución de 70% etanol y 30% de agua destilada, usando pipeta Pasteur se toma parte de la solución ya dispersada por 3 min en un ultrasonido marca Fischer, diluyendo una gota de esta solución en el portamuestra con base de carbón. Después de secado, Finalmente las muestras se recubrieron con Carbono en el evaporador de alto vacío. Se ha empleado este método adicional para conseguir cristales más separados y aislados.

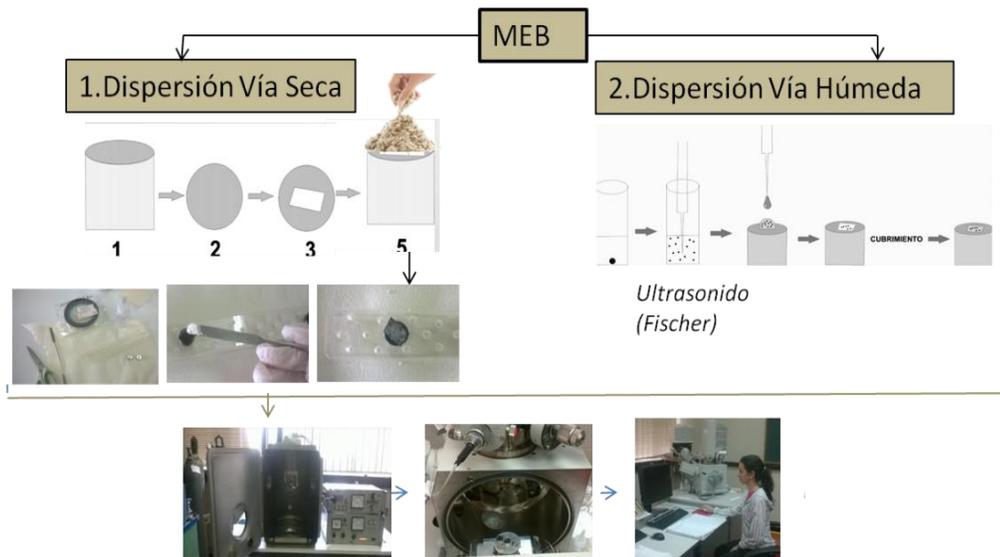


Figura 4. Metodología aplicada para el estudio de las muestras por MEB

3.2.6 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Las características superficiales de las partículas de caolinita fueron estudiados mediante el empleo de un microscopio de fuerza atómica Marca Agilent Technologies, modelo 5500 operado en modo contacto intermitente (Tapping) en el Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). En este modo se hace oscilar un cantiléver rígido a una frecuencia cercana a su frecuencia natural de

resonancia 204-497kHz y con una elevada amplitud, la cual es mayor que la separación en el equilibrio entre la punta y la muestra, de modo que sólo existe contacto entre ambas en el punto más bajo del recorrido oscilatorio. La punta es de silicio del tipo PPP-NCH-50 de $4 \pm 1 \mu\text{m}$ de espesor, 125 ± 10 de longitud y 30 ± 7.5 de ancho.

Las suspensiones de caolin fueron preparadas mezclando la muestra en forma de polvo en una solución 70% etanol y 30% de agua destilada y dispersada por 3 min en un ultrasonido marca Ficher. Se colocó una gota de esta solución en una placa de silicio pulido y limpio e introducida en una estufa a 40°C por 12 horas para el secado. En este tiempo las partículas del caolín son adheridas en las placas de silicio por succión del fluido mientras que el remanente queda fijado en la superficie por la atracción de las fuerzas de Van der Waals.

Se obtuvieron imágenes topográficas, de amplitud y de fase y las medidas de interés (espesor de placas, diámetro y rugosidad) fueron tomadas mediante el uso del software Image J y PicoView. Estos resultados se compararon con imágenes de MEB.

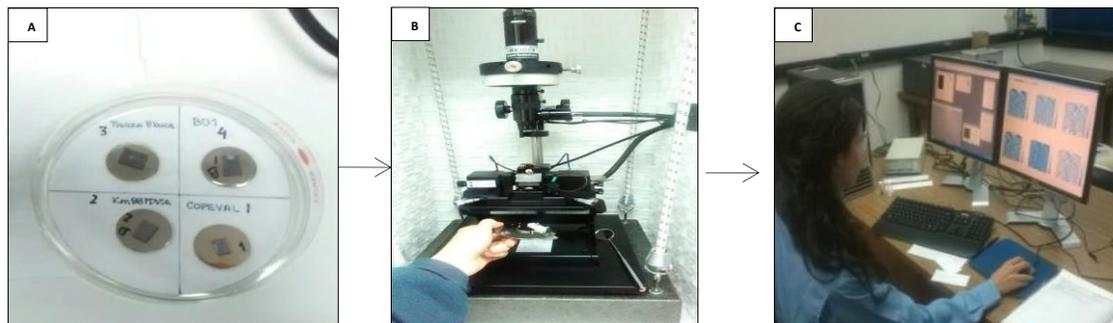


Figura 5. Preparación de la muestra para MFA B) Montaje en el Microscopio de Fuerza Atómica C) Análisis de Imágenes topográficas, de fase y de amplitud.

3.2.6 Analizador de tamaño de partícula por Difracción Láser

El tamaño de partícula fue medido por medio de un analizador de tamaño de partícula modular con tecnología de difracción laser Marca Mastersizer 2000LF de Malvern Instruments, en un rango entre 0.02 y $1500 \mu\text{m}$. La difracción láser determina el tamaño de partícula según el principio básico de que las partículas grandes dispersan la luz a ángulos bajos y las partículas pequeñas dispersan la luz a altos ángulos. El instrumento mide la

energía de la luz dispersada sobre un rango de ángulos y traduce esta información en la distribución de tamaño de partícula.

El ensayo se realizó con la unidad de dispersión (Hydro 2000Up Malvern) para dispersión en agua ionizada. Cuenta con ultrasonidos, agitación y caudal controlados. Las muestras de Caolín fueron dispersadas en el agua ionizada y agitadas en durante 20 segundos. El análisis de tamaño de partícula se realizó en un tiempo de 30 segundos posterior a su dispersión y agitación en el medio. Se realizaron tres réplicas por cada muestra.

Este ensayo se llevó a cabo en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada



Figura 6. Master Sizer 2000LF de Malvern Instruments.

3.2.7 Colorimetría.

La determinación de los parámetros cromáticos (figura 7) a^* (+100=rojo y -100=verde) y b^* (+100=amarillo y -100=azul), parámetro de luminosidad L^* (0=Blanco, 100=negro), y el índice de blancura según Hunter (WIH) fue basada en las medidas del espectro de reflectancia para cada muestra y fueron usados para la caracterización del color. Acorde a los estándares de la UNE-EN 15886 (2011), las muestras fueron colocadas en placas de 4cm^2 de espesor en una superficie aplanada. Los parámetros fueron detectados usando un espectrofotómetro Konica-Minolta CM-700 (figura 8) Una lámpara de Xenin con filtro UV proporcionó la iluminación de la superficie de la muestra; una matriz de fotodiodos de silicio detectó y midió tanto la luz incidente como la reflejada. Después de la calibración de una muestra de referencia la apertura del equipo se enfocó verticalmente en la superficie de la muestra para proceder a tomar las mediciones.

El ensayo fue realizado en el departamento de Geología de la Universidad de Granada, España.

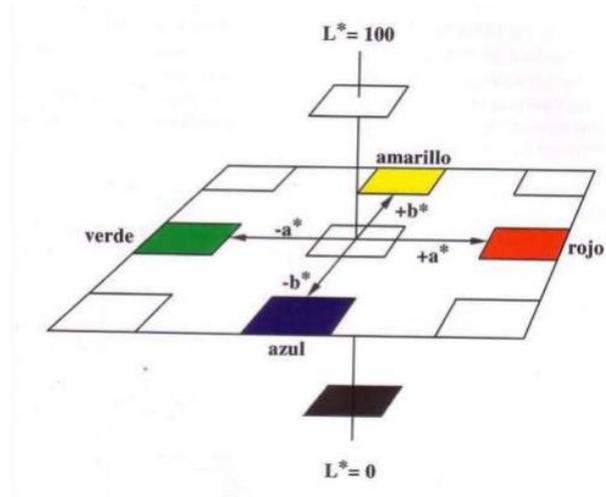


Figura 7. Distribución espacial del sistema CIE-L*a*b* (Comisión Internacional de Iluminación- parámetros)

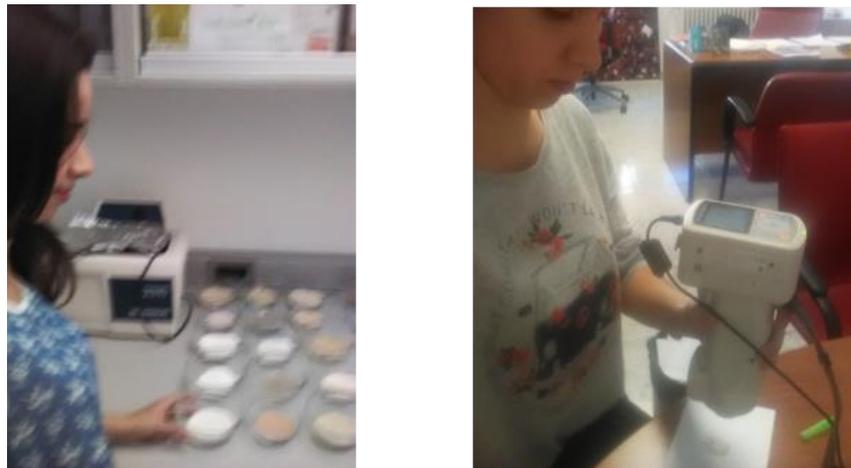


Figura 8. Espectrofotómetro Konica-Minolta CM-700

3.2.8 Reología

Se prepararon suspensiones de agua destilada/arcilla (50% w/v) y se sometieron a ultrasonido por 5 minutos para lograr la dispersión de las muestras. El análisis reológico se llevó a cabo en un viscosímetro de velocidad controlada marca Thermo Scientific HAAKE y equipado con un RotoVisco (figura 9). Los datos son procesados utilizando el Software RheoWin. El esfuerzo de cizalla (en Pa) y la viscosidad aparente (en Pa.s) son controlados a una temperatura de 25°C, durante 90 segundos y con una velocidad de cizalla en el rango de 10-800s⁻¹.

Este ensayo fue realizado en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Granada, España.



Figura 9. Thermo Scientific HAAKE equipado con un RotoVisco

3.2.9 Estudios térmicos

- TGA/DSC: El análisis térmico simultáneo Termogravimétrico (TGA) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se llevó a cabo utilizando una Ultramicrobalanzas de METTLER TOLEDO (precisión 0.1 µg para un peso de 5gr). Las muestras se calentaron en atmósfera de aire a 10 ° C / min, en el intervalo de temperatura de 30-950 ° C. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.
- La cinética de enfriamiento fue estudiada siguiendo la metodología de Cara et al. 2000b. La suspensión de agua destilada/arcilla (50% w/v) fue acondicionada a 60°C en una

celda cilíndrica de terethalate polietileno y sumergida en un baño termostático a 25°C (temperatura ambiente) midiendo el enfriamiento de la muestra a partir de 32°C por medio de una probeta termométrica localizada en el centro de la celda. La data experimental de la cinética de enfriamiento fue procesada usando la ley de Newton describiendo el intercambio térmico entre dos cuerpos en contacto a diferentes temperaturas:

$$(T - T_A) = (T_0 - T_A)e^{-kt} \quad (\text{ec.1})$$

Donde T es la temperatura de la muestra a un tiempo t, Ta es la temperatura ambiente (25°C), To es la temperatura inicial (50°C) y k es una constante de proporcionalidad, definida como parámetro de enfriamiento. Para el actual experimento la ecuación final puede ser escrita como

$$\text{Ln}(T_t - 25) = \text{Ln}(25) - k.t \quad (\text{ec.2})$$

Considerando a k como:

$$K = P/C = P / m \cdot C_p \quad (\text{ec.3})$$

Donde P es una constante instrumental del equipo obtenida por los ajustes de la data de enfriamiento (Cara et al.200b) y C es la capacidad calorífica de a muestra calentada que contiene m masa y exhibe calor específico Cp.

Los parámetros térmicos de las muestras semisólidas de caolín fueron determinados por medio de la ecuación 2 y 3.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación son presentados y discutidos los resultados obtenidos a partir del estudio de las 14 muestras de caolines del estado Bolívar. Estos resultados son representados por medio de tablas y figuras. Así mismo, las muestras fueron comparadas con caolines de grado farmacéutico y caolines frecuentemente utilizados en aplicaciones dentro del área de la salud. Los tópicos a discutir en esta sección del trabajo se desarrollaran en el siguiente orden: 1.- Análisis químico y mineralógico, obtenidos mediante las técnicas de FRX, ICP-MASAS, DRX y FTIR; 2.-Estudio de propiedades físicas (tamaño y morfología) y físico-químicas (color) mediante las técnicas de Difracción Láser para el tamaño de grano, Microscopía Electrónica de Barrido con EDS acoplado y Microscopía de Fuerza Atómica para morfología y espectrofotometría para determinar el color de las muestras; 3.- Estudio de propiedades reológicas (viscosidad y curvas de flujos) y térmicas (estudio de la cinética de enfriamiento y aplicaciones de las técnicas de TGA y DSC)

4.1 Composición química y mineralógica

4.1.1 Caracterización química por Fluorescencia de Rayos X (elementos mayoritarios) e ICP-MASAS (elementos trazas)

En el siguiente apartado son presentados y discutidos los resultados obtenidos en la determinación de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas correspondientes a las muestras de caolines del estado Bolívar. Los elementos mayoritarios y minoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , NaO , K_2O , MnO , TiO_2 y P_2O_5) son presentados en la Tabla 14, indicados en % en peso del óxido correspondiente y teniéndose un límite de detección de 0,01%. De igual forma los elementos trazas (S, Cl, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Be, Th, U) son presentados en la Tabla 15 y expresados en ppm.

a) Elementos mayoritarios:

El comportamiento geoquímico de las muestras de caolín del estado Bolívar está caracterizado por el enriquecimiento relativo de Al_2O_3 y el empobrecimiento de SiO_2 , CaO ,

Na₂O, K₂O, MgO y MnO con respecto al material parental (Tabla 14). Esto es característico del proceso de caolinización (Garbarino et al., 1994). Como excepción, las muestras del Tepuy Chimantá (CH1 y CH2) presentan una alta concentración de SiO₂ (53,53 y 81,05%) con respecto a la fuente; sin embargo, estas muestras fueron tomadas en los sedimentos superficiales de un ambiente fluvial, sugiriendo procesos de erosión y transporte y por lo tanto, el enriquecimiento de sílice podría ser atribuido a la acumulación de granos de cuarzo cuya fuente pudiera pertenecer a la Provincia Roraima.

La concentración de Al₂O₃ varió desde 11,15% hasta 41,83%, SiO₂ desde 34,34% hasta 62,34% Fe₂O₃ desde 7,76% hasta 0,34%, TiO₂ desde 4,85% hasta 0,09% y K₂O de 0,01 a 3,45%. Las diferencias en la composición química de estas muestras están controladas por la intensidad de la meteorización y por la complejidad de sus fuentes (rocas félsicas, máficas, vulcano-sedimentarias).

Las muestras COP, TU2, 88B Y PIJ, presentan una concentración de Al₃O₂ similar al del caolín ideal (39,5%) sin embargo la concentración de SiO₂ de estas muestras es menor (<46,5%) posiblemente debido a la formación de óxido/hidróxidos especialmente hidróxidos de aluminio (gibbsita) durante la hidrólisis y óxido/hidróxidos de hierro la cual viene precedida por la oxidación de la especie ferrosa a férrica. El Fe es un elemento poco móvil en ambientes tropicales y su enriquecimiento podría ser resultado de la intensa meteorización química. Un ejemplo de esto lo representa la muestra PIJ (Pijiguaos) la cual alcanza 7,76%. En otros estudios de caolines (por ejemplo, Ekosse, 2000) se ha reportado que un leve incremento de Fe₂O₃ podría implicar la sustitución de Fe³⁺ en los sitios octaédricos de la caolinita reemplazando el Al³⁺.

La muestra MC, del Cerro Monte Cristo, presentan una concentración notablemente alta de Al₃O₂ (40,89%) y baja SiO₂ (34,34%) en comparación con al resto de las muestras y a la composición del caolín ideal; esto posiblemente se deba a la presencia de óxidos e hidróxidos de aluminio (gibbsita) que normalmente figuran en estos ambientes debido al aumento progresivo de la meteorización. Además, la Pérdida por Ignición (LOI por sus siglas en inglés Loss On Ignition) en la muestra MC es superior (20,6%). La gibssita pierde su agua de hidratación cuando es secada por encima de 105 °C (Irfan, 1996), por lo tanto esta agua es reflejada en altos valores de LOI de dicha muestra, ya que por el contrario la caolinita pura

contiene hasta 12,99 % de agua. En general el valor de LOI aumenta con la intensidad de la meteorización y por lo tanto puede usarse como un buen indicador del grado de meteorización química (Irfan, 1999). Por su parte las muestras CH1, CH2, TB, AM2, MP1 y MP2 presentan una concentración de Al_2O_3 inferior (11,15%-36,82%) y una concentración de SiO_2 superior (81,05%-49,03%) con respecto a la del caolín ideal debido posiblemente a la presencia en altas cantidades de cuarzo.

Las concentraciones de TiO_2 en las muestras no presentan variaciones significativas con respecto al material parental (ver tabla 14); sin embargo, es destacable las altas concentraciones en las muestras CH1 (4,87%) y CH2 (3,76%) posiblemente asociado a la presencia de polimorfos de anatasa y rutilo. Estos minerales son fases asociadas comúnmente encontradas en las arcillas.

Por otro lado, la mayoría de las muestras presentan una concentración de K_2O menor al 0.1% como consecuencia de que este elemento es generalmente removido de los feldespatos por efectos de la hidrólisis. Sin embargo, las muestras P88, AM2, MP1 y MP2 presentan una concentración de K_2O entre 1,06% y 2,06% probablemente asociada a la presencia de muscovita/illita.

Finalmente en todas las muestras estudiadas existen otros óxidos que han disminuido notablemente en proporción. El % de P_2O_5 decrece posiblemente debido a la disolución del apatito durante la meteorización. Lo mismo ocurre con las concentraciones de CaO , MgO , NaO , K_2O , MnO las cuales son muy bajas (<0.1%) y en comparación con el material parental disminuyen notablemente. Esto ocurre por el efecto de la hidrólisis de los silicatos primarios y la formación de minerales de arcilla como procesos dominantes durante la meteorización química de la parte alta de la corteza. El calcio, el sodio y el potasio son generalmente removidos de los feldespatos, incrementando la proporción de alúmina y álcalis en los productos de la meteorización (Nesbitt y Young, 1982). Efectivamente, la variación en los diagramas de óxidos para fuentes graníticas muestra que los protolitos frescos tienen una concentración de Al_2O_3 cercana al 17% en peso, mientras que los valores medios en las muestras estudiadas están cerca al 35 %.

Tabla 14. Elementos mayoritarios y minoritarios en % en peso de las muestras de depósitos de caolín del estado Bolívar y su comparación con el caolín ideal y material parental estudiado por otros autores (Meyet et al.2002; Briceño et al.1990; Figueroa et al.2011).

L.O.I= Pérdida por Ignición (Loss On Ignition); (-)= no reportado

Caolines des estado Bolívar

Provincias	Muestras estudiadas	Elementos mayoritarios en %											Total
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I	
Imataca y Pastora	MC	34,34	40,89	1,79	0,01	0,03	0,01	0,01	1,94	0,00	0,03	20,6	99,66
	COP	42,99	39,81	0,70	0,03	0,03	0,02	0,04	1,63	0,00	0,02	14,4	99,65
	TU4	43,34	41,83	0,34	0,01	0,01	0,13	0,01	0,57	0,00	0,02	13,4	99,67
	TU6	45,47	39,79	0,37	0,00	0,01	0,01	0,10	0,03	0,00	0,04	14,0	99,82
	88P-1	50,90	37,78	0,37	0,09	0,01	0,02	1,06	0,76	0,01	0,02	8,8	99,77
	88P-2	43,16	39,36	2,06	0,00	0,02	0,00	0,02	0,49	0,01	0,01	14,6	99,73
	MP1	62,24	26,05	1,09	0,34	0,03	0,18	2,17	1,14	0,01	0,04	6,5	99,75
	MP2	61,42	25,83	2,29	0,48	0,02	0,13	2,03	1,12	0,01	0,04	6,4	99,74
Cuchivero	TB	49,03	38,02	0,81	0,01	0,01	0,01	0,16	1,10	0,01	0,09	10,2	99,44
	AM1	43,35	36,82	5,41	0,02	0,01	0,01	0,48	0,50	0,01	0,03	13,1	99,74
	AM2	49,66	36,56	2,41	0,15	0,01	0,02	2,06	0,34	0,01	0,07	8,3	99,54
	PIJ	36,88	39,41	7,76	0,02	0,05	0,01	0,04	1,06	0,06	0,21	13,3	99,79
Roraima	Ch7	53,53	30,36	2,65	0,08	0,02	0,04	0,23	4,85	0,07	0,07	7,8	99,71
	Ch8	81,05	11,15	1,91	0,04	0,02	0,04	0,08	3,76	0,05	0,07	1,6	99,79
	Desviación Estándar Relativa	0,10	0,08	0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01		
	Caolín ideal	46,54	39,50	-	-	-	-	-	-	-	-	13,96	100

Roca Parental

Provincias	Litología	Elementos mayoritarios en %											Referencia
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I	
Cuchivero	Granito Rapakivi de Parguaza	71,53	12,57	3,34	0,24	1,64	4,35	4,83	0,44	0,05	0,10	0,26	Gaudette et al.1978
Imataca y Pastora	Granito alcalino	78,96	11,85	0,94	0,1	1,07	2,77	2,73	0,08	0	-	-	Figueroa et al.2011
	Sianita	61,53	10,34	13,98	4	5,53	0,56	1,15	1,88	0,19	-	-	
	Gneis Granítico	70,91	-	1,30	0,88	0,29	4,42	5,60	0,41	0,03	0,10	-	Dougan et al.1977
Roraima	Diabasas del Tepuy Chimanta	49,54	19,34	12,17	7,43	10,47	2,13	0,86	-	-	-	0,20	Briceño et al.1990.

b) Elementos trazas:

Los elementos trazas estudiados (S, Cl, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Hf, W, Pb, Th, U), son mostrados en la tabla 15, expresados en ppm. Por su parte, los coeficientes de correlación entre los elementos caracterizados (mayoritarios, minoritarios y trazas) son mostrados en la tabla 16.

