

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ASPECTOS CINETICOS Y ESTRUCTURALES EN
LA DISOLUCION ACIDA DE LA CAOLINITA

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-52390

ESTEBAN FAUSTO AGLIETTI

- 1983 -

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ASPECTOS CINETICOS Y ESTRUCTURALES EN
LA DISOLUCION ACIDA DE LA CAOLINITA



ESTEBAN FAUSTO AGLIETTI

RT: 448 (2)

Don

Q

de

no

28-3-1984

71958

52390

(043.2)
TESIS
00748

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1º subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-52390

Someto el presente trabajo, realizado en el Centro de Tecnología en Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), bajo la dirección del Dr. Enrique Pereira, a consideración de las autoridades correspondientes, para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

Agradecimientos

Al Doctor Enrique Pereira por su intervención durante el desarrollo de este trabajo.

Al Doctor José M. Porto López por su inestimable aporte científico en sus oportunas sugerencias y consejos y, por alentarme permanentemente hasta su finalización.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su apoyo económico.

A mi esposa

A mi madre

A la memoria de mi
padre

I N D I C E

Pág.

| | |
|---|----|
| 1.INTRODUCCION | 1 |
| 1.1. OBJETIVOS | 2 |
| 1.2. MINERALES ARCILLOSOS | 3 |
| 1.2.1. Mineralogía y Composición | |
| 1.2.2. Usos de arcillas y caolines | |
| 1.2.3. Tratamiento ácido de las arcillas. Reactividad | |
| 1.2.4. Arcillas y caolines como fuente de alúmina | |
| 2. ESTRUCTURA DE LA CAOLINITA | 12 |
| 2.1. GENERALIDADES | |
| 2.2. POLIMORFISMO EN ESTRUCTURAS DE CAOLINITA | 13 |
| 2.3. DIFRACCION DE RAYOS X | 20 |
| 2.3.1. Estimación del desorden y defectos de la caolinita | |
| 2.3.2. Grado de cristalinidad | |
| 2.3.3. Índice de Hinckley | |
| 2.4. ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO | 24 |
| 2.4.1. Descripción de las bandas de absorción de la caolinita | |
| 2.4.2. Desorden y defectos. Antecedentes | |
| 3. PROCESOS MECANOQUIMICOS | 31 |
| 3.1. INTRODUCCION | |
| 3.2. PRODUCCION DE NUEVAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS | 32 |
| 3.3. MECANISMO DE LAS REACCIONES MECANOQUIMICAS | 34 |
| 3.4. ASPECTOS PRACTICOS DE LA APLICACION DE LA MECANOQUIMICA | 36 |
| 3.5. MOLIENDA DE LA CAOLINITA. ANTECEDENTES | 38 |
| 4. REACCIONES HETEROGENEAS | 39 |
| 4.1. GENERALIDADES | |

| | Pág. |
|--|------|
| 4.2. CINETICA DE LAS REACCIONES HETEROGENEAS | 41 |
| 4.3. MODELOS CINETICOS. GENERALIDADES | 43 |
| 4.3.1. El sólido es totalmente uniforme | |
| 4.3.2. El sólido presenta heterogeneidades | |
| 4.3.3. Modelo de frente móvil | |
| 4.3.4. Modelo de nucleación y crecimiento | |
| 4.3.5. Otros modelos cinéticos | |
| 4.3.6. Antecedentes de la cinética de disolución de la caolinita | |
| 5. PARTE EXPERIMENTAL | 55 |
| 5.1. MATERIAL | |
| 5.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ANALISIS DE MATERIALES: | 55 |
| 5.2.1. Análisis Químico | |
| 5.2.2. Distribución de tamaños de partícula | |
| 5.2.3. Superficie específica y porosidad | |
| 5.2.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD) | |
| 5.2.5. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) | |
| 5.2.6. Difracción de Rayos X (DRX) | |
| 5.2.7. Espectroscopía de Infrarrojo (IR) | |
| 5.2.8. Microscopía Electrónica | |
| 5.3. TECNICAS EXPERIMENTALES Y EQUIPOS | 58 |
| 5.3.1. Molino y técnica de molienda | |
| 5.3.2. Sistema de Reacción. Reactores | |
| 5.3.2.1. Peso de muestra y volumen de ácido | |
| 5.3.2.2. Concentración de ácido sulfúrico | |
| 5.3.2.3. Temperatura | |
| 5.3.2.4. Agitación | |