En las muestras estudiadas, las bajas concentraciones de Sr (6 a 63 ppm), Rb (5 a 281 ppm) y Ba (3 a 215 ppm) en comparación con la roca Granítica de Parguaza, reportado por Meyez et al.2002, son debido a la lixiviación de estos elementos durante la meteorización. El Sr se encuentra reemplazando al Ca en las plagioclasas; por su parte el Ba y el Rb tienden a concentrarse en feldespato K y micas, reemplazando el K. Así como el Ca y K son removidos durante la hidrólisis, el Sr, el Rb y el Ba son fácilmente movilizados y lixiviados. Estos eventos se manifiestan de forma más temprana para el Sr y de forma más intensa que en el Ba y el Rb. Posterior a la remoción de los minerales primarios, las cantidades detectadas de Sr, Rb y Ba en las muestras de caolín están relacionadas posiblemente a la adsorción de estos elementos en minerales de arcilla (Nyakairu et al. 2001). Nesbitt et al.1980 concluye que los cationes de Na, Ca y Sr son lixiviados selectivamente mientras que los cationes de mayor radio como K, Cs, Rb y Ba tienen mayor posibilidad de ser fijados en las arcillas acorde a su Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y adsorción. Otro aspecto importante es que las concentraciones de Ba y Rb en las muestras AM1, AM2 y MP1, MP2, de la localidad cercana a Agua Mena y de Maripa, son relativamente altas (>100ppm) con respecto a los demás estudiadas; posiblemente, parte de este Ba podría ser proveniente de soluciones hidrotermales (Dill et al.1997; Maiza et al. 2002) ricas en S y que podrían precipitar como barita ($BaSO_4$). Acorde a Dill et al. (1997), el caolín formado por alteración hidrotermal está enriquecido en S, Ba y Sr. En efecto, La circulación de fluidos hidrotermales entre las intrusiones graníticas del estado Bolívar han sido reportadas previamente (Jeffrey et al.1960).

El Cr en conjunto con el V, Co y Ni se comportan similares en procesos magmáticos pero podrían fraccionarse durante la meteorización (Feng y Kerrich 1990). Estos elementos son relacionados a rocas máficas y ultramáficas (Tabla 15). En las muestras estudiadas las concentraciones de Cr varían notablemente de 0.5 a 223 ppm y las concentraciones de V de 3 a 119ppm. Las muestras ubicadas en el occidente del estado Bolívar relacionadas directamente al

granito de Parguaza (TB, AM1, AM2 y PIJ) poseen las concentraciones de Cr más bajas (0,5 a 6,6 ppm) mientras que las del occidente del estado Bolívar (MC, COP, TU1, TU1, 88A, 88B, CH1, CH2, MP1 y MP2) pertenecientes a las Provincias de Imataca, La Pastora y Roraima, exponen los valores más altos de Cr (19 - 223 ppm) y de V (41 a 119 ppm). A pesar de la posible influencia de fuentes máficas, se considera que la zona de estudio es compleja, con intrusiones de diversas litologías. Además, Marsh 1991, destaca que el Cr en minerales primarios tiende a ser removido probablemente por la oxidación del Cr^{4+} , soluble como ión cromato. Dill et al. (1997), indica que el Cr tienden a concentrarse en caolines formados a partir de procesos meteóricos. Finalmente, con respecto a las concentraciones de Ni, varían de 0.5 a 41.5 ppm y se presentan en mayor concentración en las muestras MC, COP, y CH1 (28 - 41 ppm). A su vez, hay una correlación positiva entre el Ni y Cr ($R^2= 0,64$), Ni y Ti ($R^2= 0,57$) y V y Ti ($R^2= 0,72$) por lo cual estos elementos podrían estar presentes en minerales ricos en titanio (por ejemplo, anatasa y rutilo) sustituyendo al Ti^{4+} durante la formación de depósitos residuales de caolín (Koster, 1974).

La contribución de las intrusiones graníticas como principal fuente de estas ocurrencias de caolín es corroborada con la alta concentración de Zr (223 a 1899 ppm) en todas las muestras estudiadas excepto en TU1 cuya concentración fue de 15 ppm. Este elemento suele estar asociado al mineral circón, el cual es común en rocas graníticas. De igual forma el Zr presenta una alta correlación positiva con el P_2O_5 ($R^2= 0,94$) implicando su participación por medio de sustituciones isomórficas en minerales del grupo de los Fosfatos tal como el apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$) o la monazita ($\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$, que a su vez pueden estar enriquecidos en Nb y U debido a la correlación positiva encontradas entre estos dos elementos con P_2O_5 ($R^2= 0,76$ y $0,66$ respectivamente). Shahin 2014, ha reportado mineralización de Zr, U y Nb con P_2O_5 en granitos y diques máficos de Egipto. Algunas reacciones que implican sustituciones de estos elementos en fosfatos son las siguientes (tomado de Möller, 2013):



El enriquecimiento de Pb (2 - 126 ppm), Se (5 - 7 ppm), Cd (0,1 - 1,3 ppm), As (0,1 - 6.5 ppm), Sb (0,2 a 5.5 ppm) y Se (5 - 17 ppm) con respecto a la fuente, es posiblemente producto de

alteraciones hidrotermales que producen mineralizaciones de estos elementos. Velásquez et al. 2014 reporta en la región del Callao del estado Bolívar la circulación de fluidos hidrotermales con condiciones favorables favorece la precipitación de As y Au así como ocurrencias de Bi, Te, Sb, Pb y Ag. Estos elementos se correlacionan positivamente con el Fe_2O_3 especialmente el Cd ($R^2=0,80$) y más baja con el Pb ($R^2=0,53$) y el As ($R^2=0,63$), lo cual sugiere que podrían ser adsorbidos en la superficie de óxidos e hidróxidos de hierro (Chandrasekhar y Ramaswamy 2007). El Cd también podría encontrarse en la estructura de fosfatos por medio de sustituciones con el U ($R^2=0,74$); En efecto, hay una correlación positiva entre Cd y entre P_2O_5 ($R^2=0,93$) y. Por otro lado, el As podría reemplazar el Al^{3+} y Fe^{3+} por la similitud entre los radios iónicos (Baur et al. 1969) o puede localizarse dentro de la estructura o bien, estar adsorbido en forma de oxianión en la superficie mineral. Estos fenómenos pueden ocurrir en la estructura de la caolinita, por medio de sustituciones en la capa octaédrica o incluso por adsorción de estos elementos en su superficie, como ha sido reportado por otros autores (Lin 2000; Jiang et al. 2010). La secuencia de adsorción de estos elementos es dada como $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ (Gomes, 2001) influenciado por el radio atómico y el potencial de ionización.

Tabla 15. Elementos trazas expresados en ppm de las muestras de depósitos de caolín del estado Bolívar y su clasificación en el área de la salud según la Farmacopeia EUROPEA (Ep 7.0.2011). Se indica las concentraciones de elementos trazas del Granito de Parguaza tomado de Meyet et al.2002 y los rangos generales de un Granito y un Gabro según Tourtelot 1971. n.d= no detectado; (-)=no analizado.

	MC	COP	TU1	TU2	88A	88B	CH1	CH2	TB	AM1	AM2	PIJ	MP1	MP2	SALUD	Granito de Parguaza	Granito (Rangos)	Gabro (Rangos)
S	218,0	401,0	151,0	201,0	90,0	279,0	148,0	74,0	204,0	34,0	11,0	74,0	105,0	35,0		-	-	-
Cl	63,0	127,0	1906,0	154,0	60,0	85,0	79,0	49,0	35,0	40,0	156,0	96,0	83,0	97,8		-	-	-
Zn	26,6	29,7	19,2	12,7	17,1	90,3	53,4	21,5	42,7	29,1	79,2	108,0	32,2	33,0		65,0	5-140	48-248
Rb	9,0	12,0	5,0	14,0	5,0	5,0	10,0	7,0	18,0	371,0	281,0	8,0	101,0	96,2		225,0	-	-
Sr	14,9	30,8	19,2	32,4	6,0	n.d	27,5	26,4	27,0	23,0	52,4	12,0	80,0	63,3		108,0	-	-
Zr	850,0	625,0	397,0	15,0	223,0	421,0	820,0	728,0	1855,0	381,0	776,0	7055,0	353,0	500,0		323,0	-	-
Y	4,68	2,48	7,55	5,33	0,51	14,6	9,04	4,65	21,34	75,18	113,4	26,3	7,8	26,1		47,0	-	-
Nb	n.d	36,0	19,0	22,0	n.d	27,0	41,0	47,0	92,0	41,0	48,0	83,0	32,0	31,0		28,0	-	-
In	0,3	0,2	0,1	n.d	n.d	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4	0,1	0,1		-	-	-
W	94,0	101,0	96,0	n.d	108,0	0,0	75,0	98,0	98,0	209,0	n.d	224,0	112,0	109,0		-	-	-
Sc	42,4	25,7	17,7	3,1	19,8	39,8	52,3	16,5	22,3	22,7	29,2	50,1	35,5	42,0		6,2	-	-
Th	225,9	123,0	105,6	22,4	19,0	310,0	35,4	9,2	172,2	211,8	446,4	217,0	47,3	47,0		16,3	-	-
U	2,3	1,8	4,0	0,1	2,1	6,6	3,1	1,7	9,8	17,7	20,3	24,8	2,5	3,3		5,6	-	-
Pb	26,8	13,2	23,0	33,9	2,1	28,7	16,6	6,9	65,4	58,3	126,7	87,2	26,3	22,0		34,0	6-30	2-18
Cd	0,1	0,1	0,1	n.d	0,0	0,2	0,2	0,1	0,4	0,2	0,2	1,3	0,1	0,1	CLASE 1	-	0.003-0.018	0.006-0.6
As	1,3	0,9	0,3	0,3	0,1	0,6	0,9	0,3	0,9	6,5	2,2	2,1	1,7	2,5		-	0.2-13.8	0.2- 10
V	93,3	41,5	30,0	4,4	79,3	91,9	213,9	83,6	13,9	3,3	12,8	16,3	119,0	114,0		-	9-90	50-360
Co	3,0	2,3	2,8	0,3	1,6	7,9	7,1	3,8	1,3	1,0	4,6	11,6	1,3	2,4	CLASE 2A	-	4-30	30-160
Ni	28,8	29,1	18,1	14,0	18,1	15,2	41,5	9,2	2,4	0,5	3,1	1,8	6,0	7,1		-	2-20	45-410
Se	8,0	16,0	n.d	5,0	n.d	n.d	10,0	n.d	n.d	17,0	n.d	8,0	n.d	n.d	CLASE 2B	-	0.05	0.05
Cu	16,5	13,9	12,8	30,4	5,0	20,4	56,2	37,6	2,4	0,9	2,2	5,9	8,3	13,0		-	-	-
Mo	2,2	1,4	0,5	0,1	1,4	1,2	1,2	0,9	1,9	2,0	2,7	5,1	0,7	0,8		-	1-6	0.9-7
Cr	223,0	78,0	125,0	28,0	44,6	138,0	86,3	19,0	6,6	0,5	3,4	4,6	76,4	55,2		-	2-90	4-600
Sn	122,4	75,8	49,2	19,1	26,4	94,0	74,6	34,1	178,3	362,6	213,5	177,0	55,4	46,0		-	-	-
Sb	1,4	1,1	0,2	0,0	n.d	1,0	0,9	0,3	0,7	4,6	5,5	1,7	3,3	3,4		-	-	-
Ba	5,5	6,3	3,1	9,4	74,8	5,4	43,4	17,4	75,0	215,1	591,9	79,8	261,4	207,9		775,0	300-1800	20-400

Tabla 16. Matriz con coeficientes de correlación entre elementos mayoritarios, minoritarios y trazas de las muestras de depósitos de caolín del estado Bolívar.

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	L.O.I	Zn	Rb	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	Th	U	Pb	Cd	As	V	Co	Ni	Cr	Sb	Ba
SiO2	1.00																									
Al2O3	-0.95	1.00																								
Fe2O3	-0.23	0.01	1.00																							
Na2O	0.41	-0.36	-0.27	1.00																						
K2O	0.38	-0.30	-0.08	0.57	1.00																					
TiO2	0.46	-0.58	0.04	-0.01	-0.23	1.00																				
P2O5	-0.09	-0.03	0.70	-0.19	-0.12	0.12	1.00																			
L.O.I	-0.92	0.84	0.08	-0.40	-0.50	-0.38	-0.10	1.00																		
Zn	-0.29	0.19	0.64	-0.29	0.00	-0.07	0.61	0.09	1.00																	
Rb	-0.01	0.00	0.34	-0.02	0.50	-0.33	-0.12	-0.12	0.04	1.00																
Sr	0.47	-0.44	-0.16	0.70	0.80	-0.03	-0.06	-0.49	-0.17	0.32	1.00															
Zr	-0.30	0.15	0.75	-0.23	-0.23	0.01	0.94	0.12	0.67	-0.18	-0.23	1.00														
Y	-0.11	0.10	0.41	-0.18	0.43	-0.33	0.14	-0.09	0.39	0.86	0.24	0.06	1.00													
Nb	0.08	-0.11	0.48	-0.19	-0.10	0.09	0.76	-0.26	0.52	0.06	0.09	0.65	0.30	1.00												
Sc	-0.17	-0.02	0.51	0.08	0.14	0.38	0.36	0.08	0.63	-0.09	0.05	0.45	0.03	0.16	1.00											
Th	-0.49	0.45	0.35	-0.40	0.07	-0.39	0.14	0.39	0.67	0.44	-0.15	0.22	0.72	0.23	0.25	1.00										
U	-0.34	0.26	0.80	-0.32	0.09	-0.30	0.66	0.09	0.71	0.54	-0.09	0.67	0.75	0.62	0.27	0.69	1.00									
Pb	-0.31	0.29	0.50	-0.27	0.24	-0.39	0.54	0.09	0.63	0.53	0.14	0.47	0.83	0.58	0.12	0.78	0.88	1.00								
Cd	-0.32	0.18	0.80	-0.25	-0.21	-0.03	0.93	0.13	0.74	-0.09	-0.22	0.99	0.15	0.70	0.47	0.30	0.74	0.53	1.00							
As	-0.16	0.03	0.63	-0.04	0.25	-0.22	0.08	0.07	0.11	0.85	0.20	0.09	0.66	0.20	0.16	0.33	0.58	0.42	0.18	1.00						
V	0.37	-0.45	-0.14	0.33	0.17	0.72	-0.19	-0.32	-0.03	-0.31	0.16	-0.23	-0.40	-0.29	0.59	-0.39	-0.49	-0.54	-0.25	-0.25	1.00					
Co	-0.20	0.05	0.65	-0.26	-0.24	0.26	0.64	0.07	0.87	-0.25	-0.36	0.71	0.06	0.37	0.69	0.36	0.50	0.30	0.74	-0.08	0.20	1.00				
Ni	-0.17	0.14	-0.36	-0.10	-0.38	0.57	-0.35	0.27	-0.22	-0.49	-0.28	-0.29	-0.51	-0.49	0.24	-0.29	-0.58	-0.57	-0.35	-0.45	0.61	0.08	1.00			
Cr	-0.33	0.25	-0.32	0.14	-0.24	0.14	-0.46	0.55	-0.13	-0.42	-0.23	-0.28	-0.46	-0.63	0.33	0.04	-0.49	-0.45	-0.31	-0.32	0.43	0.05	0.64	1.00		
Sb	0.01	-0.08	0.41	0.18	0.69	-0.26	0.04	-0.14	0.29	0.86	0.57	-0.01	0.85	0.16	0.27	0.54	0.57	0.62	0.07	0.77	-0.13	-0.03	-0.48	-0.28	1.00	
Ba	0.14	-0.10	0.18	0.19	0.81	-0.29	0.08	-0.34	0.28	0.77	0.61	-0.05	0.86	0.17	0.09	0.52	0.52	0.70	0.00	0.47	-0.17	-0.06	-0.50	-0.41	0.88	1.00

c) Análisis de procedencia e intensidad de meteorización:

Para una mejor comprensión de los datos y su utilidad en el estudio de procedencia de los caolines estudiados se han establecido algunos índices geoquímicos tales como el Índice de Alteración Química (CIA), Índice de Meteorización Química (CIW) y el Índice de Meteorización de Parker (WIP). Estos índices cuantifican la movilidad de algunos minerales y permiten determinar el grado de meteorización de las muestras.

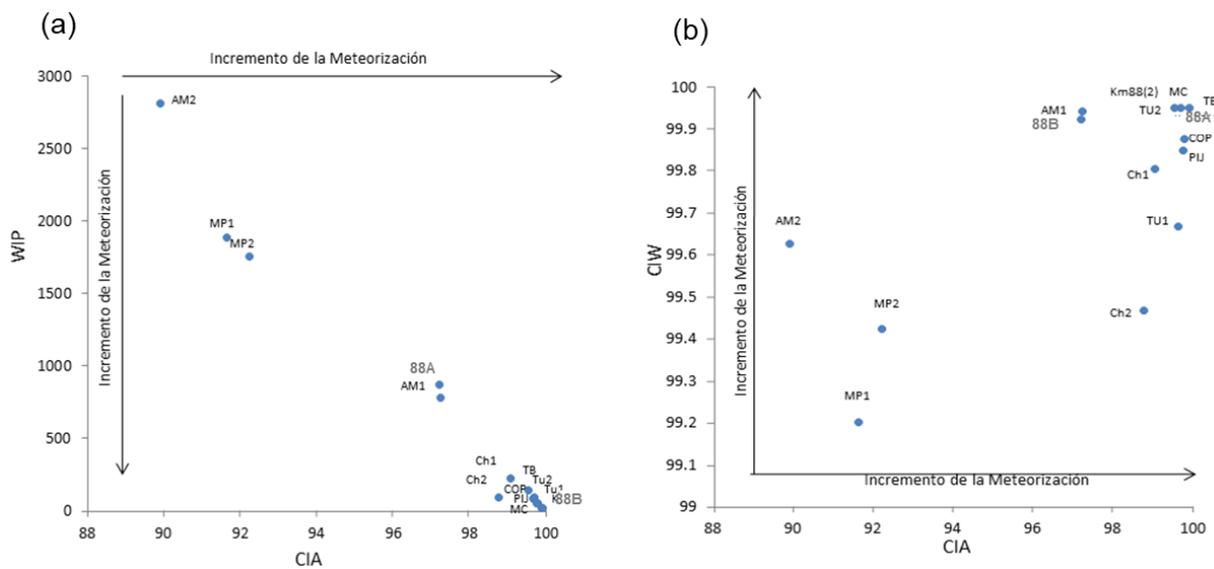
En la tabla 17 los valores de CIA, CIW y WIP son mostrados para cada una de las muestras y fueron calculados a partir de las ecuaciones descritas en el capítulo II Según Fedo et al.2005, las rocas inalteradas, sin importar su composición poseen valores de CIA entre 40-50, en tanto que muestras completamente meteorizadas tienen valores de CIA alrededor de 100. Así, las muestras estudiadas comprenden valores de CIA de 89.9 a 99.89 que expresan la pérdida de elementos móviles relativos a los constituyentes residuales estables durante la meteorización para todas las muestras. Las muestras AM2, MP2 y MP1 son las menos meteorizadas mientras que MC, Km88B, PIJ y TB son las de mayor intensidad en este proceso destacándose Km88B por poseer el CIA más alto (99.60). Lo mismo ocurre con los valores obtenidos de CIW (99.42-99.88) donde MP1 tiene el CIW más bajo (99.2) mientras que MC posee el valor más alto de CIW (99.90).

Tabla 17. Índices de meteorización CIA, CIW, WIP de las muestras estudiadas

	MC	COP	TU1	TU2	88 ^a	88B	Ch1	Ch2	TB	AM1	AM2	PIJ	MP1	MP2
WIP	19,11	51,04	84,82	87,14	870,81	18,86	218,60	94,15	136,25	776,03	2809,84	47,07	1880,90	1754,10
CIW	99,98	99,87	99,66	99,94	99,92	99,95	99,80	99,46	99,96	99,94	99,62	99,84	99,22	99,42
CIA	99,87	99,77	99,64	99,69	97,19	99,89	99,05	98,76	99,53	97,24	89,90	99,74	91,62	92,21

Para una mayor comprensión, las relaciones entre el índice CIA y los índices CIW y WIP fueron establecidas y son mostradas en la figura 10 evidenciando que, la mayoría de los caolines estudiados fueron expuestos a condiciones fisicoquímicas que conllevaron a una meteorización extrema del silicato; sin embargo, las muestras de AM2, MP1 y MP2 del sector de Agua Mena y Maripa del estado Bolívar, fueron las menos afectadas con respecto a las

demás estudiadas posiblemente debido a los distintos controles que afectan la intensidad de meteorización, como por ejemplo, el control litológico, tomando en consideración la complejidad geológica en la región de estudio. Químicamente, estas muestras contienen la mayor concentración de K, Rb y Sr. El Rb y el Sr sustituyen al K y al Na en la estructura del mineral; Por lo tanto, Lo et al.2017 indica que la proporción de estos elementos pueden ser un buen indicador de la meteorización química. En efecto, resalta el siguiente orden de migración de los elementos durante los procesos de lixiviación: $Mg^{+2} > Ca^{+2} \approx Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Sr^{2+} > Al^{+3} > Zr^{+4} > Fe^{+3} > \approx Ti^{+4}$.



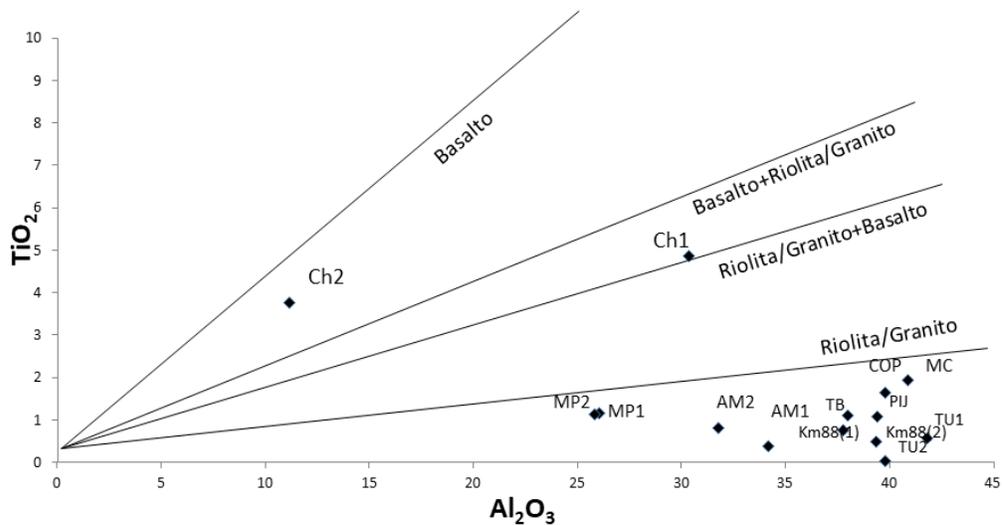


Figura 11. Relación de Al_2O_3 y TiO_2 para estudiar procedencia de Caolines.

d) Composición química y su evaluación en el área de la salud:

En este apartado se discute el nivel de toxicidad de las arcillas estudiadas en función de las especificaciones químicas de elementos trazas establecidos por la Farmacopeia USA, EUROPEA (USP 36-NF 31,2013; Ep 7.0.2014) y guías de impurezas elementales.

Los máximos permisibles para el contenido de plomo en caolín son de 50 ppm para aplicaciones tópicas y 25 ppm para uso oral (Ep 8.0.2014). De esta manera, las muestras COP, TU1, 88A, CH1, CH2, MP2 cumplen con los requerimientos del Pb según la farmacopea para uso oral y tópico y las muestras MC, TU2, 88B, MP1 muestran toxicidades aceptables sólo para aplicaciones tópicas. Por otro lado, el As estuvo siempre presente en bajas cantidades, obteniendo toxicidades aceptables en todas las muestras para aplicaciones tópicas (<3ppm según la NHPD) excepto la muestra AM1 (2,2ppm). Estos elementos son clasificados como “Clase 1” debido a que comúnmente están presentes en los productos farmacéuticos por su alta abundancia. Awad et al.2017 realizó un estudio de 65 muestras de caolín de Egipto para aplicaciones médicas destacando muestras que podían llegar a tener concentraciones de Ar de 6.6 ppm y Pb de 85 ppm. Valores similares de estas impurezas fueron reportados en otros estudios (Por ejemplo, Viseras and López-Galindo 1999; Tateo et al 2006; Viseras et al.2006). Por otro lado, la movilidad de estos elementos contenidos (Pb y

As) dentro del organismo fue evaluada in vivo en diferentes animales usando diferentes tipos de arcilla y se evidenció un aporte significativo de estos elementos en la orina al aumentar la dosis ingerida considerando el efecto peligroso, ya que la orina expresa la filtración del torrente sanguíneo siendo afectado los diferentes órganos del cuerpo en el siguiente orden: cerebro < corazón < hígado < riñón (Mascolo et al., 1999, 2004).

Los elementos estudiados incluidos en la clase 2A (Ni, V) y 2B (Se) y en la clase 3 (Ba, Cr, Cu, Mo, Sb y Sn) están entre los límites aceptables, excepto las concentraciones de Co en la muestra 88B, CH1 y PIJ los cuales superan el límite oral requerido según la guía Q3DG (<5ppm). En estas muestras el Co puede estar localizado en los óxidos-hidróxidos de hierro debido a su correlación con el Fe_2O_3 ($R^2 = 0,65$) o en los fosfatos, por medio de sustituciones con el Cd ($R^2 = 0,71$) o con el Zr ($R^2 = 0,74$). Wiles et al. (2004) investiga la tendencia de aumento de Co en el útero, embrión, placenta, hígado y cerebro durante experimentos con ingesta de arcilla.

En general, estos elementos trazas pueden estar localizados en la estructura de la caolinita, adsorbidos sobre ella (debido a su carga negativa) o presentes en fases minerales asociadas. Si se encuentran en las fases asociadas es fácil su remoción sometiendo el material a tratamientos y procesos de concentración (plantas de separación, tratamientos electromagnéticos, tratamientos químicos) lo que permitiría aumentar la pureza de la fase principal (caolinita) y disminuir las concentraciones de los elementos tóxicos en el área de la salud.

4.1.2 Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X

En el siguiente apartado son presentados y discutidos los minerales constituyentes en las muestras de caolín estudiadas, así como también su cristalinidad y sus influencias en sus usos en el área de salud.

a) Composición mineralógica:

En la figura 12 se muestran los espectros de difracción de las muestras de caolines del estado Bolívar y los respectivos minerales identificados. En general, la mayoría de las muestras estudiadas incluyen caolinita, cuarzo, anatasa, rutilo, hematita, gibbsita e illita/muscovita. Las señales de mayor intensidad en las muestras MC, COP, TU1, TU2 Y 88B corresponden a la caolinita, identificada por sus reflexiones en el rango entre 7.0 Å a 7.3 Å correspondiente al ángulo 2θ de 12.35° . En algunas muestras como 88A, TB, AM1, AM2, MP1 y MP2 los picos del cuarzo son más nítidos y de mayor intensidad relativa debido a su alta cristalinidad. Por su parte, las muestras 88A, AM2, MP1 y MP2 se destacan por un pico en el ángulo 2θ de 8.88° correspondiente a la presencia de illita/muscovita. Los espectros de las muestras MC, COP, MP1 y PIJ que contienen hematita, anatasa y rutilo muestran pocos picos y son caracterizados por una baja intensidad, indicando el bajo contenido relativo de este mineral.

Los análisis cuantitativos de las fases mineralógicas presentes son realizados por medio de cálculos elementales, combinando los resultados obtenidos de la identificación de fases en DRX y los análisis químicos obtenidos por FRX siguiendo la metodología de Lopez-Galindo et al.1996 (véase Tabla 18). La composición mineralógica de los caolines estudiados es mostrada en la Tabla 19. Generalmente, las muestras están constituidas principalmente por caolinita (>50%; excepto Ch1 y Ch2). Las muestras MC, COP, TU1, TU2, 88A, 88B, TB Y AM1 exhiben más de 75% de caolinita (Grado de clasificación de rocas caoliníticas acorde a Kogel et al.2006). La muestra TU2 consistió prácticamente en caolinita pura (99%) y sólo 1% de gibbsita. La abundancia de otras fases accesorias difiere entre muestras e incluye cuarzo (<30%; excepto la muestra Ch2), gibssita (<20%) y pequeñas cantidades de anatasa y hematita (<2%). Exclusivamente las muestras AM1 y PIJ muestra alto contenido de hematita (5 y 8% respectivamente). Otros minerales como gohetita, ilmenita y rutilo fueron detectados en bajas cantidades exclusivamente en las muestras 88B, Ch1 y Ch2.

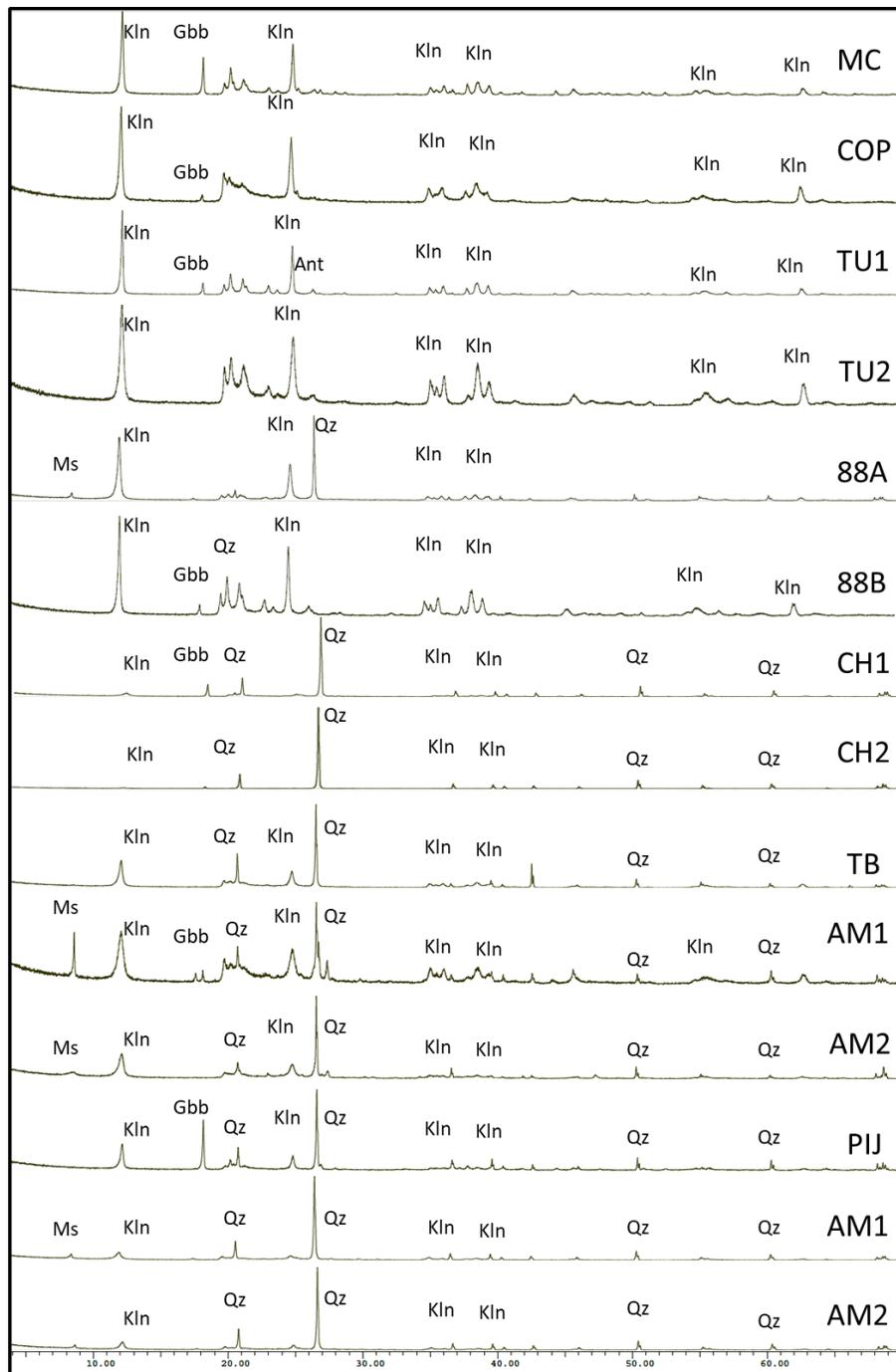


Figura 12. Espectros de difracción de Rayos X de las muestras estudiadas de caolín del estado Bolívar

Tabla 18. Cálculos elementales, combinando los resultados obtenidos de la identificación de fases en DRX y los análisis químicos obtenidos por FRX siguiendo la metodología de Lopez-Galindo et al.1996

	Caolinita			Moscovita				Gibbsita		Cuarzo		Cálculos totales %		Data de FRX %		% de Error (exceso o déficit)	
	%total	SiO2	Al2O3	%total	SiO2	Al2O3	K2O	%total	Al2O3	%total	SiO2	SiO2	Al2O3	SiO2	Al2O3	SiO2	Al2O3
MC	75,00	34,88	29,63	-	-	-	-	20,00	13,07	1	1	35,88	42,70	34,34	40,89	-1,53	-1,80
COP	92,00	42,78	36,34	-	-	-	-	4,00	2,61	1	1	43,78	38,95	42,99	39,81	-0,79	0,851
TU1	94,00	43,71	37,13	-	-	-	-	5,00	3,27	-	-	43,71	40,40	43,34	41,83	-0,37	1,44
TU2	99,00	46,04	39,11	-	-	-	-	1,00	0,65	-	-	46,03	39,76	45,47	39,79	-0,56	0,03
88A	88,00	40,92	34,76	5,00	2,50	1,65	0,50	-	-	6	6	49,42	36,41	50,89	37,77	1,48	1,37
88B	92,00	42,78	36,34	-	-	-	-	5,00	3,27	1	1	43,78	39,60	43,16	39,35	-0,62	-0,25
CH1	47,00	21,86	18,57	-	-	-	-	15,00	9,80	30	30	51,86	28,37	53,52	30,36	1,67	1,99
CH2	18,00	8,37	7,11	-	-	-	-	4,00	2,61	72	72	80,37	9,72	81,04	11,15	0,68	1,42
TB	94,00	43,71	37,13	-	-	-	-	-	-	4	4	47,71	37,13	49,03	38,02	1,32	0,89
AM1	90,00	41,85	35,55	-	-	-	-	2,00	1,31	2	2	43,85	36,86	43,35	36,82	-0,50	-0,03
AM2	96,00	44,64	37,92	-	-	-	-	2,00	1,31	1	1	45,64	39,23	45,38	39,08	-0,26	-0,13
PIJ	73,00	33,95	28,84	-	-	-	-	15,00	9,1	2	2	35,95	38,64	36,87	39,41	0,93	-0,03
MP1	51,00	23,76	20,15	18,00	9,00	5,94	1,8	-	-	29	29	61,76	26,09	62,23	26,05	0,52	-0,03
MP2	50,00	23,25	19,75	17,00	8,50	5,61	1,7	-	-	30	30	61,75	25,36	61,41	25,82	-0,33	0,47

Tabla 19. Composición mineralógica (%) e Índice de Hincley (IH) de las muestras de caolines estudiados del estado Bolívar. Se han utilizado tres caolines de grado farmacéutico de referencia.

Samples	Kaolinite	Moscovita	Gibbsite	Quartz	Anatase	Rutile	Hematite	Gohetite	Ilmenite	Zircon	Cristoballite	Alunite	HI
MC	75		20	1	2		2						1.2
COP	92		4	1	2		1						0.7
TU1	94		5		1								1.3
TU2	99		1										1.2
88(A	88	5		6	1								1.4
88B	92		5	1	0		1		1				1.4
CH1	47		15	30	2	3	1	2					0.6
CH2	18		4	72		4	2						0.4
TB	94			4	1		1						0.9
AM1	90		2	2	1		5						0.8
AM2	74	13	3	8			2						0.7
PIJ	73		15	3	1		8			<1			0.9
MP1	51	18		29	1		1						0.5
MP2	50	17		30	1		2						0.8
<i>Caolines comerciales con grado farmaceutico</i>													
Guinama ^(a)	86	7		6									
K1004 ^(b)	97				3								
Acros ^(b)	95		1		2								
KX0007-1 ^(b)	62			19							11	8	

^aEn http://www.guinama.com/media/técnico/91694_FT%20Kaolin%20v02.pdf.

^bEn Dogan et al.2012 (semiquantitative calculations)

b) Composición mineralógica vs meteorización:

A continuación se evalúa la importancia de las fases mineralógicas presentes en las muestras de caolines del estado Bolívar que contribuyen a evaluar la intensidad de los procesos de meteorización en ambientes tropicales.

La existencia de minerales primarios (por ejemplo, micas) en las muestras AM2, MP1 Y MP2 evidencia un grado de transformación menor durante el proceso de formación de estos depósitos de caolín y por ende, sus índices de meteorización son más bajos en comparación con otras muestras (figura 13). Por otro lado, la muestra MC que presenta un 20% de gibbsita refleja un grado de meteorización más avanzada; Otros casos que reflejan la presencia de este mineral en menores proporciones son las muestras CH1, PIJ, TU1,88B, CH2, COP, AM1 y TU2 las cuales presentan altos índices de meteorización. En efecto, la intensidad de los procesos de meteorización se refleja generalmente en la formación de óxidos/hidróxidos de hierro y aluminio (hematita y gibbsita). En el caso de CH1 y CH2 del Tepuy Chimantá también se evidencia la presencia de gohetita. Briceño et al.1990 confirma que los procesos de meteorización que afectan las intrusiones de Diabasa de la Provincia Roraima han contribuido en la formación de gohetita, gibbsita y caolinita en zonas topográficas bajas como se destaca en estas muestras. Similar, la composición mineralógica de la muestra PIJ, destaca la presencia de óxidos de hierro y gibbsita los cuales forman parte del material bauxítico que se incluye en el perfil laterítico de los Pijiguaos, estado Bolívar. Estos minerales caracterizan las fases finales en los perfiles de meteorización (Schellmann, 1981) y para su formación no sólo se subraya la intensidad de la meteorización sino las condiciones climáticas, pluviométricas, topográficas y tectónicas que han afectado la región de estudio.

En este punto, es importante resaltar la presencia de hematita en la mayoría de las muestras (excepto TU1, TU2 y 88A) la cual también refleja el proceso de meteorización; los minerales primarios con hierro en su composición (micas, anfíboles, piroxenos, olivino, magnetita) tiende a formar óxidos e hidróxidos a través del proceso de oxidación en el cual los minerales originales con Fe tienen la forma de Fe^{2+} y se oxida a Fe^{3+} para formar así, hematita y gohetita. Por lo tanto, la naturaleza de los minerales que componen la roca fuente, desempeñan un

papel determinante en la formación de nuevos productos que serán termodinámicamente estables bajo las condiciones de meteorización.

c) Composición mineralógica y área salud:

Desde el punto de vista de pureza mineralógica, cerca de la mitad de las muestras estudiadas muestran una composición con más del 75% de caolinita y similar a aquellas muestras comerciales referenciadas con grado farmacéutico como el caolín de Guimaraes, muy equivalente a la muestra 88A. Sin embargo esta última presenta mayor contenido de anatasa. Dogan et al. 2012 encontró caolines de grado farmacéutico contaminados hasta con 3% de anatasa lo cual implica un porcentaje mayor que el de las muestras estudiadas y deja en evidencia que es muy común encontrar esta fase accesoria en caolines que podrían ser usados en la industria médica. De igual forma, las impurezas relativas a óxidos de Ti-Fe podrían ser removidas por diferentes métodos como separación física como por ejemplo, la separación magnética (Schulze y Dixon, 1979) o bien, por procesos químicos (Xia et al. 2017; Larroyd and Sampaio 2002; Maynard et al. 1968) ya que a que estos minerales suelen concentrar una gran cantidad de elementos tóxicos para la salud humana.

Debido a su abundancia en la corteza terrestre, la sílice cristalina (especialmente el cuarzo) recibe una importante atención en la industria farmacéutica y cosmética ya que generalmente está presente en todos los depósitos y ocurrencias de caolín en la naturaleza. Una cantidad superior a 6% de este mineral debe ser evitada y por lo tanto, debe ser removido en función de prevenir efectos adversos tales como desorden anormal de autoinmunidad y cáncer (Mascolo et al. 1999, 2004). Consecuentemente, la presencia de importantes cantidades de cuarzo en muestras como CH2, CH1, AM2, MP1 y MP2 (>6%) podrían requerir algún tratamiento para reducir las cantidades de esta fase cristalina, de lo contrario estas muestras deben ser excluidas (tabla 2). Dogan et al. 2012 encontró caolines de grado farmacéutico contaminados con hasta 19% de cuarzo sin embargo estos datos son reportados usando el método de semicuantificación a partir de la técnica de DRX lo cual conlleva a porcentaje de error mucho más altos en los valores reportados. La remoción de este mineral ha sido propuesta por el método de flotación (Mercade, 1975; Bu et al. 2017).

d) Cristalinidad:

A continuación se determina y se discute la cristalinidad de las muestras la cual viene expresada por el índice de Hinckley (HI) medido a partir de los patrones de los difractogramas de cada muestra.

De esta manera, las muestras MC, COP, TU1, TU2, 88A, 88B, TB, AM1, PIJ Y AM2 fueron clasificadas como ordenadas ($HI > 0.7$) según Kogel et al., 2006; Entre ellas se destaca a las muestras MC, TU1, TU2, 88A y 88B por su alta cristalinidad ($HI > 1$). En contraste, las muestras MP1, CH1 y CH2 fueron clasificadas como pobremente ordenadas ($HI < 0.7$). Una baja cristalinidad refleja mayores degradaciones estructurales por el efecto de la hidrólisis durante la meteorización de las rocas por exposición prolongada en condiciones de estabilidad tectónica (Gaviria, 1993; Osorio et al. 2011). Delgado et al. 2011 atribuyó que las caolinitas de alta cristalinidad estaban asociadas a vetillas de cuarzo y presencia de sulfuros de estos depósitos y por lo tanto correspondían a la acción de fluidos hidrotermales. En efecto, las muestras del estado Bolívar clasificadas como bien ordenadas poseen altas concentraciones de elementos químicos asociados a alteración hidrotermal (S, Ba y Sr) lo que refleja su posible influencia.

Por lo tanto, la variación en la cristalinidad para las muestras de caolines estudiadas ($HI: 0.4-1.4$) reflejan diferentes fuentes de origen, que envuelven alteraciones hidrotermales, meteorización in-situ o ambas (por ejemplo, Boulvais et al., 2000); en consecuencia, dependen de las condiciones fisicoquímicas que imperan durante el proceso de formación.

e) Cristalinidad y aplicación en el área de la salud:

En aplicaciones farmacéuticas, Delgado et al. (1994) encontró una correlación positiva entre la cristalinidad de la caolinita y la liberación de la droga estudiada (amilobarbitona sódica). Así mismo, indican que el proceso de desorción en la arcilla es el parámetro controlante de la eficiencia de la formulación, lo cual es importante en la selección de la arcilla como excipiente ya que el fármaco debe liberarse de la arcilla en el momento deseado para ejercer su acción farmacológica. Según estos estudios, las muestras COP, CH1, CH2, AM2 y MP1 serían más eficientes como excipientes. Por otro lado, Ptacek et al., 2013 y Wardhana et al., 2014 demuestran una correlación positiva entre la cristalinidad y el incremento de la

actividad de superficie adsorbente. De ser así, las muestras MC, TU1, TU2, 88A y 88B, tienen mayor eficiencia en su uso como principio activo. Finalmente, en lo que se refiere a aplicaciones tópicas (como antiaglomerantes, agentes de suspensión, peloides) existe un mayor beneficio en aquellas arcillas con baja cristalinidad (Ndlovu et al.2015), lo cual puede estar relacionado directamente a la viscosidad. Por lo tanto, la cristalinidad de la caolinita depende de varios factores e influye en las propiedades reológicas, tixotrópicas y mecánicas (Murray and Lyons 1955,1959; Ndlovu et al.2015).

4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Furier.

Los espectros FT-IR de las muestras estudiadas son mostrados en la figura 13. Las bandas IR asociadas a la caolinita corresponden a las vibraciones de los enlaces de su estructura, Si-O de los tetraedros de silicio, Al-O y Al-O-H de los octaedros de Aluminio y Si-O-Al de las uniones $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$. En general, los espectros obtenidos son propios de caolinita, con bandas de absorción en la zona de alta frecuencia entre 3695 y 3620 cm^{-1} debido a vibraciones de los enlaces de OH- en esta arcilla, tanto de los grupos Al-OH como del agua. Las bandas 3695 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} se deben a la vibración de los grupos OH basales (hidroxilos libres); mientras que la banda 3621 cm^{-1} se atribuye a la vibración de OH estructurales internos (OH unidos) (Besoain, 1985).