5.3.2.5. Metodología de una corrida de reacción

5.3.2.6. Seguimiento de la reacción. Determinación del aluminio extraído

5.3.2.7. Cálculo de la conversión

| | |
|--|-----|
| 6.RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS | 65 |
| 6.1. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LOS MATERIALES | 65 |
| 6.1.1. Análisis Químico | |
| 6.1.2. Distribución de tamaños de partícula | |
| 6.1.3. Superficie específica y porosidad | |
| 6.1.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD) | |
| 6.1.5. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) | |
| 6.1.6. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) | |
| 6.1.7. Conclusiones | |
| 6.2. DESORDEN ESTRUCTURAL PROVOCADO POR EL TRATAMIENTO MECANICO: | 81 |
| 6.2.1. Difracción de Rayos X (DRX) | |
| 6.2.1.1. Índice de Hinckley | |
| 6.2.1.2. Tamaño de cristales | |
| 6.2.2. Espectrometría de Infrarrojo (IR) | |
| 6.2.3. Actividad química | |
| 6.2.4. Microscopía Electrónica | |
| 6.2.5. Conclusiones | |
| 6.3. DISOLUCION ACIDA Y CINETICA DE REACCION | 107 |
| 6.3.1. Curvas de disolución | |
| 6.3.2. Obtención de parámetros cinéticos | |
| 6.3.2.1. F_0 | |
| 6.3.2.2. F_{120} | |

Pág.

6.3.2.3. F_{300}

6.3.3. Análisis de los parámetros cinéticos obtenidos

6.3.4. Correlación de los parámetros cinéticos con el tratamiento mecánico

6.3.5. Conclusiones

6.4. ALTERACIONES EN LA ESTRUCTURA POR EL ATAQUE ACIDO 165

6.4.1. Espectrometría de Infrarrojo

6.4.2. Difracción de Rayos X

6.4.3. Microscopía electrónica

6.4.4. Conclusiones

7.CONCLUSIONES FINALES 176

8.BIBLIOGRAFIA 180

9.APENDICES 186

1. INTRODUCCION

El tratamiento de materiales arcillosos como fuente de alúmina representa un proceso de interés industrial, dada la importancia de este compuesto como materia prima básica en gran cantidad de industrias, y más aún en nuestro medio dado que se carece de fuentes convencionales como lo son las bauxitas. Estas son la materia prima habitual en el proceso de extracción, pero sus yacimientos no se hallan suficientemente difundidos en el mundo. Ante esta razón, y considerando además su previsible agotamiento, se han llevado a cabo estudios, desde hace tiempo, destinados a proponer procesos alternativos en la producción de alúmina.

La amplia difusión de arcillas y caolines ha dirigido la atención sobre estos minerales como posibles fuentes futuras de alúmina. El proceso Bayer (alcalino) no resulta técnica ni económicamente aplicable a las arcillas, ya que éstas poseen un alto contenido en sílice y producen grandes pérdidas de soda y alúmina. Los procesos ácidos que utilizan arcillas y caolines han sido los que más se han acercado al rendimiento del proceso Bayer, fundamentalmente por su viabilidad tecnológica y también por constituir una alternativa válida desde el punto de vista de su rentabilidad.

En general se parte de una arcilla o caolín, que previamente calcinado se somete a una extracción ácida a presión atmosférica. La etapa de calcinación es la llamada activación térmica del material y se hace necesaria ya que sin este tratamiento térmico previo, los rendimientos en alúmina extraída serían muy pobres. La solución que contiene la sal de aluminio se purifica para eliminar principalmente hierro y sílice, y la sal cristalizada se convierte en alúmina por descomposición térmica.

1.1. OBJETIVOS

La reacción entre arcilla y ácido sulfúrico puede considerarse como un proceso simple, con producción de $(SO_4)_3Al_2$ y liberación de sílice insoluble.

Desde el punto de vista del proceso, los rendimientos dependerán de variables operativas como son: concentración del ácido, temperatura, tiempo de reacción, tamaño de partícula, estructura cristalina, etc. Un factor importante en las limitaciones económicas de este tipo de proceso reside en la activación térmica de los minerales antes de la extracción.

Una alternativa válida consiste en activar en forma mecánica el mineral, para favorecer la disolución del mismo. Además la extracción puede acelerarse considerablemente si ésta se realiza a temperaturas por encima del punto de ebullición del sistema en reacción.

La activación mecánica de la caolinita ha sido estudiada desde el punto de vista del aumento del rendimiento de la alúmina extraíble por disolución ácida a presión atmosférica. Sin embargo no se han realizado estudios profundos con respecto a los cambios de las propiedades fisicoquímicas y estructurales que sufre el mineral durante el tratamiento mecánico. Por otra parte, no existen abundantes antecedentes referidos a la extracción ácida sobre arcilla y caolines a temperaturas por encima del punto de ebullición de la suspensión.

Creemos necesario entonces, intensificar los estudios sobre estos aspectos poco dilucidados, y de singular importancia, sin embargo, desde el punto de vista tecnológico. En razón de ello se proyectó estudiar la extracción ácida de alúmina de una caolinita a temperaturas de 130-170°C y estableciendo paralelamente la influencia de la activación mecánica en la velocidad de ex-

tracción, en relación al deterioro estructural sufrido por el mineral.

El estudio de carácter básico, no contempla, en esta etapa, aspectos tecnológicos del proceso. Está dirigido a evaluar los fenómenos que ocurren en el mineral por tratamiento mecánico y su posterior comportamiento en la reacción química de disolución.

Los objetivos pueden resumirse en los siguientes puntos:

- a) Evaluar las variaciones en las propiedades fisicoquímicas y texturales que provoca el tratamiento mecánico sobre la caolinita.
- b) Caracterizar y cuantificar el deterioro estructural de este mineral, cuando es tratado mecánicamente.
- c) Determinar la cinética y mecanismo de la disolución ácida en el rango de temperaturas de 130-170°C.
- d) Establecer una relación entre los parámetros cinéticos obtenidos y el deterioro estructural del mineral.

1.2. MINERALES ARCILLOSOS

1.2.1. Mineralogía y composición

Estos minerales cristalinos (1-6) han sido divididos en grupos de acuerdo a su estructura aunque todos tienen en común su disposición en capas.

El grupo de minerales de arcilla más sencillo es el grupo de la caolinita. Este incluye: caolinita, dickita, nacrita, anauxita y halloysita.

La alúmina y la sílice juntamente con el agua, son los componentes predominantes de los caolines y de las arcillas.

La alúmina y la sílice pueden encontrarse en tal cantidad que la composición de la arcilla se aparte notablemente de la fórmula conocida $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (39,5% de Al_2O_3). Las arcillas donde la riqueza en alúmina corresponde a la composición normal no son frecuentes y son muy apreciadas

para su uso tecnológico.

1.2.2. Uso de arcillas y caolines

Las arcillas son minerales cuyo uso se remonta a las primeras eras del hombre y su uso se amplió con el desarrollo de la industria y por las nuevas aplicaciones encontradas en la industria química. (1-2).

Los principales usos en la industria son los siguientes:

- Fuente de sílice y alúmina.
- Minerales base de la industria de la construcción de refractarios y aislantes.
- A causa de su capacidad de adsorción, se las utiliza en la filtración de suspensiones en la industria alimenticia y la del petróleo y sus derivados.
- Como materiales antifricción y lubricantes.
- Como carga mineral.