Por su parte, en las muestras PIJ, AM1, COP, MC, TU1 y Km88B se aprecia una banda en 3525 cm^{-1} , la cual está asociada con la gibbsita. Por otro lado, en la región de baja frecuencia, la banda de 1113 cm^{-1} y el doblete alrededor de 1040 y 1010 cm^{-1} junto con la banda a 915 cm^{-1} son característicos de la caolinita y se deben a vibraciones Si-O (Farmer et al., 1979). Otra serie de bandas a 796 , 753 , 695 , 545 y 470 cm^{-1} se deben a vibraciones de enlace Si-O-Al, y también son propias de la caolinita y de la gibbsita (en este último caso se verán a 806 cm^{-1} , 747 cm^{-1} y 530 cm^{-1})

Otro aspecto fundamental son las variaciones de intensidad entre muestras, especialmente en las longitudes de onda entre 3695 y 3620 cm^{-1} debidas a la baja cristalinidad de la caolinita o la concentración de este mineral. Éste último es el caso de las muestras Ch1 y Ch2 En donde

se observa, que las bandas características de la caolinita ubicadas en 3694, 3620, 911 cm^{-1} , son bastante débiles en este espectro debido a la baja concentración de este mineral al compararlas con otras muestras.

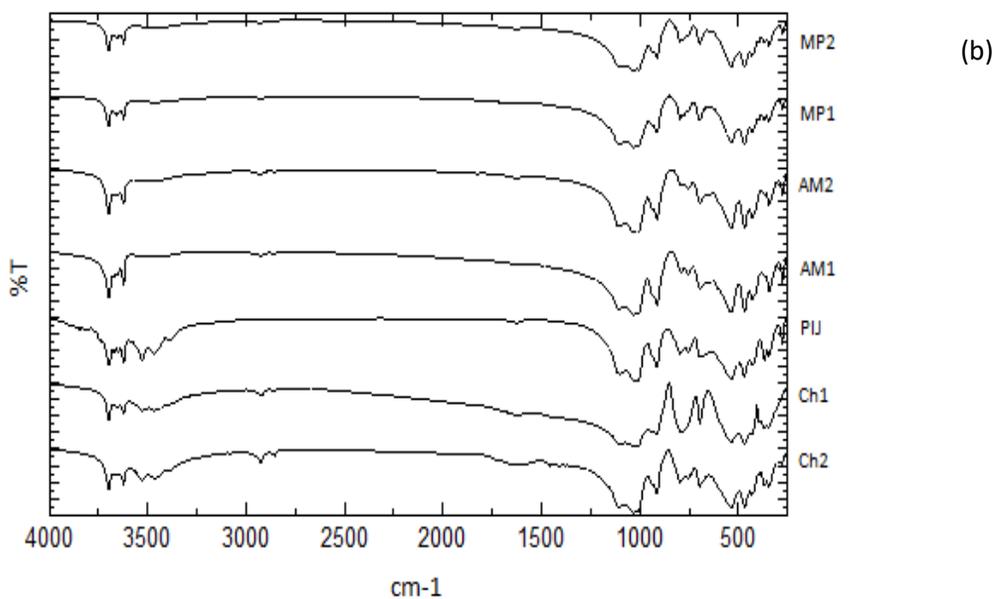
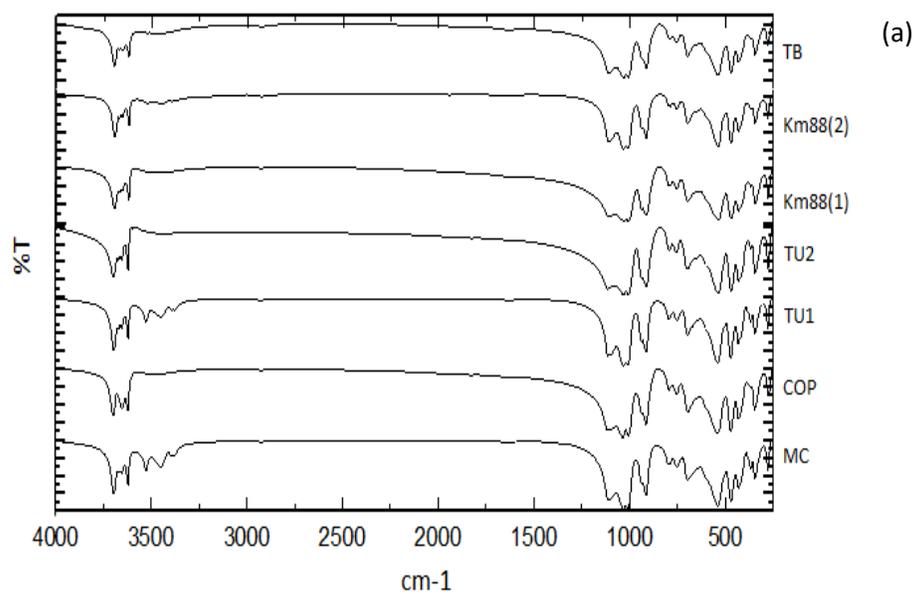


Figura 13. Bandas de absorción de las muestras (a) TB, 88A, 88B, TU1, TU2, COP, MC y (b) MP2, MP1, AM2, AM1, PIJ, Ch1, Ch2

4.2 Propiedades físicas y fisicoquímicas:

En el siguiente apartado se realiza la caracterización físico-química de los caolines del estado Bolívar en base a sus propiedades físicas tales como tamaño de grano (mediante granulometría láser), morfología (análisis fisicoquímico MEB/EDS), textura (MFA) y color (análisis fisicoquímico por medio de la correlación de parámetros cromáticos y relaciones con los elementos determinados en la sección anterior). Estas propiedades son fundamentales para evaluar su potencial en usos farmacéuticos, cosméticos y terapéuticos de estas arcillas.

4.2.1. Distribución de tamaño de grano

La distribución de tamaños de partícula se ha tomado en un rango de 0.3 a 53 μm (figura 14). En detalle, La figura 15 muestra las curvas granulométricas para cada una de las muestras estudiadas.

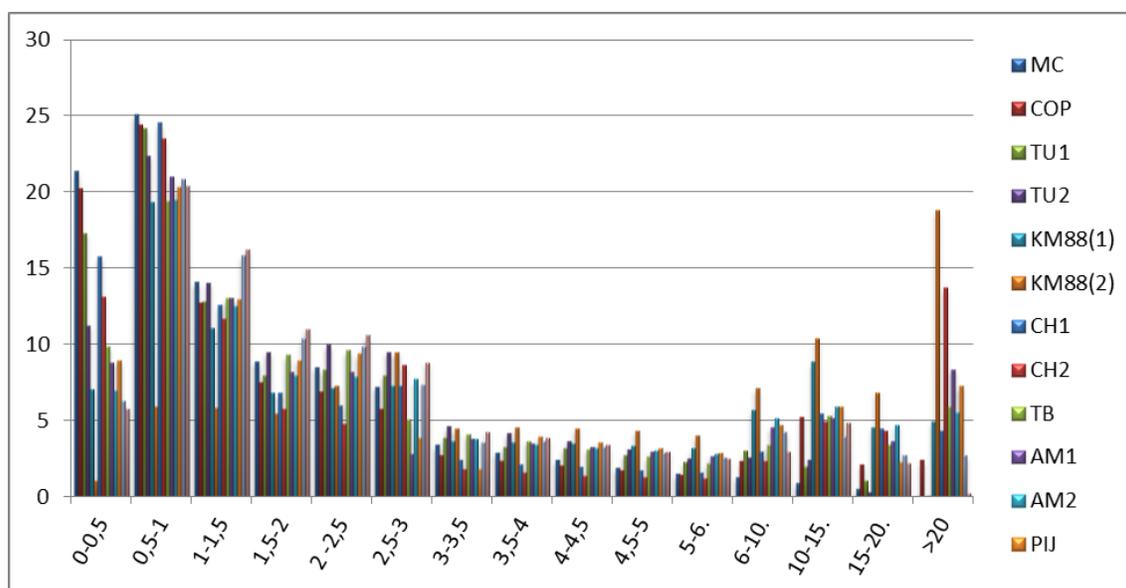


Figura 14 . Distribución de tamaño de grano de las muestra estudiadas.

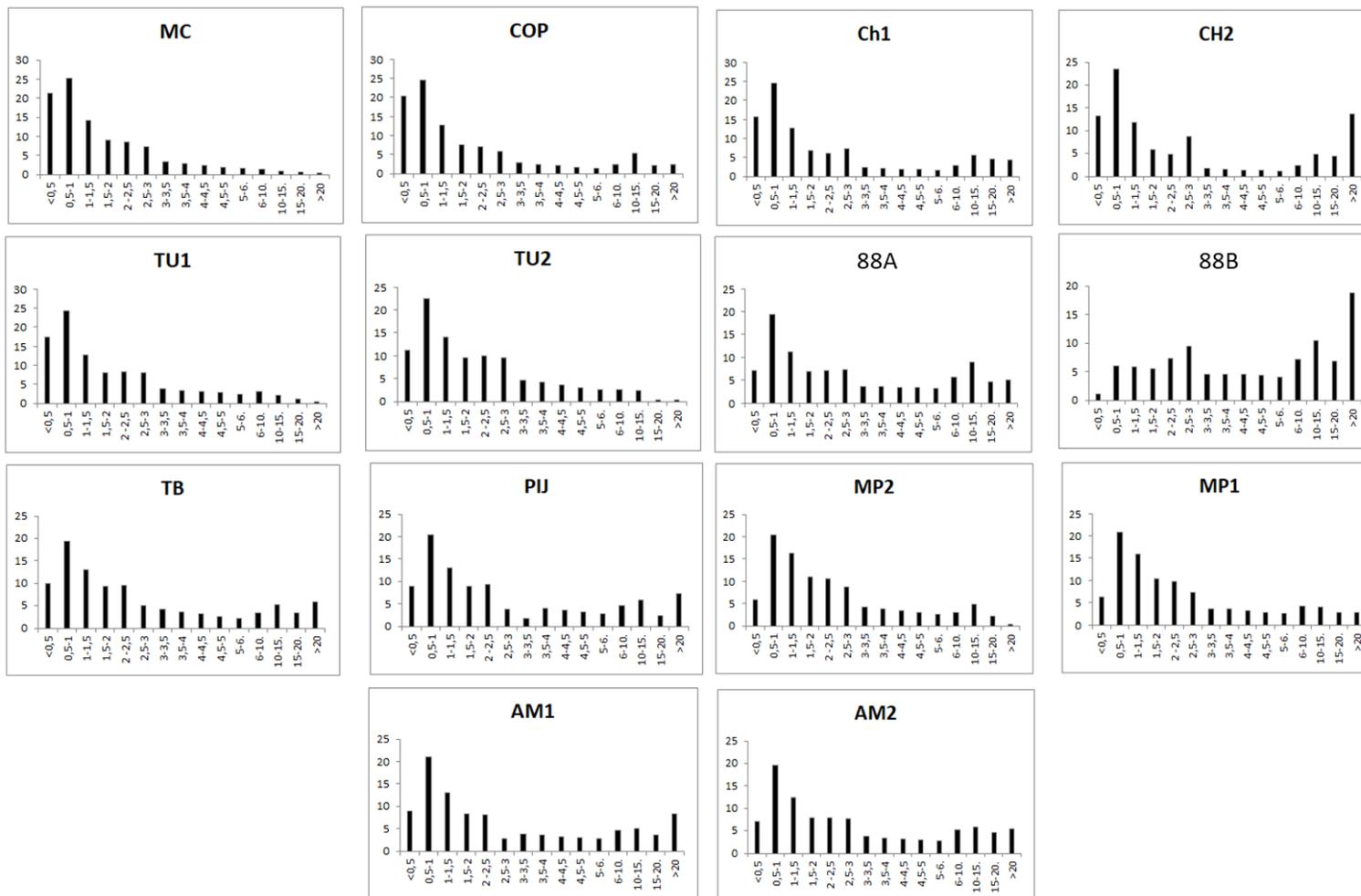


Figura 15. Distribución de tamaño de grano de las muestras MC, COP, TU1, TU2Ch1,Ch2, 88A, 88B, TB, PIJ, AM1, AM2, MP2, MP1

En general, las muestras presentan curvas con un comportamiento bimodal (excepto la muestra MC), con un máximo principal entre 0.5 y 1 micra y un segundo máximo entre 10 y 15µm, probablemente como consecuencia de varios factores, entre ellos, a) la presencia de otras fases asociadas irregulares como el cuarzo y fases con morfologías alargadas como micas, y b) la formación de agregados de gran tamaño. En efecto la capacidad de las caolinitas para formar agregados es frecuente por lo tanto los diagramas no presentan simetría (no son uniformes) ya que a medida que pasa el tiempo las partículas de caolinita en suspensión tienden a aglomerarse reflejando una tendencia menor de disminución del % de partículas con tamaños superiores a 1.5µm.

Se destaca que la mitad del total de las partículas tienen un tamaño inferior a 2 µm a excepción de la muestra 88B que contiene la mayor frecuencia de partículas por encima de 5µm (tabla 20) posiblemente por la formación más rápida de agregados.

Tabla 20. Análisis granulométrico: Percentil en µm de las muestras estudiadas

Samples	D10	D50	D90
MC	0.434	1.047	4.194
COP	0.444	1.119	10.866
TU4	0.470	1.244	5.607
TU6	0.532	1.548	5.723
88(A)	0.582	2.292	15.806
88(B)	1.088	5.1	39.104
Ch1	0.485	1.292	17.085
Ch2	0.511	1.551	52.732
TB	0.550	1.813	13.445
AM1	0.567	1.831	12.155
AM2	0.599	2.113	15.063
PIJ	0.565	1.834	8.976
MP	0.600	1.707	8.226
MP2	0.619	1.735	7.528

1.2 El tamaño de grano y su efecto en el sector salud

En general, el tamaño fino de estas partículas analizadas es importante en su aplicación para productos farmacéuticos y cosméticos. Efectivamente, Poensin et al.2003 indica que

partículas entre 3.6 y 24.1 μm son favorables en usos cosméticos considerando que polvos finos proveen mayor adhesión y suavidad cuando son aplicados en la piel. Por otro lado Darío et al, 2014 indica que partículas menores a 63 μm pueden tener efectos antiinflamatorios, favorecen la hidratación de la piel y retienen la humedad debido a que se adhieren fácilmente a la piel. Por lo tanto, el tamaño de las partículas estudiadas es adecuado para aplicaciones en el área de la salud.

4.2.1. Caracterización morfológica por medio de Microscopía Electrónica de Barrido

En términos generales la caolinita en las muestras de caolín se muestra como placas euhedrales a subhedrales con contactos cara a cara y morfología pseudo-hexagonal a hexagonal. Esta morfología es típica de este mineral. Usualmente las partículas son finas (< 2 μm) lo cual es coherente con el análisis granulométrico. En la Figura 16 y 17 se presentan imágenes a bajos aumentos de cada una de las muestras de caolín observando así las diferencias principales entre cada una de ellas.

Las muestras TU1, TU2, MC, 88A, 88B, MP1 y MP2 presentan características similares entre ellas con relación a su tamaño (<2 μm), forma y agregados. Frecuentemente se observa la formación de agrupaciones de placas en forma de libro o vermiforme (Keller, 1978;). Además, es posible distinguir dos grupos de partículas acorde al tamaño de grano: el primero formado por grandes cristales con bordes rectos y con dimensiones de hasta 2 μm , que conforman la mayoría de la población y un segundo grupo formado por pequeños cristales entre 150 y 50 nm, que fueron observados superpuestos sobre los grandes cristales. Pese a que la mayoría de los cristales corresponden principalmente a caolinita se destaca otra variedad de minerales presentes correspondientes a las fases asociadas. Así, en las muestras Km88A, MP1 y MP2 se distinguen placas irregulares correspondientes posiblemente a muscovita, y partículas de hasta 1.5 μm asociadas a cristales de cuarzo confirmando la composición mineralógica estudiada previamente por medio de DRX. Otra particularidad de la muestra 88A es la flexibilidad de las placas de caolinita como se observa en la figura 16, fotografía 88B-(B). Esto es debido a que existen algunos defectos en la superficie de estas caolinitas tales como superficies rotas, probablemente como resultado de daños mecánicos o

defectos cristalográficos que están fuertemente asociados con las características de adsorción de la caolinita (Qiu et al.2014). Esto es importante desde el punto de vista geoquímico ya que genera fenómenos de intercambio iónico en el cual dado que los bordes son positivos, se adsorben aniones y los cristales se hacen completamente negativos, predominando entonces las fuerzas repulsivas interlaminares.

Por su parte, las muestras COP, TB, AM1 y AM2 presentan cristales de menor tamaño (<1µm) en comparación con las anteriores. COP y TB son las más homogéneas, con cristales de caolinita de 200 nm promedio para COP y 600nm para TB. Es frecuente la formación de aglomerados irregulares y ocasionalmente se observan la agrupación en forma de libros en la muestra TB, con un espesor entre 5 y 10 µm de longitud como se muestra en la figura 2 fotografía TB-2. Además, en esta última muestra, es notable la presencia de partículas esféricas (de 50nm a 100nm de diámetro) y fases tubulares con menor frecuencia (alrededor de 300nm) posiblemente debido a la presencia de Halloysita, un mineral del grupo de la caolinita formado en los primeros estados de alteración y que subsecuentemente cambia a caolinita de acuerdo al incremento del gradiente de meteorización (Irfan, 1996; Espinoza y Meléndez, 2012). AM1 y AM2 también muestran con mayor frecuencia halloysita con hábito tubular y que pueden llegar a medir 3µm. Por otro lado en AM1 y AM2 es posible distinguir caolinitas que pueden llegar a medir 50 nm, superpuestas en cristales más grandes de hasta 1µm.

Finalmente, las muestras CH1, CH2 y PIJ se caracterizaron por partículas heterogéneas de gran tamaño. En la muestra PIJ las partículas son más angulosas y se destaca la formación de agregados. Por su parte CH1 y CH2 presentan la mayor diversidad de morfologías debido a la mezcla de fases mineralógicas (caolinita, cuarzo, óxidos).

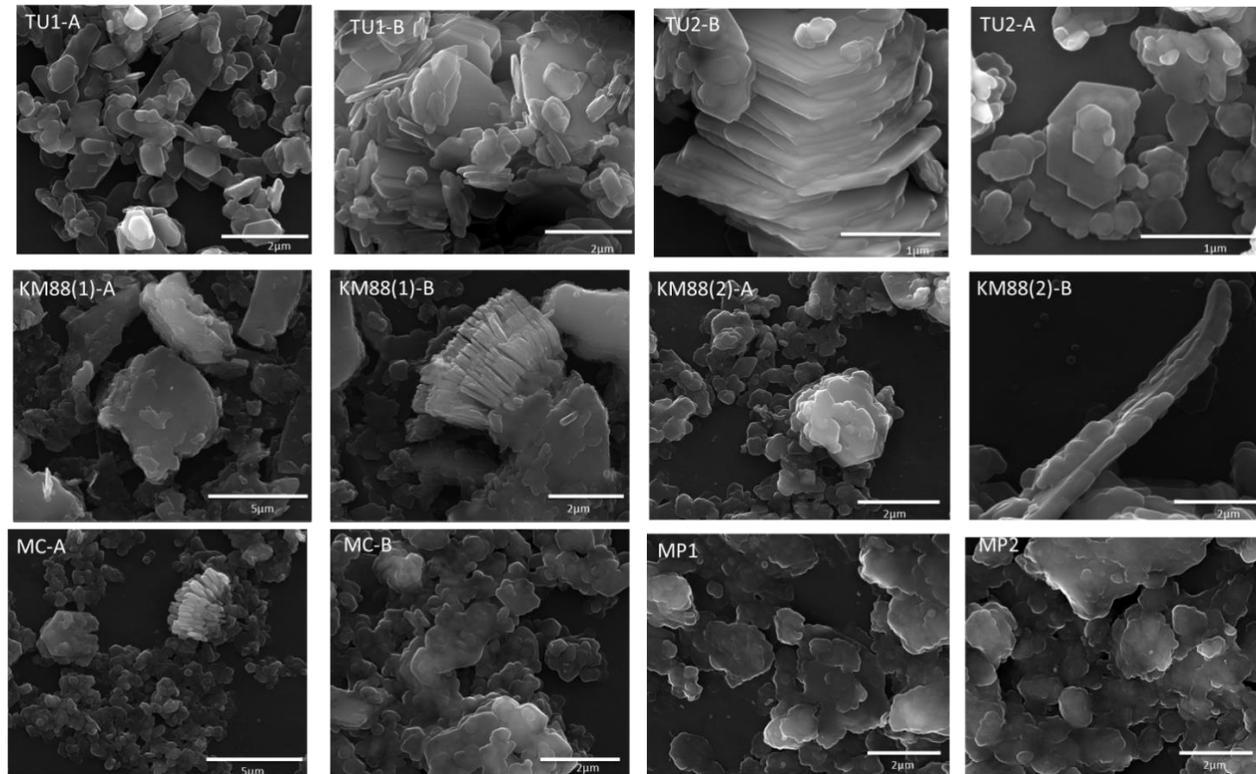


Figura 16. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras TU1, TU2, Km88(1), Km88(2), Mp1, Mp2 y MC. TU1. Placas Pseudo-hexagonales de caolinita con elongación preferencial (A y B); TU2. Formación de apilamiento de placas de caolinita en forma de libro o abanico (A) con morfología euhedral (B); KM88(1). Grandes placas de Caolinita con partículas más pequeñas en su plano basal (A) y típica formación de apilamientos de placas (B); KM88(2) Placas Pseudo-hexagonales (A) con deformación en los bordes (B); MC. Grandes placas formando apilamientos en abanico (A) y pequeñas partículas superpuestas (B); MP1 y MP2 Cristales de Caolinita subhedral con bordes poco definidos

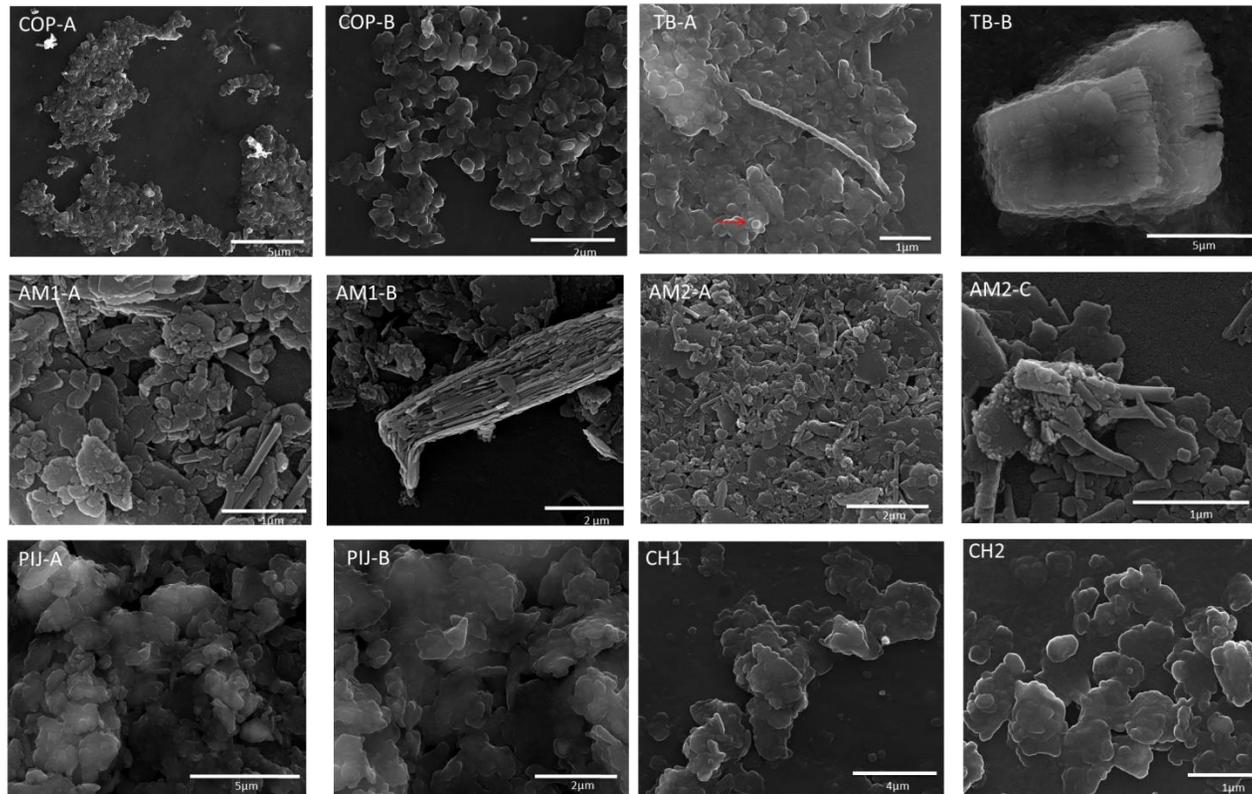


Figura 19. Imágenes de microscopía electrónica de Barrido de las muestras COP, TB, AM1, AM2, PIJ, CH1 y CH2. COP: pequeños cristales de Caolinita (A) formando aglomerados irregulares (B); TB Partículas esféricas (flecha) y tubulares de Halloysita (A) en conjunto con cristales de Caolinita que pueden apilarse en forma de abanico (B); AM1 pequeños cristales de Caolinita superpuestos en grandes cristales (A) con deformación en los bordes al formar aglomerados (B); AM2 Cristales de Caolinita, nanotubos de Halloysita prismáticos (A) y precipitación de partículas más pequeñas (B); PIJ Grandes aglomerados de cristales de Caolinita (A y B); Ch1 y Ch2: Partículas irregulares de Cuarzo y placas de Caolinita

Análisis composicional por Espectroscopia Dispersiva de Energía de Rayos X (EDS)

A continuación se presentan y se discuten los análisis puntuales realizados por EDS a fin de aportar datos relativos en la identificación de elementos químicos y sus proporciones relativas dentro de las fases mineralógicas constituyentes de los caolines del estado Bolívar.

En la muestra MC del Cerro Monte Cristo, estado Bolívar, se identificó un cristal de anatasa (TiO_2), una de las impurezas más comunes asociadas a esta arcilla (figura 18). El análisis puntual permitió obtener un relación $\text{Ti/O} = 1.3$, muy cercana a la relación entre estos elementos en la anatasa ideal ($\text{Ti/O} = 1.49$).

Por su parte en las muestras TU1 y TU2 de la localidad de Tumeremo, estado Bolívar se evidencio detalle de los fosfatos en estos caolines. En la muestra TU1 se identificó un cristal con P y Ca (figura 19) tratándose de un fosfato de calcio, posiblemente crandallita $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, un mineral formado durante meteorización extrema de la roca fuente a partir de los procesos de disolución y recristalización. Asimismo en la muestra TU2 fue identificado el P y el Ca pero se distinguen de forma notable los picos de La (figura 20), el cual ocurre como sustitución isomórfica Ca-La. Los elementos del grupo de las tierras raras tienden a unirse a los fosfatos. En efecto Otero et al., 2005 encuentra que los fosfatos naturales pueden contener $\sum\text{REE}$ en el rango 0,1 ta 1%. Finalmente es importante destacar en la muestra TU2 la presencia de oro (figura 21), posiblemente debido a eventos hidrotermales. En efecto, cerca de la localidad estudiada se encuentra la región más importante de mineralizaciones de oro (el Callao, estado Bolivar). Este elemento en el sector salud es clasificado en la clase 2B ya que causa efectos adversos a la salud humana al exceder los límites propuestos según la Farmacopedia USA y EUROPEA (USP 36-NF 31,2013; Ep 7.0.2011). Sin embargo los estudios de IPC-MSS para el Au no fueron realizados por lo cual, su detección en esta muestra debe considerarse importante.

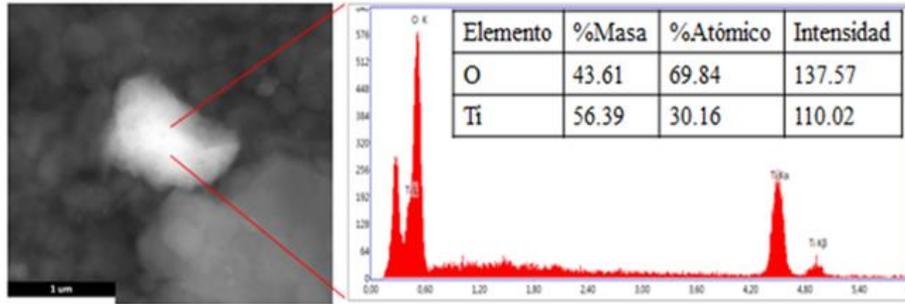
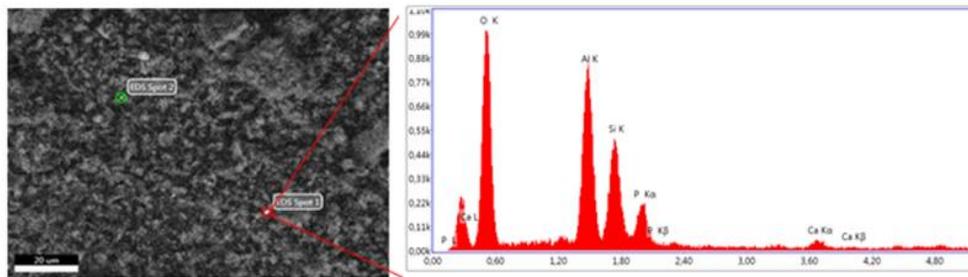


Figura 18. Espectro de EDS de la muestra MC en donde se identifica un cristal de anatasa (TiO₂)



Elemento	%Masa	%Atómico	Intensidad
O	59.49	72.13	314.26
Al	19.29	13.87	288.93
Si	13.28	9.17	178.96
P	6.87	4.3	74.86
Ca	1.07	0.52	10.39

Active Windows

Figura 19. Espectro de EDS de la muestra TU1 en donde se detecta un fosfato de calcio, posiblemente crandallita CaAl₃(PO₄)₂(OH)₅·(H₂O).

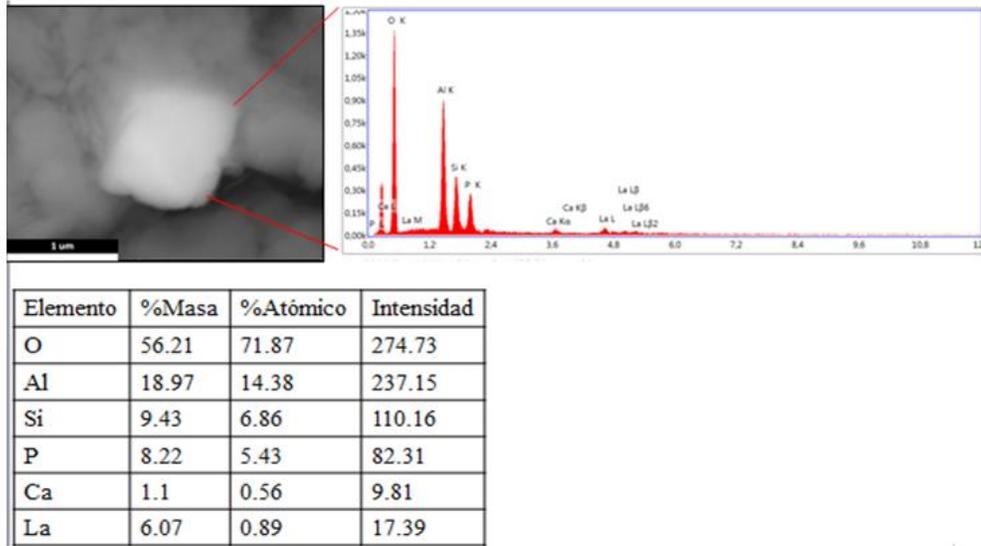


Figura 20. Espectro de EDS de la muestra TU2 en donde se identifica un cristal de fosfato de Ca con sustituciones de La.

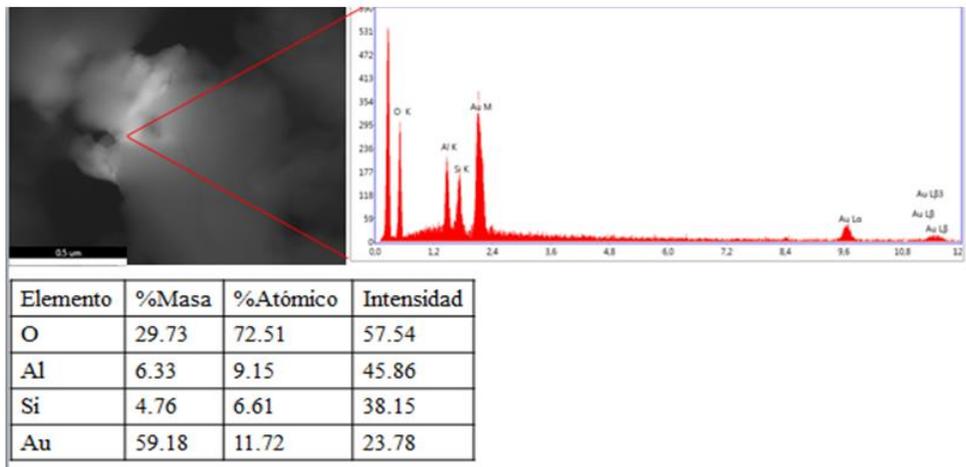


Figura 21. Espectro de EDS de la muestra TU2 en donde se identifica trazas de oro en caolinita

Finalmente fueron identificadas otras fases accesorias, específicamente en el análisis de las muestras PIJ y MP2. En el primer caso se identificó un cristal de circón, con sustituciones parciales de Zr-Th-Fe (Figura 22). En efecto, la muestra PIJ contiene la mayor concentración de Zr en comparación con el resto de las muestras (7055ppm) por lo cual fue más fácil ubicar estos cristales. Por su parte, es destacable la presencia de un mayor % de K₂O en la muestra

MP2 por lo cual al realizar el microanálisis con EDS se determinó que las placas mas irregulares en esta muestra correspondían a muscovita (figura 23)

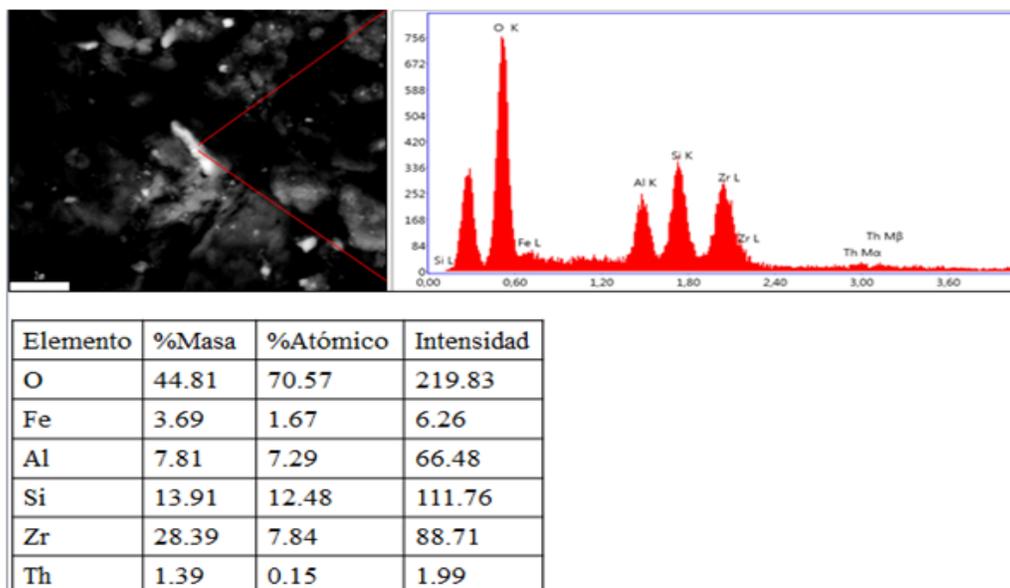


Figura 22. Espectro de EDS de la muestra PIJ en donde se identifica un cristal de hierro-circón (Fe-ZrSiO_4)

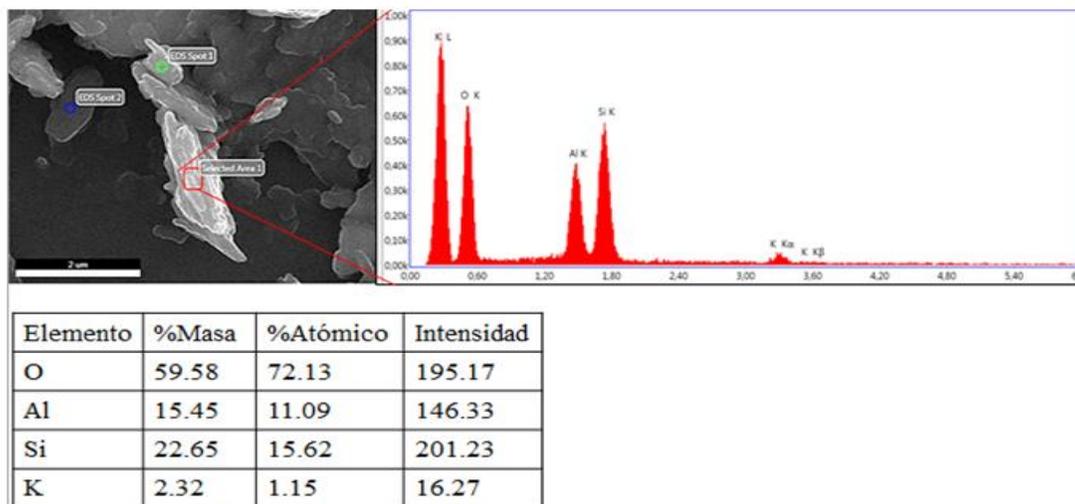


Figura 23. Espectro de EDS de la muestra MP1 en donde se identifica un cristal de mica (muscovita)

4.2.3. Caracterización morfológica por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

A continuación fueron evaluadas las características superficiales de cuatro arcillas seleccionadas (TU2, COP, KM88 y AM2), a escala nanométrica y de manera no destructiva, empleando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica. Una característica típica de la superficie de las arcillas es su compleja topografía que incluye, entre otros rasgos, huecos de disolución, microfisuras, escalones, terrazas e islotes. Esa heterogeneidad puede ser contemplada por MFA. Además, la comprensión de las características superficiales (inclusive la rugosidad de los planos) es fundamental ya que es aquí donde ocurren los fenómenos de adsorción e intercambio iónico de las arcillas.

En la muestra TU2 se observó cristales de caolinita superpuestos entre sí con una superficie basal (001) suave y bordes escalonados (Figura 24A). Por su parte en el perfil topográfico se identifica una primera placa lisa de 8nm de espesor y 750 nm de longitud, con superficie ondulada y una segunda placa de caolinita que se superpone en otra de 20nm de espesor y 950nm de longitud. La flexibilidad exhibida es atribuida a su propiedad de plasticidad con poca tendencia a fracturarse pero que, sin embargo, fácilmente se desgarran en sus bordes. Estas irregularidades en los bordes podría ser interpretado debido a condiciones químicas locales a lo largo de las aristas, e incluso pero menos probable a una subsecuente corrosión después de su formación por disoluciones pobres en sílice que emigran a través de los poros (Flörke et al. (1976). Por su parte, la muestra 88A (Figura 24C) revela un mosaico de pequeños cristales pseudo hexagonales (alrededor de 50nm de elongación) superpuestos entre sí, similar a TU2. La facilidad de la división entre laminas es controlada por fuerzas entre capas, las cuales pueden ser de naturaleza iónica o en algunos casos pueden ser enlaces de hidrogeno o fuerzas de Van der Waals (King, 1982).

Finalmente, en contraste con las muestras anteriores, la muestra COP (Figura 24B) se presenta como cristales redondeados que se agrupan formando aglomerados irregulares.

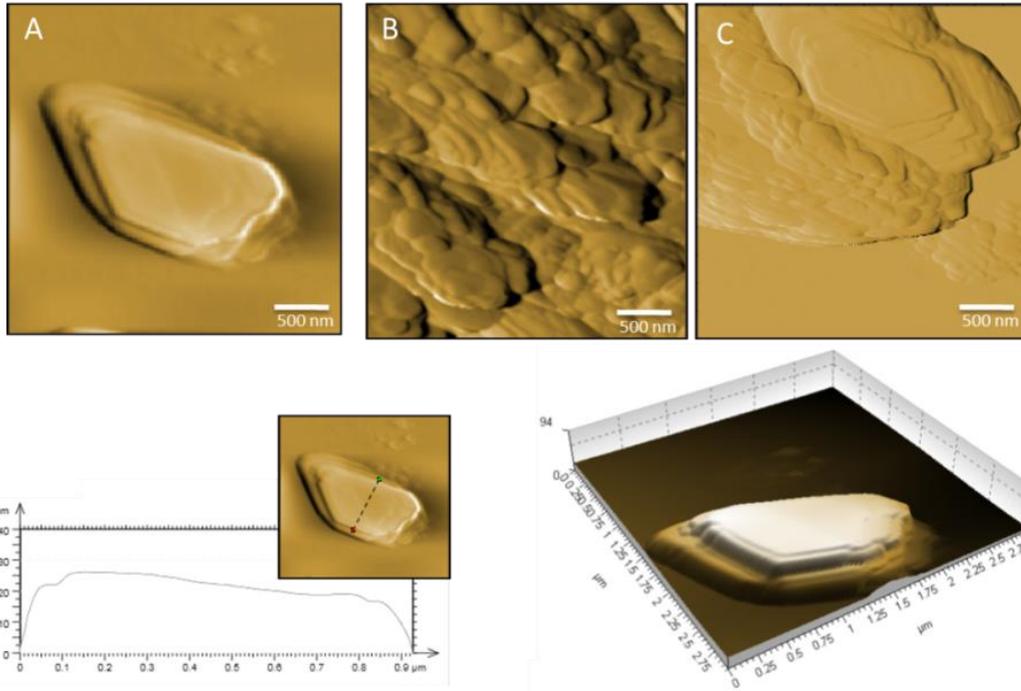


Figura 24. Imágenes topográficas de Microscopía de Fuerza Atómica en modo Tapping de las muestras seleccionadas. A: TU1; B: COP; C:88A. El perfil topográfico de la muestra TU1 muestra el espesor de dos placas de Caolinita en contacto cara-cara. En la imagen en tres dimensiones (3D) es posible observar escalones en los bordes de las placas de Caolinita de la muestra TU1.

Por otro lado, La figura 25 muestra la imagen topográfica, de amplitud y de fase de nanotubos de halloysita de la muestra AM2. Esta forma tubular alargada es la más típica en este mineral debido a que está relativamente mejor cristalizada (Brigattiet al., 2006; Joussein et al., 2005) generando una estructura con cavidad nanotubular. Además, se determinó con detalle las dimensiones de un nanotubo (perfiles topográficos) las cuales corresponden a 1.4 μm de largo y 150nm de ancho. La forma cilíndrica a causa de la curvatura de las láminas 1:1, es producida por un desajuste en la alineación de la capa tetraédrica de Si unida a la capa octaédrica de Al (Bates et al., 1950). La imagen de fase indica una única composición en el área analizada (correspondiente a la fase de halloysita).

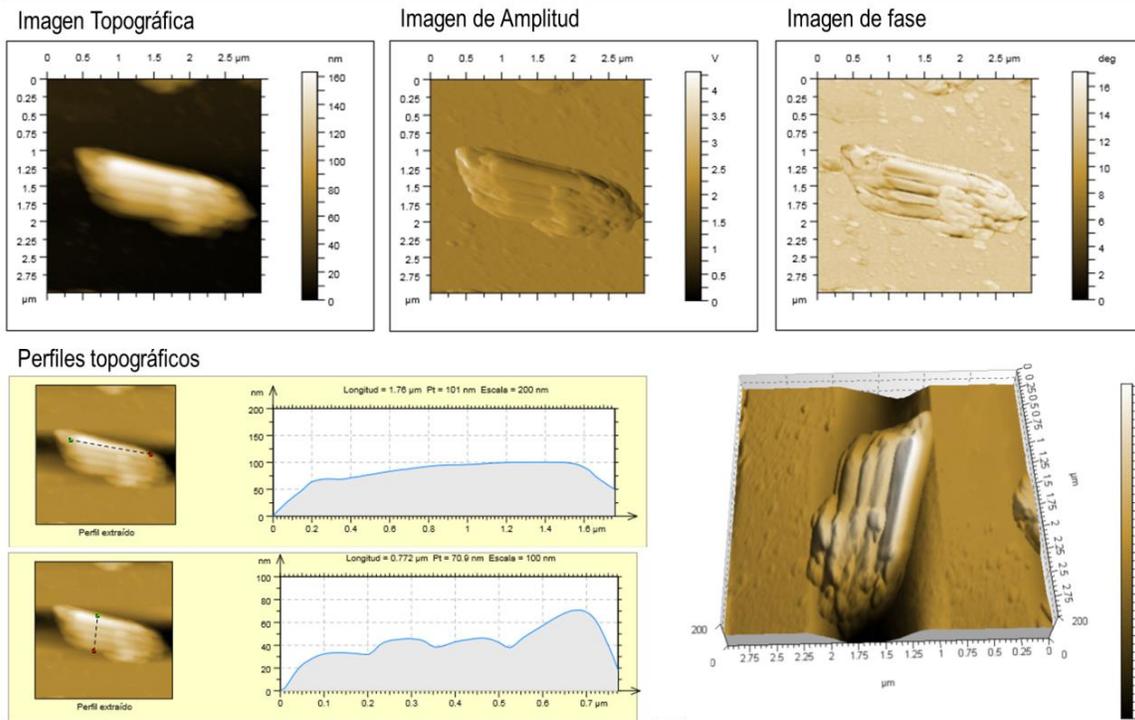


Figura 25. Imagen topográfica, de amplitud y de fase de nanotubos de halloysita, Muestra AM2. Los perfiles topográficos indican las medidas de longitud y radio de un nanotubo de halloysita. Se muestra imagen 3D

4.2.3 Color

El color de las muestras estudiadas ha sido cuantitativamente caracterizado en términos de coordenadas colorimétricas a partir de los parámetros $L^* a^* b^*$. El parámetro “L” expresa luminosidad en una escala del 0 al 100. El color rojo/verde es indicado por “a” desde el valor positivo para rojo y valor negativo para verde mientras que el amarillo/azul es indicado por “b” desde el valor positivo para el amarillo y negativo para el azul. La relación entre los parámetros a y b es graficada en la figura 28

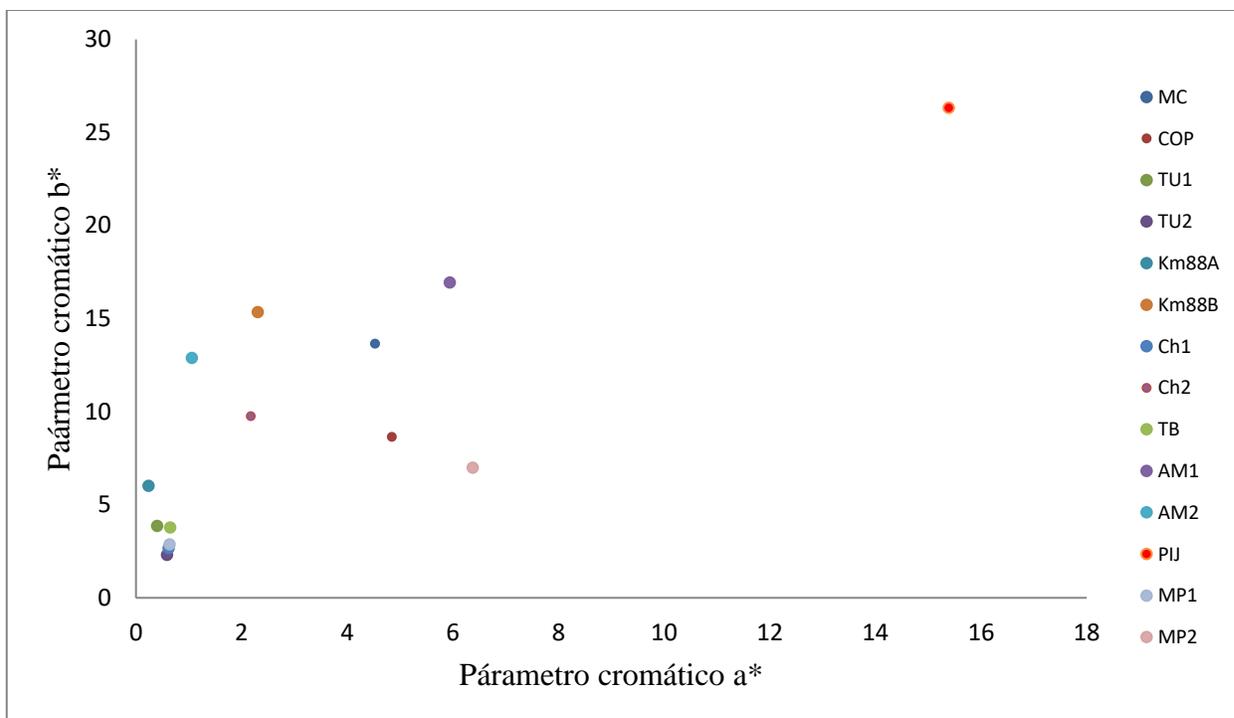


Figura 26. Relación entre parámetros cromáticos a y b

Los valores positivos del parámetro a^* van desde ($a^*:2,3-26.3$) e indican una tendencia al rojo, influenciada por la presencia de cationes de Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ti^{4+} en ciertos minerales como óxidos de Fe y Ti en la muestra. Esto es fuertemente reflejado en la muestra PIJ que contiene un alto contenido de hematita. Los valores del parámetro b^* van desde ($b^*:0,2-26.3$) e indican una tendencia al amarillo influenciada por el contenido de Fe^{3+} .

Los parámetros de color según la CIE- $L^*a^*b^*$ (Comisión Internacional de Iluminación-parámetros) (Tabla 18) mostraron que 9 muestras de caolín (MC, COP, TU1, TU2, 88A, 88B, TB, PIJ, AM2) blancas a simple vista, eran de alta luminosidad ($L^*: 84.1-95.4$) mientras que otras reflejaron bajos valores como Ch1, Ch2, AM2, MP1 y MP2 ($L^:<84$) siendo Ch2 la de menor luminosidad ($L^*:63.3$). Esto puede estar influenciado por el porcentaje de fases asociadas a la caolinita.

Tabla 18. Parámetros de color CIELAB

	WIH %	L*	a*	b*
MC	78,68	85,9	4,5	13,6
COP	78,73	84,1	4,9	8,6
TU1	92,43	94,6	0,4	3,8
TU2	93,95	95,4	0,6	2,3
88A	89,77	93,2	0,2	6,0
88B	80,96	89,5	2,3	15,3
CH1	60,74	67,0	0,6	5,9
CH2	56,53	63,3	2,2	9,8
TB	87,68	90,5	0,7	3,8
AM1	75,67	89,5	5,9	16,9
AM2	67,25	79,4	1,1	12,9
PIJ	82,33	66,3	15,4	26,3
MP1	72,46	83,2	0,6	2,9
MP2	54,99	75,6	6,4	7,0

a) Relaciones entre el color y la composición química:

Las correlaciones entre los parámetros de color y la composición química elemental de los caolines (figura 27) respaldan algunas de las relaciones mineralógicas ya descritas. En efecto, existe una correlación positiva entre el parámetro a y b (rojo y amarillo) y el óxido de hierro (figura 27A y 27b). Por el contrario no hay correlación entre TiO_2 y estos parámetros indicando una influencia menor o nula (figura 23c y 23d).

Con respecto al parámetro L^* , Chandrasekhar (1996), atribuye la disminución de luminosidad a los óxidos de hierro presentes en el proceso de caolinización. En las muestras estudiadas, tanto el óxido de titanio como el óxido de hierro contribuyen en la opacidad del caolín (Figura 27e y 27f). Las correlaciones negativas entre TiO_2 y L^* han sido reportadas por varios autores (Bundy y Ishley, 1991; de Mesquita et al., 1996; Raghavan et al., 1997) debido a que ese mineral posee diafanidad opaca y disminuye la luminosidad de la arcilla. Por el contrario existe una tendencia positiva entre L^* y Al_2O_3 , que contribuye además con la pigmentación blanca, por lo tanto aquellas muestras con mayor Al_2O_3 y por ende, con mayor contenido de Gibbsita, son más claras y menos coloreadas (Figura 27g).

El Índice de Blancura según Hunter (WIH) refleja un color blanco de las muestras entre 93,95%- 54,9% (Tabla 22). Las muestras que presentaron el mayor índice (>90%) son TU1 y TU2 seguidas de 88A, TB, 88B, COP, MC y AM1 (90-75%). Los índices de blancura más bajos son vistos en Ch1,Ch2 y MP2. La blancura se correlaciona positivamente con la caolinita (figura 22h), principal mineral en las muestras de caolín, mientras que refleja una ligera correlación negativa con las micas, un componente que está presente en 88A, AM2, MP1 y MP2. Este mineral es más oscuro y colorido que la caolinita, debido a que su estructura acepta una mayor proporción de sustituciones isomorfas de elementos cromoforos (e.j Fe,Cu,Ni,Co) que disminuyen el color blanco. En efecto el WIH decrece cuando aumentan los porcentajes de Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O y MnO (Prasad et al., 1991)

Es destacable que varias ecuaciones de regresión múltiple entre los parámetros de color y los elementos traza dieron valores de $R^2 > 85$ por lo cual es claramente visible el papel predictivo la composición química elemental y el color

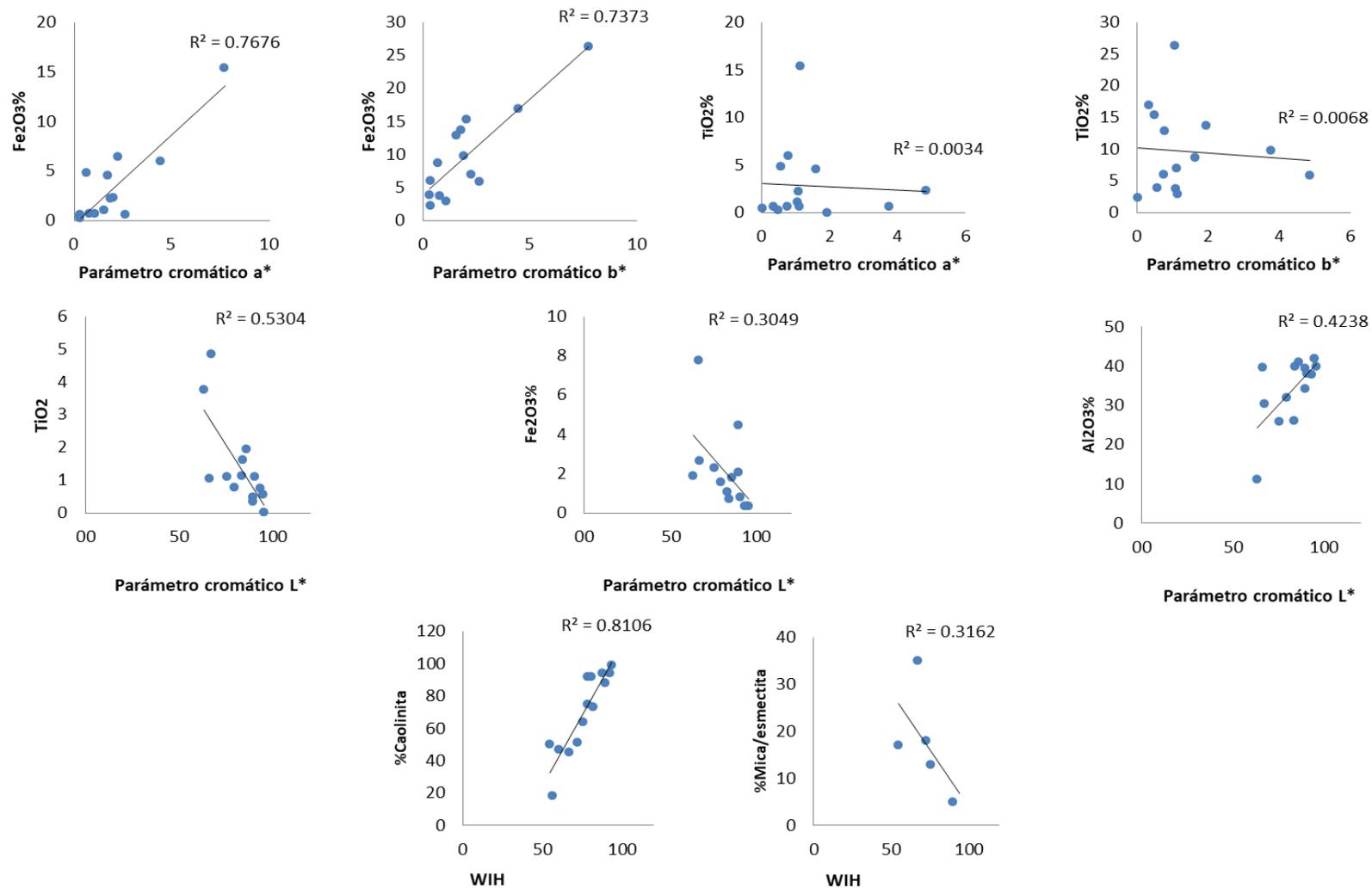


Figura 27. Correlaciones entre los parámetros de color y los porcentajes de óxidos presentes en la composición química de las muestras de caolín del estado Bolívar.

b) Color y aplicación en el área de la salud.

Los valores obtenidos de los datos de colorimetría son un criterio de diagnóstico de la calidad. En general la caolinita de alta calidad debe ser blanca (WIH=100%) o cercana al blanco (WIH > 90%), sin embargo podría exhibir variaciones en el color como rojizo, marrón, o verde cuando algunos elementos (e.g. Fe, Cu, Ni, Co) están presentes como como sustituciones isomórficas en la estructura de la caolinita, cationes adsorbidos en la superficie, o bien, cuando están como impurezas en otras fases mineralógicas. Debido a la influencia del óxido de hierro en las muestras estudiadas (muy notable en la muestra PIJ) estos compuestos deben ser removidos por separación magnética o lixiviación acida para aumentar los valores de blancura (Prasad et al.1991).

Por otro lado, para la industria cosmética y para la coloración de productos farmacéuticos, la patente US20160230012A1 (Hochstein, V; 2016) describe el uso de mezclas de pigmentos que incluyen pigmentos tipo A (entre ellos, caolín), señalando un rango entre L:60-85; a:-15:25; b:-22-45. Debido a la alta luminosidad de las muestras de caolín del estado Bolívar, todas satisfacen estos requerimientos incluyendo los rangos de los parámetros tipo a* y b*. Por ejemplo, en tratamientos de la piel, es recomendable la arcilla roja para pieles secas y blancas para piel grasosa (Reinbacher, 2002), sin embargo, ninguna literatura científica correlaciona el color de las arcillas con los diferentes efectos en la piel (Allo & Murray, 2004); de hecho, Velasco et al.2016 comprobó que la composición química y mineralógica de diferentes arcillas (blancas, verdes, rosa) no influyó en los perfiles biométricos de la piel en un corto plazo de aplicación de tratamientos faciales.

Destacando las características de los caolines de grado farmacéutico se tiene que el caolin industrial LION USP con luminosidad $L^*(82.5\pm 7)$ y coloración amarillo ($b^*:5.2\pm 0.7$) es usado en la industrias cosmética, farmacéutica y de consumo humano (Misner, et al. 2017). De esta manera se puede decir que las muestras MP1, 88A, TB, TU1, TU2, COP presentan características colorimétricas similares, algunas de ellas inclusive con mayor luminosidad y menor valor del parámetro b*. Además, la calidad en el color de los caolines del estado Bolívar también fueron comparados con otros caolines que han sido evaluados para su aplicación salud considerando un alto potencial en las muestras estudiadas. Así, el caolín de Leugogia en Grecia registra un $L^*(47$ a $60\%)$ y blancura de $(62-77\%)$ (Tsolis-Katagas 5

Papoulis, 2004) ligeramente similar a las muestras del Tepuy Chimantá ($L^*=67-63$; blancura= 56-60). Por su parte El caolín del Carbonífero de Egipto (Awad et al.2017) muestra parámetros de $L^*>75$, $b^*<6$ y $a^*>4$, similares a la muestra COP del Cerro Copeyal, excepto por el parámetro b que se excede a $b=8.6$.

El monitoreo de los estándares de color es efectivo para evaluar la calidad farmacéutica y garantizar la calidad del color en las formulaciones de los productos.

4.3 Reología y Propiedades Térmicas

A continuación, se presentan los resultados y discusiones relativo a las propiedades reológicas (comportamiento de flujo, viscosidad) y las propiedades térmicas (Cinética de enfriamiento, TGA-DSC) de los caolines estudiados del estado Bolívar.

4.3.1 Reología

La caracterización reológica muestra variaciones significativas entre las muestras, revelando diferentes comportamientos en los flujos tanto de carácter pseudoplásticos (Ej. MC, TU1, TB) como dilatante (COP, TU2 88A, 88B, Ch1, AM1, AM2, MP1 y MP2, PIJ). La figura 28 muestra el comportamiento de los fluidos al variar la velocidad de deformación y el esfuerzo tangencial, a una temperatura constante (25 °C).

En comparación con otras dispersiones de caolín preparadas a 50% w/w y propuestas para aplicaciones en el área de la salud (Barbatoa et al.2008; Ej. Awad et al.2017;), las muestras del estado Bolívar que presentaron un comportamiento pseudoplástico incluyen una amplia área cerrada de ciclo de histéresis (índice del grado de destrucción estructural), en especial TB, por lo tanto tienen un alto grado de tixotropía (descenso de la viscosidad con el tiempo a un esfuerzo constantes, seguido de una recuperación gradual cuando el esfuerzo es retirado) la cual es muy importante en aplicaciones cosméticas y terapéuticas (Viseras et al.2007). En el caso de suspensiones farmacéuticas interesa que exista cierto grado de tixotropía, es decir, que cuando el paciente agite la preparación antes de administrarla ésta disminuya su viscosidad permitiendo una redispersión adecuada y homogénea de las partículas y la fácil dosificación; al momento de cesar la agitación el proceso de recuperación debe ser lo

suficientemente lento como para que el paciente pueda dosificar la preparación con la seguridad de llevar la cantidad de principio activo adecuada en la unidad de dosificación medida (Viseras et al.2007). En peloterapia esta propiedad se considera ya que permite extender el lodo terapéutico sobre un área localizada en la cual permanecen en contacto hasta que se elimine.

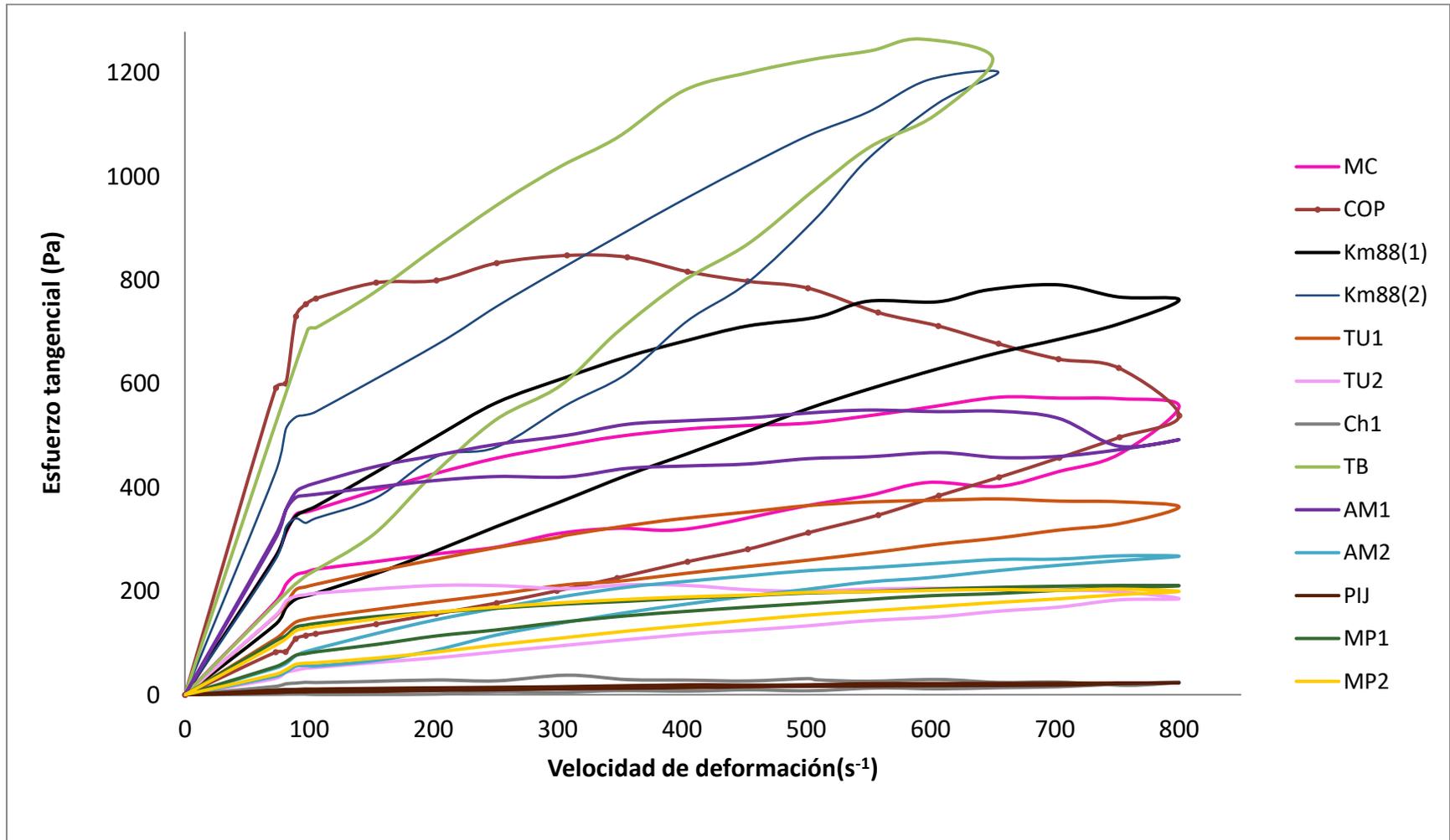


Figura 23. Curvas de flujo (velocidad de deformación vs el esfuerzo tangencial) de las muestras de caolines del estado Bolivar

Por su parte, las muestras que presentaron comportamiento dilatante tienen una tixotropía negativa, también llamada reopexia y se caracterizan por tener un comportamiento contrario a los tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada y presentan una histéresis inversa a estos últimos. Esto es debido a que si se aplica una fuerza se produce una formación de enlaces intermoleculares conllevando un aumento de la viscosidad, mientras que si cesa ésta se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad.

La viscosidad aparente de cada muestra está reflejada en la tabla 22 y fueron tomadas a velocidad de deformación de 250S-1. Las partículas más homogéneas y de mejor escogimiento exhiben una alta viscosidad. En efecto las muestras MC, TU1, TU2, 88A y TB presentan altos valores de viscosidad ($>1\text{Pas}$). Sin embargo, la presencia en ellas de agregados de partículas hace difícil establecer relaciones. Los sistemas dispersos de estas muestras con alta viscosidad poseen valores apropiados de este parámetro para aplicaciones tópicas, similares a las formulaciones de peloterapia previamente estudiadas (Aguzzi et al., 2013)

Por otro lado, existe una relación entre la viscosidad y el tiempo, en donde la viscosidad decrece con el tiempo de aplicación de un esfuerzo (Edali et al.2001). Esto está relacionado a los cambios ocurridos en la estructura interna del fluido, incluyendo el efecto de las fuerzas de interacción entre partículas (ej. las fuerzas de Van der Waals) que son responsables de la formación de flóculos (Bekkour et al.2005)

Finalmente, Cabe destacar que la preparación del fluido a 50%w/w con la muestra Ch2 no logró ser adecuada debido a su composición mineralógica rica en calcio que disminuye las propiedades de plasticidad y viscosidad en las arcillas y desfavorece la medición en el equipo debido a la alta abrasión del mineral. Por esta razón, el comportamiento de la curva de Ch1, la segunda muestra con mayor contenido de cuarzo, incluye una curva de histéresis muy fina y un valor de viscosidad muy bajo. Se destaca entonces, la importancia en disminuir las impurezas de los caolines, en especial el cuarzo, para aumentar la posibilidad de obtener mezclas viscosas y alta tixotropía.

Tabla 22. Viscosidad aparente a η (Pas) a velocidad de deformación de 250 s^{-1} y a 25°C .

	η (Pas)
MC	1.82
COP	0.7
TU1	1.13
TU2	1.44
88A	0.32
88B	2.98
CH1	0.02
CH2	-
TB	3.96
AM1	1.68
AM2	0.45
PIJ	0.03
MP1	0.5
MP2	0.38

4.3.2 TGA/DSC

En el siguiente apartado se muestra y se discuten los análisis de transformaciones de fase de los minerales constituyentes de los caolines estudiados del estado Bolívar; a saber, análisis termogravimétrico (TGA) y su curva derivada de primer orden (DTG) y análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Las curvas de TGA/DSC/DTG son mostradas en la figura 29 y 30. Estos análisis son importantes para estudiar el comportamiento de las arcillas, las reacciones en estado sólido y en conjunto con otras técnicas, el diagnóstico de especies involucradas. Además, en el caso de aplicaciones farmacéuticas y cosméticas, son muy útiles para control de calidad.

La primera pérdida de masa de las muestras estudiadas es reflejada entre 45 a 62°C , atribuida a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas en las superficies externas de la caolinita. Efectivamente la caolinita no presenta en su estructura agua intercalada por lo tanto, la

pérdida de masa a esta temperatura en el análisis térmico de caolinita pura se asignan a la desorción de agua. En las muestras analizadas el cambio de pendiente en el TGA no es tan obvio, pero se puede observar al principio de la curva DTG un ligero aumento y descenso, en especial las muestras MC, COP, MP1 y MP2.

En la región de temperatura intermedia es localizada la reacción endotérmica más importante de la caolinita, la eliminación de las moléculas de agua por deshidroxilación, a una temperatura alrededor de 520-590°C. Así, en esta zona ocurre la transformación de caolinita a metacaolinita. La reacción puede expresarse de la siguiente forma:



Es importante destacar que la temperatura de deshidroxilación está influenciada por el grado de desorden de la estructura de caolinita y la cantidad y tipo de impurezas: la caolinita con un índice de cristalinidad Hinckley menor se deshidroxila a temperaturas más bajas que aquellos cuyo Hinckley índice son altos (Ptáček et al.2010). Efectivamente, la muestra TU1 (HI= 1.3) presenta su temperatura de deshidroxilación a 562°C mientras que MP1(HI= 0.5) la refleja en 520°C.

En las muestras 88A ,TB y AM2 es visible un pequeño pico endotérmico alrededor de 571°C probablemente correspondiente a la inversión cristalina de cuarzo α a cuarzo β (Klimesch and Ray, 19979. Por su parte, se destaca que en las muestras MC,COP, TU1, 88B, AM1, PIJ, CH1, CH2 (figura 30) se observa un pico alrededor de 270°C, correspondiente a la reacción endotérmica de la gibbsita. En este caso está ocurriendo la transformación de gibbsita a bohemita. La reacción es expresada cómo:



Con este estudio, es evidente la dependencia directa de algunas de las reacciones que ocurren en las arcillas con la temperatura,

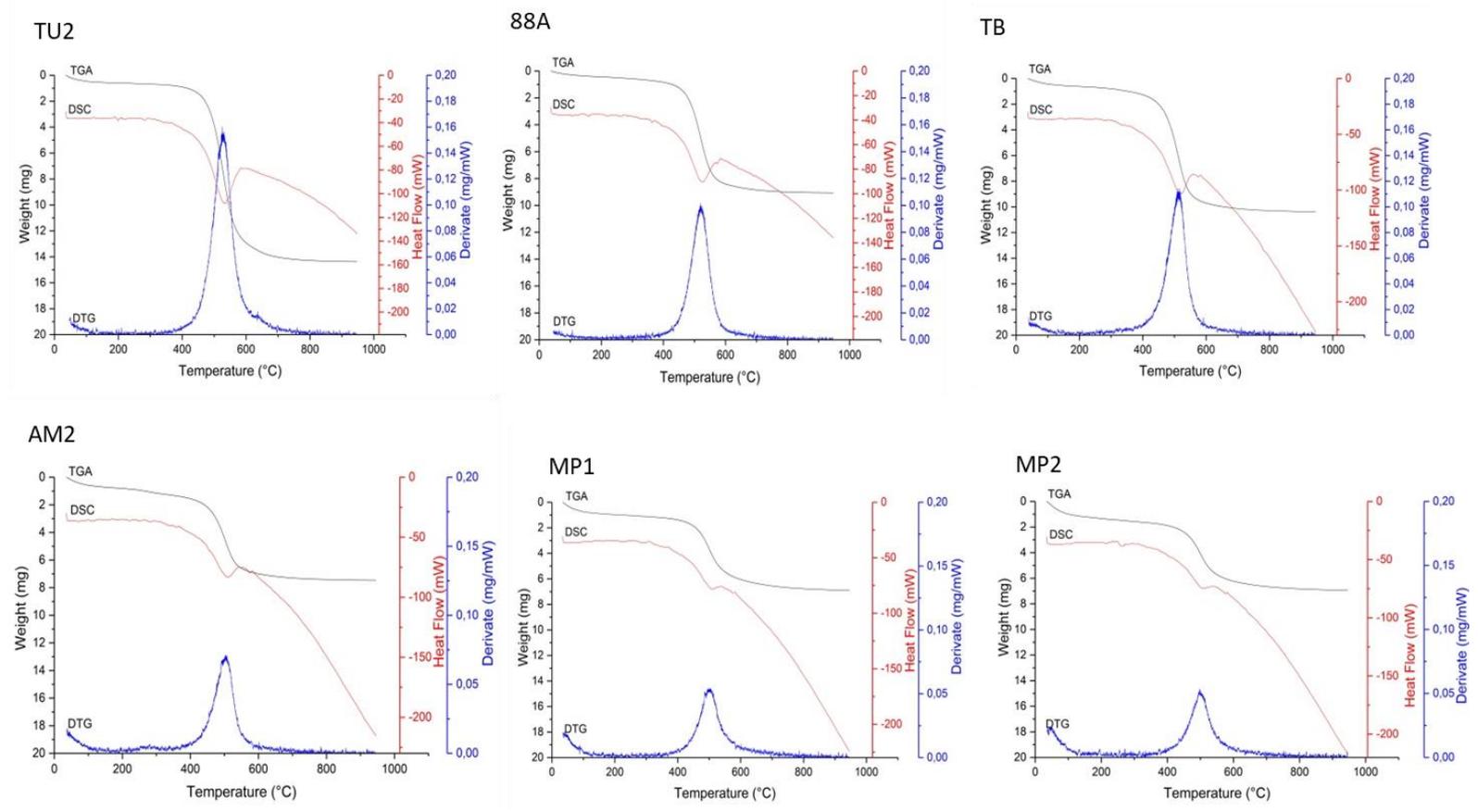


Figura 29. Curvas TGA/DSC/DTG de las muestras TU2,Km88(1),TB, AM2,MP1,MP2

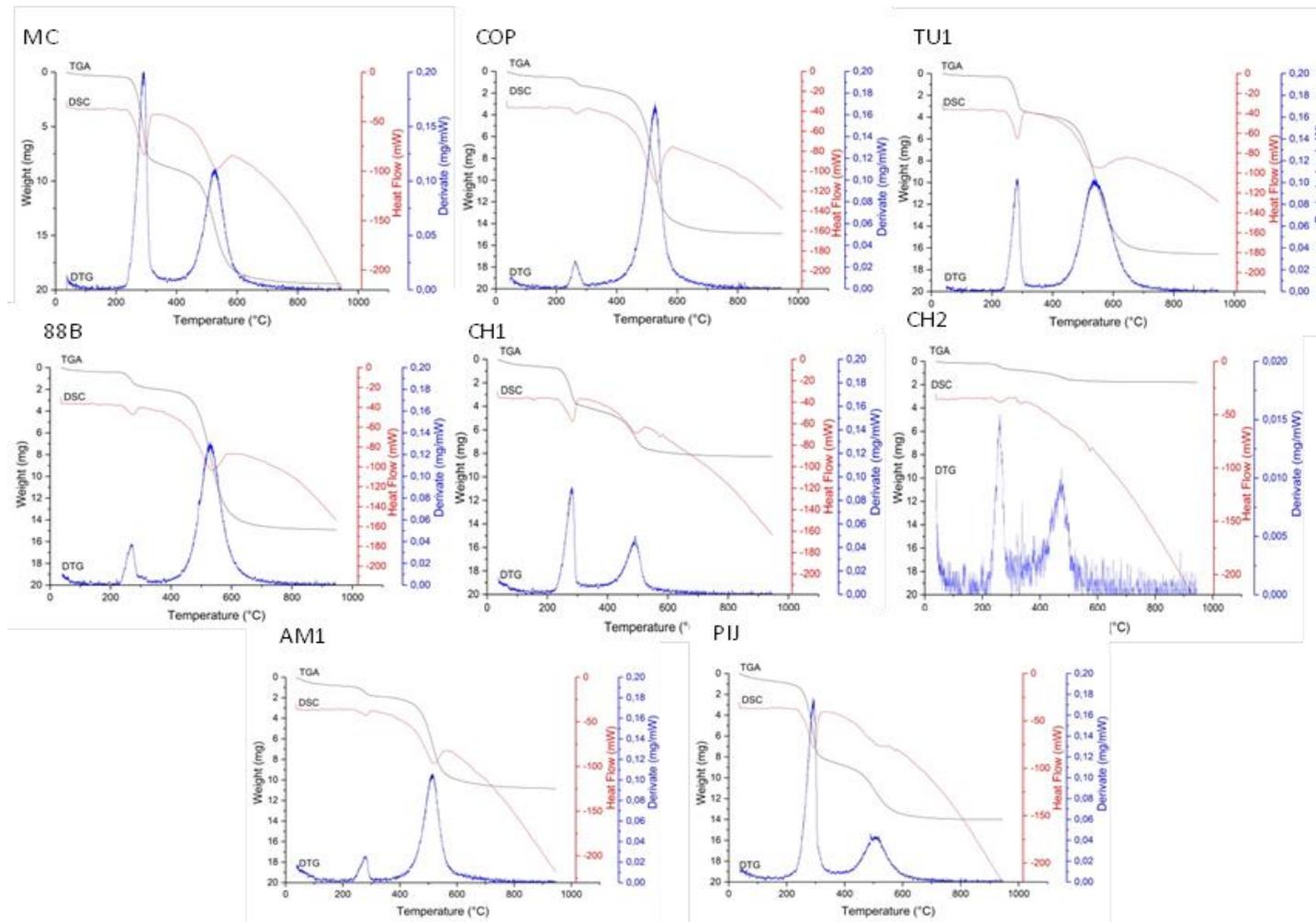


Figura 30. Curvas TGA/DSC/DTG de las muestras MC, COP, TU1,88B ,AM1,PIJ,CH1,CH2

4.3.3 Cinética de enfriamiento:

Con el fin de explicar el comportamiento térmico de las arcillas se presentan y se discuten los parámetros asociados con la cinética de enfriamiento de las dispersiones de caolin. Se incluyen: el calor específico teórico ($C_{p\text{teor.}}$) y el calor específico experimental ($C_{p\text{Exp}}$), el tiempo de retención de calor (por minutos) para alcanzar $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_{32}), los valores de temperatura al alcanzar el tiempo típico mínimo de 20min. ($T_{20^{\circ}\text{C}}$). Estos valores son mostrados en la tabla 23 y las curvas experimentales son expuestas en las figuras 31 y 32 con $R^2 > 0.99$ en todos los casos.

En las muestras analizadas, el tiempo de retención del calor durante el enfriamiento desde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura de la piel) llegó hasta 28,3 minutos, oscilando alrededor de un promedio de 25,48 minutos. Por su parte, la temperatura correspondiente al tiempo de dosificación mínimo de 20 minutos ($T_{20\text{min}}$) fue siempre superior a 33.4°C con un promedio de 34.2°C . El calor específico experimental de las muestras oscila entre 2,42 y 2,97 J/K.g con una ligera diferenciación en los valores teóricos relacionado directamente a la variabilidad composicional. Con estos resultados se puede decir que los parámetros de tiempo y temperatura se ajustan a velocidades de enfriamiento lentas que se consideran apropiadas para la adecuada transferencia de calor entre la piel y el peloide. Así, el buen comportamiento cinético de enfriamiento confirma que estos caolines venezolanos exhibieron un rendimiento consistente de dosificación térmica y calificado para las formulaciones de lodos terapéuticos en un 50% de agua.

Tabla N.23 Parámetros de Cinética de Enfriamiento

MUESTRA	Cp (J/°K g)		t _{32°C} (min)		T _{20min} (°C)	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
MC	2.49	2.64	25.4	24.3	34.2	34.1
COP	2.55	2.42	24.1	23.6	33.7	33.7
TU1	2.55	2.75	24.1	23.7	33.7	33.7
TU2	2.56	2.61	23.5	23.0	33.4	33.4
KM88(1)	2.55	2.97	27.4	25.9	34.8	34.8
KM88(2)	2.54	3.00	26.5	26.1	34.7	34.7
Ch1	2.46	2.66	25.5	25.0	34.2	34.2
Ch2	2.44	2.94	28.3	27.4	35.4	35.5
TB	2.55	2.62	27.0	26.2	34.8	34.8
AM1	2.53	2.7	25.6	24.7	34.3	34.2
AM2	2.49	2.53	24.3	23.3	33.8	33.7
PIJ	2.47	2.78	27.0	26.1	35.0	35.0
MP1	2.52	2.46	23.5	23.1	33.4	33.4
MP2	2.52	2.54	24.5	24.0	33.8	33.8

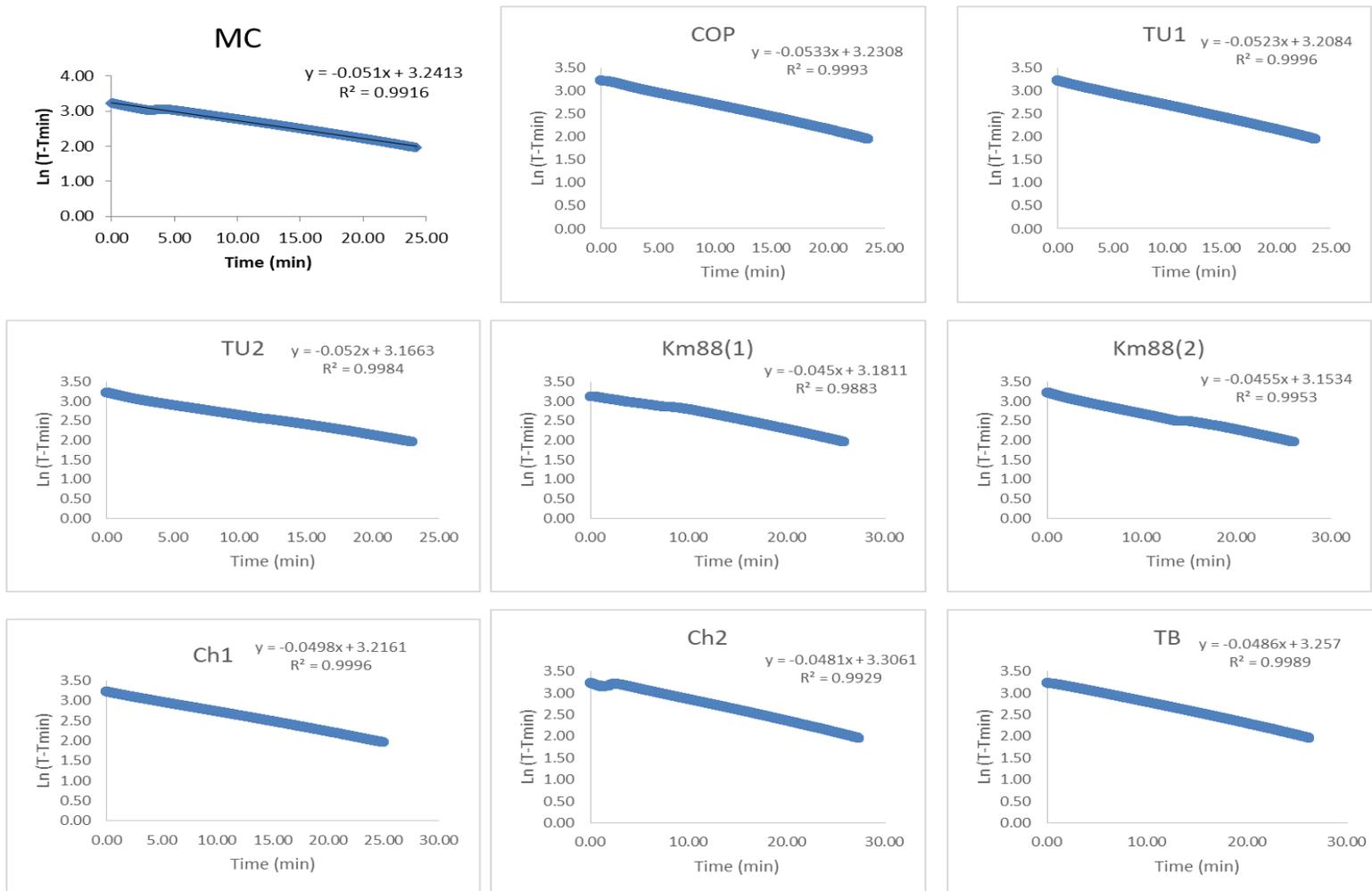


Figura 31. Data experimental de la cinética de enfriamiento MC, COP, TU1, TU2, 88A, 88B, CH1, CH2 y TB

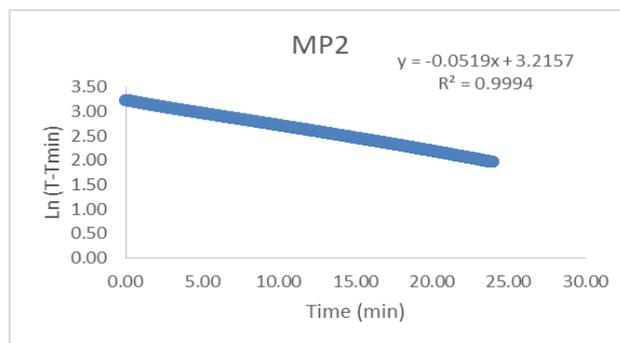
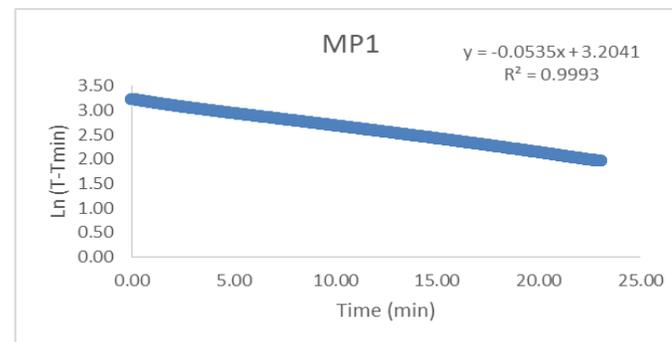
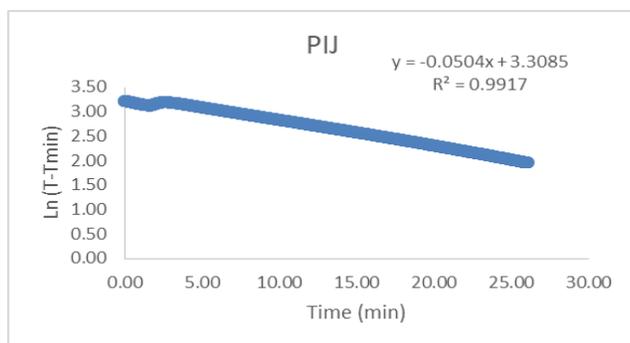
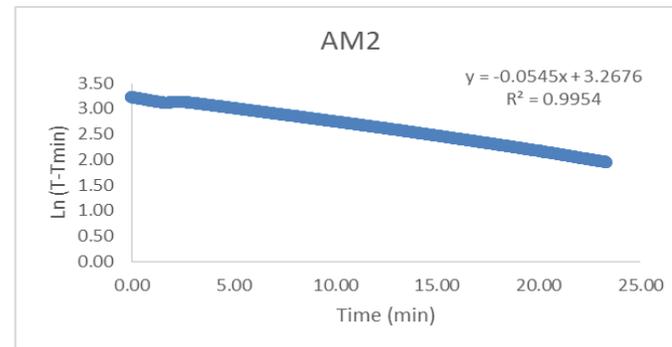
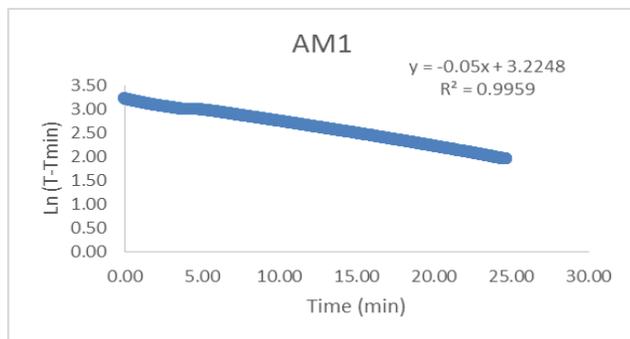


Figura 32. Data experimental de la cinética de enfriamiento de las muestras AM1, AM2, PIJ, MP1, MP2

5 CONCLUSIONES

- El empleo de caolines provenientes de los depósitos estudiados del estado Bolívar, en el área de la salud, requiere de la comprensión de sus características geoquímicas, fisicoquímicas, mineralógicas y estudios específicos destinados a establecer los atributos de calidad mínimos para su aplicación eficaz considerando que existen especificaciones de la Farmacopea que establecen los límites requeridos.
- El proceso de caolinización es determinante en el comportamiento geoquímico de las muestras de caolín, caracterizado por el enriquecimiento relativo de Al_2O_3 y el empobrecimiento de SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO , MnO y P_2O_5 con respecto al material parental. Por otro lado, el valor de LOI aumenta con la intensidad de la meteorización y por lo tanto puede usarse como un buen indicador del grado de meteorización química (Irfan, 1999)
- Las diferencias en la composición química entre estas muestras están controladas por la intensidad de la meteorización y por la complejidad de sus fuentes (rocas félsicas, máficas, vulcano-sedimentarias). Mineralógicamente, estos cambios químicos reflejan la formación de minerales de arcilla, predominantemente caolinita (en la mayoría de las muestras >75%). Las fases asociadas que incluyen cuarzo, hematita, anatasa, gibssita. En el área de la salud, las altas concentraciones de cuarzo en 88A, TB, AM3, AM6, PIJ, MP1, MP2, Ch1 y Ch2 implica un riesgo en la salud humana y debe ser removido o disminuido. En el caso de los óxidos de hierro, la muestra de mayor riesgo es PIJ que se destaca por su elevado contenido de Fe_2O_3 (8%) asociado a hematita y que a su vez, es responsables de los colores amarillos y rojizos de las muestras.
- Considerando la importancia de los elementos trazas en aplicaciones médicas, las muestras COP, TU1, 88A, CH1, CH2, MP2 han sido destacadas por cumplir con todas las especificaciones de composición para vía tópico y oral sin requerir tratamientos previos. Estos elementos trazas se relacionan directamente a su origen (tanto aquellos considerados como tóxicos como aquellos que no representan riesgos en la salud).
- Los procesos de meteorización están relacionados directamente con la cristalinidad. Este es un factor muy importante en aplicaciones médicas considerando a AM2 y MP1 ($\text{HI} < 0.6$) más eficientes como excipientes y en usos para peloterapia mientras que las

muestras MC, TU1, TU2 KM88A y Km88B (HI>1) tienen mayor eficiencia en su uso como principio activo.

- Las propiedades físicas y fisicoquímicas de estas arcillas confirman que estos caolines venezolanos exhibieron características adecuadas junto con un rendimiento consistente de dosificación térmica, calificado para las formulaciones de lodos terapéuticos en un 50% de agua.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguzzi C, Cerezo P, Viseras C, Caramella C (2007) Use of clays as drug delivery system: possibilities and limitations. *Appl Clay Sci* 36:22–36
- Aguzzi, C., Sánchez-Espejo, R., Cerezo, P., Machado, J., Bonferoni, C., Rossi, S., ... & Viseras, C. (2013). Networking and rheology of concentrated clay suspensions “matured” in mineral medicinal water. *International journal of pharmaceutics*, 453(2), 473-479
- Allo, W. A., & Murray, H. H. (2004). Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province, Argentina. *Applied Clay Science*, 25(3-4), 237-243.
- Aparicio, P., & Galan, E. (1999). Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay minerals*, 47(1), 12-27.
- Awad ME, López-Galindo A, M.M. El-RahmanyH.M. El-Desoky, Viseras (2017) Characterization of Egyptian kaolins for health-care uses. *Applied Clay* Volume 135, January 2017, Pages 176–189.
- Awad, M. E., López-Galindo, A., Setti, M., El-Rahmany, M. M., & Iborra, C. V. (2017). Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine. *International journal of pharmaceutics*.
- Barbato, A., & D’Avanzo, B. (2008). Efficacy of couple therapy as a treatment for depression: A meta-analysis. *Psychiatric quarterly*, 79(2), 121-132.
- Baronnet, A. (1998). Some aspects of crystal growth of minerals. In *Materials Science Forum* (Vol. 276, pp. 269-290). Trans Tech Publications.
- Bates, T. F., Hildebrand, F. A., & Swineford, A. (1950). Morphology and structure of endellite and halloysite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 35(7-8), 463-484.
- Beaufort, D., Cassagnabere, A., Petit, S., Lanson, B., Berger, G., Lacharpagne, J.C., Johansen, H., 1998. Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Miner.* 33, 297–316.

- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), 2006 Handbook of Clay Science, Development in Clay Science, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 19–86.
- Besoain, E. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA. San José. Costa Rica.
- Bekkour, K., Leyama, M., Benchabane, A., & Scrivener, O. (2005). Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study. *Journal of Rheology*, 49(6), 1329-1345
- Bleam, W.F., Hoffmann, R., 1988a. Isomorphous substitution in phyllosilicates as an electronegativity perturbation: its effect on bonding and charge distribution. *Inorg. Chem.* 27, 3180–3186
- Bowman, C.A., Bobrowsky, P.T., Selinus, O., 2003. Medical geology: new relevance in the earth sciences. *Episodes, Journal of International Geosciences* 26 (4), 270–277.
- Boulvais, P., Vallet, J. M., Esteoule-Choux, J., Fourcade, S., & Martineau, F. (2000). Origin of kaolinization in Brittany (NW France) with emphasis on deposits over granite: stable isotopes (O, H) constraints. *Chemical Geology*, 168(3-4), 211-223.
- Bu, X., Evans, G., Xie, G., Peng, Y., Zhang, Z., Ni, C., & Ge, L. (2017). Removal of fine quartz from coal-series kaolin by flotation. *Applied Clay Science*, 143, 437-444.
- Briceño, H. O., & Schubert, C. (1990). Geomorphology of the Gran Sabana, Guayana Shield, southeastern Venezuela. *Geomorphology*, 3(2), 125-141.
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in clay science*, 1, 19-86
- Bristow C. M. 1977. "A review of the evidence for the origin of the kaolin deposits in S.W. England". Proc. 8th Int. Kolin Symposium and meeting on Alunite, Madrid-Rome.
- Bundy, W. M., & Ishley, J. N. (1991). Kaolin in paper filling and coating. *Applied Clay Science*, 5(5-6), 397-420.

- Chandrasekhar, S. (1996). Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. *Clay Minerals*, 31(2), 253-261.
- Chandrasekhar, S., & Ramaswamy, S. (2007). Investigation on a gray kaolin from south east India. *Applied clay science*, 37(1-2), 32-46.
- Christiansen, E. H., & Hamblin, W. K. (2014). *Dynamic Earth*. Jones & Bartlett Publishers.
- Carretero, M.I., Gomes, C.S.F., Tateo, F. (2013). Clays, Drugs and Human Health. En Bergaya, F., Lagaly, G (Eds). *Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science*. Vol 5. Elsevier. Amsterdam, pp.711-764.
- Carretero, M.I., 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Applied Clay Science* 21, 155–163.
- Carretero, M. I., & Pozo, M. (2009). Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science*, 46(1), 73-80.
- Carretero, M.I., Gomes, C.S.F., Tateo, F., 2006. Clays and human health, handbook of clays science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science*, vol. I. Elsevier, Ltd., pp. 717–741. Chap. 11.5.
- Carroll, D. (1970). Clay minerals in Arctic Ocean sea-floor sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 40(3).
- Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Selinus, O., 2005. Medical geology: impacts of the natural environment on public health. *Actas da XIV Semana de Geoquímica/VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro*, vol. 1, pp. 15–22.
- Cerezo, P., 2003. Mecanismos y cinéticas de adsorción-liberación de fármacos en soporte arcilloso. Contribución al estudio de complejos timolol maleato con esmectitas, paligorskitas y sepiolitas. Ph.D. thesis, Faculty of Pharmacy, University of Granada, Granada (E).
- Dário, G. M., da Silva, G. G., Gonçalves, D. L., Silveira, P., Junior, A. T., Angioletto, E., & Bernardin, A. M. (2014). Evaluation of the healing activity of therapeutic clay in rat skin wounds. *Materials Science and Engineering: C*, 43, 109-116.

- De Mesquita, L. M. S., Rodrigues, T., & Gomes, S. D. S. (1996). Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented medium. *Minerals Engineering*, 9(9), 965-971.
- Delgado, A., & Matijević, E. (1991). Particle size distribution of inorganic colloidal dispersions: a comparison of different techniques. *Particle & Particle Systems Characterization*, 8(1-4), 128-135.
- Dill, H. G., Bosse, H. R., Henning, K. H., Fricke, A., & Ahrendt, H. (1997). Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru. *Mineralium Deposita*, 32(2), 149-163.
- Dogan, M., Dogan, A. U., Aburub, A., Botha, A., & Wurster, D. E. (2012). Quantitative mineralogical properties (morphology-chemistry-structure) of pharmaceutical grade kaolinites and recommendations to regulatory agencies. *Microscopy and Microanalysis*, 18(1), 143-151.
- Duarte-Silva R, Villa-García MA, Rendueles M, Díaz M. Structural, textural and protein adsorption properties of kaolinite and surface modified kaolinite adsorbents. *Appl. Clay Sci.* 90, 73–80 (2014).
- Ekosse, G. (2000). The Makoro kaolin deposit, southeastern Botswana: its genesis and possible industrial applications. *Applied Clay Science*, 16(5-6), 301-320.
- EP 8.0, 2014. European Pharmacopoeia. 8th edition. Directorate for the Quality of Medicines of the Council of Europe, Strasbourg, France.
- Farmer, V. C. (1998). Differing effects of particle size and in the infrared and Raman spectra kaolinite shape. *Clay Minerals*, 33(4), 601-604.
- Feng, R., & Kerrich, R. (1990). Geochemistry of fine-grained clastic sediments in the Archean Abitibi greenstone belt, Canada: implications for provenance and tectonic setting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4), 1061-1081.
- Franco, F., Pérez-Maqueda, L. A., & Pérez-Rodríguez, J. L. (2004). The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(1), 107-117.

- Fuentes Irania Martínez Francis Reátegui Katya Bastos Vannesa (2015) Physical, Mineralogical and Chemical Characterization of Venezuelan Kaolins for Use as Calcined Clays in Cement and Concrete Calcined. *Clays for Sustainable Concrete*, V10. pp 565-566 DOI 10.1007/978-94-017-9939-3_70
- Gámiz, E., Melgosa, M., Sanchez-Maranon, M., Martín-García, J. M., & Delgado, R. (2005). Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins. *Applied Clay Science*, 28(1-4), 269-282.
- Garbarino, C. (1994). Geochemical features of the kaolin deposits from Sardinia (Italy) and genetic implications. *Chem. Erde.*, 54, 213-233.
- Gonzalez de Juana, C., Iturralde, J., & Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y sus Campos Petrolíferos*. Edic. FONINVES, Caracas, 1, 20-120
- Gomes, C., Silva, J., 2005. Products based on clay, mud and sand with interest for balneotherapy. Abstracts Book of the 13th International Clay Conference— Claysphere: Past, Present and Future— Tokyo, Japan, p. 67.
- Gomes, C.S.F., Silva, J.B.P., 2007. Minerals and clay in medical geology. *Appl. Clay Sci.* 36, 4–21.
- Gomes, C., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F., Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R., 2013. Peloids and pelotherapy: historical evolution: classification and glossary. *Appl. Clay Sci.* 75-76, 28–38.
- Gomes, C.S.F., Silva, J.B.P., Gomes, J.H.C., 2015. Natural peloids versus designed and engineered peloids. *Bol. Soc. Esp. Hidrol. Méd* 30 (1), 15–36
- Gómez, P., & Turrero, M. J. (1994). Una revisión de los procesos geoquímicas de baja temperatura en la interacción agua-roca. *Estudios geológicos*, 50(5-6), 345-357.
- Guggenheim, S. & Martin, R. T. (1995) Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays Clay Miner.* 43, 255–256

- Güven, N.(1992). Rheological aspects of aqueous smectite suspensions. En: Güve. N., Pollastro, R.M (Eds). Clay-Water Interface and its Rheological Implications. CMS Workshop Lectures, vol.4. The Clay Minerals Society. Boulder, CO, pp.82-125.
- Hackley, P. C., Urbani, F., Karlsen, A. W., & Garrity, C. P. (2006). Mapa geológico de Venezuela a escala 1: 750,000 (No. 2006-1109).
- Harben, P., & Virta, B. (1999). High grade kaolin fillers- production review. *Industrial minerals*, (386), 25.
- Hanson, R. F., Zamora, R., & Keller, W. D. (1981). Nacrite, dickite, and kaolinite in one deposit in Nayarit, Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 29(6), 451-453.
- Hinckley, D. N. (1963). Variability in " crystallinity" values among the kaolin deposite of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays & Clay Minerals*, 11, 229-235.
- Hochstein, V., Schmidt, C., & Schoen, S. (2016). U.S. Patent Application No. 15/132,842.
- Imbert, F., Sosa, E., González, G., Aguirre, F., Rodríguez, P., Uzcátegui, Á., ... & Fernández, J. (2012). Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. Efecto de la concentración de NaOH. *Avances en Química*, 7(1).
- ICH - Q3D, 2014. ICH guideline Q3D on elemental impurities. http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2015/01/WC500180284.pdf
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, International Agency for Research on Cancer, & World Health Organization. (1997). Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils (No. 68). World Health Organization.
- Jiang, M. Q., Jin, X. Y., Lu, X. Q., & Chen, Z. L. (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252(1-3), 33-39.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals—a review.
- Keller, W. D., & Haenni, R. P. (1978). Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, 26(6), 384-396.

- Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M., & Krukowski, S. T. (Eds.). (2006). *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. SME.
- Köster, H. M. (1974). Ein Beitrag zur Geochemie und Entstehung der oberpfälzischen Kaolin-Feldspat-Lagerstätten. *Geologische Rundschau*, 63(2), 655-689.
- Laeque, H., Boon, H., Kachan, N., Cohen, J. C., & D'Cruz, J. (2006). The Canadian Natural Health Products (NHP) regulations: industry perceptions and compliance factors. *BMC health services research*, 6(1), 63.
- Larroyd, F., Petter, C. O., & Sampaio, C. H. (2002). Purification of north Brazilian kaolin by selective flocculation. *Minerals engineering*, 15(12), 1191-1192.
- Lin, Z., & Puls, R. W. (2000). Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39(7), 753-759.
- Lopez-Galindo., Ruiz, J. T., & Lopez, J. G. (1996). Mineral quantification in sepiolite-palygorskite deposits using X-ray diffraction and chemical data. *Clay Minerals*, 31(2), 217-224.
- López-Galindo, A., Viseras, C., 2004. Pharmaceutical and cosmetic applications of clays. In: Wypych, F., Satyanarayana, K.G. (Eds.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 267–289.
- López-Galindo, A., Viseras, C., & Cerezo, P. (2007). Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, 36(1-3), 51-63.
- López-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P. (2006). Las arcillas em Farmacia, Cosmética y Balnearios. En Suárez. M., Vicente, M.A., Rives, V., Sanchez, M.J. (eds) *Materiales arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones*. Sociedad Española de Arcillas. Salamanca. Pp. 291-307.
- Ma, C., Eggleton, R. A. (1999). Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 47(2), 174-180.

- Mascolo, N., Summa, V., & Tateo, F. (1999). Characterization of toxic elements in clays for human healing use. *Applied clay science*, 15(5-6), 491-500.
- Mascolo, N., Summa, V., & Tateo, F. (2004). In vivo experimental data on the mobility of hazardous chemical elements from clays. *Applied clay science*, 25(1-2), 23-28.
- Marsh, J. S. (1991). REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. *Chemical Geology*, 90(3-4), 189-194.
- Maynard, R. N., Ray, S. B., & Nathan, M. (1968). U.S. Patent No. 3,371,988. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Mercade, V. V. (1975). U.S. Patent No. 3,915,391. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Mewis, J. y Macosko, C.W. (1994) Suspension rheology. En Macosko, C.W (Ed) *Rheology: Principles. Measurements and Applications*. VCH Pub.New York. Pp 425-474
- Misner, S., Pan, L., Scala, D., Hourigan, R., Subramanyam, R., Fletcher, D., ... & Le, D. (2017). U.S. Patent No. 9,750,667. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office
- Murray, H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay science*, 17(5-6), 207-221.
- Murray, H. H., Harvey, C., & Smith, J. M. (1977). Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit in New Zealand. *Clays and clay minerals*, 25(1), 1-5
- Murray, H. H., & Kogel, J. E. (2005). Engineered clay products for the paper industry. *Applied Clay Science*, 29(3-4), 199-206.
- Narang, A. S., & Boddu, S. H. (2015). Excipient applications in formulation design and drug delivery. In *Excipient Applications in Formulation Design and Drug Delivery* (pp. 1-10). Springer, Cham.
- Ndlovu, B., Farrokhpay, S., Forbes, E., & Bradshaw, D. (2015). Characterisation of kaolinite colloidal and flow behaviour via crystallinity measurements. *Powder Technology*, 269, 505-512.

- Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1989). Formation and diagenesis of weathering profiles. *The Journal of Geology*, 97(2), 129-147.
- Nesbitt, H. W., & Markovics, G. (1997). Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8), 1653-1670.
- Nyakairu, G. W., Koeberl, C., & Kurzweil, H. (2001). The Buwambo kaolin deposit in central Uganda: Mineralogical and chemical composition. *Geochemical Journal*, 35(4), 245-256.
- Papoulis, D., Tsohis-Katagas, P., & Katagas, C. (2004). Progressive stages in the formation of kaolin minerals of different morphologies in the weathering of plagioclase. *Clays and Clay Minerals*, 52(3), 275-286.
- Pieszka, M., Luszczynski, J., Hedrzak, M., Goncharova, K., & Pierzynowski, S. G. (2016). The efficacy of kaolin clay in reducing the duration and severity of heat diarrhea in foals. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 40(3), 323-328.
- Pietrusko, R. G. (1979). Drug therapy reviews: pharmacotherapy of diarrhea. *American Journal of Health-System Pharmacy*, 36(6), 757-767.
- Poensin, D., Carpentier, P. H., Féchoz, C., & Gasparini, S. (2003). Effects of mud pack treatment on skin microcirculation. *Joint Bone Spine*, 70(5), 367-370.
- Prasad, D. Y., & Joyce, T. W. (1991). Color removal from kraft bleach-plant effluents by *Trichoderma* sp. *Tappi journal (USA)*.
- Pruett, R. J., Murray, H. H., Bundy, W., & Harvey, C. (1993). *Kaolin Genesis and Utilization*
- Ptáček, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandštetr, J., Šoukal, F., & Opravil, T. (2010). Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: the thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*, 501(1-2), 24-29.
- Qiu, X., Lei, X., Alshameri, A., Wang, H., & Yan, C. (2014). Comparison of the physicochemical properties and mineralogy of Chinese (Beihai) and Brazilian kaolin. *Ceramics International*, 40(4), 5397-5405.

- Quintela, A., Terroso, D., De Silva, E.F., Rocha, F., 2012. Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Miner.* 47, 441-451.
- Raghavan, R., Henley, C. L., & Arouh, S. L. (1997). New two-color dimer models with critical ground states. *Journal of statistical physics*, 86(3-4), 517-550.
- Rebelo, M., Viseras, C., López-Galindo, A., Rocha, F., da Silva, E.F., 2011. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected Portuguese geological materials. *Appl. Clay Sci.* 52, 219–227
- Reichardt, F., Habold, C., Chaumande, B., Ackermann, A., Ehret-Sabatier, L., Le Maho, Y. & Lignot, J. H. (2009). Interactions between ingested kaolinite and the intestinal mucosa in rat: proteomic and cellular evidences. *Fundamental & clinical pharmacology*, 23(1), 69-79.
- Reinbacher, P. (2002). Schadenersatz im Vergaberecht. Rechtsschutz bei fehlerhafter Auftragsvergabe.
- Sánchez-Espejo, R., Aguzzi, C., Cerezo, P., Salcedo, I., Lopez-Galindo, A., & Viseras, C. (2014). Folk pharmaceutical formulations in western Mediterranean: Identification and safety of clays used in pelotherapy. *Journal of ethnopharmacology*, 155(1), 810-814.
- Schellman, J. A., Lindorfer, M., Hawkes, R., & Grutter, M. (1981). Mutations and protein stability. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 20(9), 1989-1999.
- Scott, P.W., 1990a. Brightness and colour measurement. CEC/ASEAN training course on assessment procedures for clays and ceramic raw materials.
- Schulze, D. G., & Dixon, J. B. (1979). High Gradient Magnetic Separation of Iron Oxides and other Magnetic Minerals from Soil Clays 1. *Soil Science Society of America Journal*, 43(4), 793-799.
- Shahin, H. A. E. R. A. (2014). Zr-Y-Nb-REE mineralization associated with microgranite and basic dykes at EL Sela shear zone, South Eastern Desert, Egypt. *SpringerPlus*, 3(1), 573.
- Tateo, F., & Summa, V. (2007). Element mobility in clays for healing use. *Applied clay science*, 36(1-3), 64-76.

- Tourtelot, H. A. (1971). Chemical compositions of rock types as factors in our environment. *Environmental Geochemistry in Health and Disease*, HL Cannon; HC Hopps (ed.). Geolog. Soc. Amer., Boulder, Colo, 13.
- Tsolis-Katagas, P., & Papoulis, D. (2004). Physical and chemical properties of some greek kaolins of different environments of origin. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36.
- UNE, E. 15886, 2011. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies. AENOR, Madrid.
- USP 39–NF34, 2015. United States Pharmacopoeia 39 and National Formulary 34. US Pharmacopoeial Convention, Rockville, MD (USA).
- Velasco, M. V., Zague, V., Dario, M., Nishikawa, D., Pinto, C., Mariana, M., ... & Rolim, A. (2017). Characterization and Short-Term clinical study of clay facial mask. *Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences*, 37(1).
- Venegas, P. N. O., & Cruz, L. E. H. (2007). El Caolín y sus aplicaciones industriales. Recuperado de <http://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/icbi>, (2), e1.
- Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., & Tessier, D. (2004). Formulation of muds for pelotherapy: effects of “maturation” by different mineral waters. *Applied clay science*, 25(3-4), 135-148.
- Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopez-Galindo, A., 2007. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science* 36, 37–50