Ciertos tipos de arcilla son utilizadas como material de carga por sus propiedades mecánicas y elastoméricas, obteniéndose fórmulas mas económicas. Aportan además ciertas propiedades específicas tales como opacidad o la modificación de propiedades físicas características de muchos materiales terminados.

Los filosilicatos utilizados en la industria pertenecen a los siguientes grupos:

- Arcillas caoliníticas: caolinita, fire clay, ball clay.
- Montmorillonitas o bentonitas.
- Minerales arcillosos micáceos: micas, vermiculitas.
- Minerales arcillosos magnesianos: attapulgita, sepiolita y talcos.

De todos ellos, las arcillas caoliníticas son las que se usan con mayor

diversidad por su composición y abundancia. Las propiedades se deben a su constituyente mineral principal que es la caolinita. Además de ocupar el principal lugar en la industria cerámica, de la porcelana y refractarios, su uso se está extendiendo a dominios cada vez más diversos.

El desarrollo de procesos e industrias que utilizan esta materia prima se ha traducido en una rápida evolución del consumo mundial.

El consumo de 9 millones de toneladas alcanzado en 1969 será triplicado a fines de siglo según estadísticas recientes (7).

1.2.3. Tratamiento ácido de las arcillas. Reactividad

Las propiedades y el comportamiento de los compuestos químicos y de los minerales, como así también de las materias primas naturales y sintéticas, en gran medida están condicionados por la composición y la estructura.

En el amplio campo de los silicatos naturales y artificiales existen numerosos ensayos para sistematizar relaciones deducidas desde el punto de vista atómico y estructural.

Han sido muy estudiadas, sin embargo, las posibilidades de las relaciones condicionadas por la estructura. Una de ellas es el comportamiento frente al ataque de los medios líquidos, especialmente los ácidos concentrados y diluídos.

Desde varios puntos de vista es interesante la atacabilidad de los silicoaluminatos por los ácidos.

Es necesario aclarar el término "solubilidad en ácidos", pues este concepto no se usa uniformemente. Solubilidad en ácido, en el verdadero sentido, significa disolución total del material. Esto ocurre raramente con los silicatos. Casi siempre queda SiO_2 insoluble o un gel, que no es atacado, o se repone nuevamente por polimerización secundaria. Cuando se efectúa un

ataque con ácidos, se disuelve el otro componente como lo es el Al^{+++} , en el caso de los aluminosilicatos (8).

En el caso de arcillas, el primer efecto de los ácidos es eliminar los cationes intercambiables y produciendo material arcilloso ácido. Luego se produce el ataque sobre la capa de octaedros de alúmina y por último se atacan los tetraedros de sílice.

Si el ataque es prolongado y severo, la estructura del mineral es destruída. En el caso de la montmorillonita es necesario extraer el 75-85 por ciento de la alúmina antes que la estructura se destruya por completo (9,10).

La caolinita resiste tratamientos prolongados, aun con ácidos concentrados como el sulfúrico. El efecto más notable del tratamiento ácido es el pasaje a la solución del aluminio.

Estando las partículas en suspensión, ambas capas (tetraedros y octaedros) están igualmente expuestas a reaccionar, pero mientras los ácidos atacan muy levemente la sílice, los álcalis, por ejemplo el NaOH, atacan ambas capas por igual.

1.2.4. Arcillas y caolines como fuente de alúmina

El uso de los minerales arcillosos como fuente de alúmina, se restringe actualmente a su utilización en la industria de refractarios.

Sin embargo se han estudiado diversos procesos que contemplan la obtención de alúmina como tal a partir de estos minerales de baja ley en aluminio.

Actualmente tanto la alúmina como el aluminio se obtienen a partir de las bauxitas mediante el proceso Bayer (alcalino) (11). Sin embargo los yacimientos de bauxitas no se encuentran muy difundidos en el mundo y muchos países han desarrollado procesos alternativos de obtención de alúmina a partir de otros minerales.

Nuestro país no cuenta con yacimientos de bauxitas, pero sí posee fuentes importantes de minerales arcillosos.

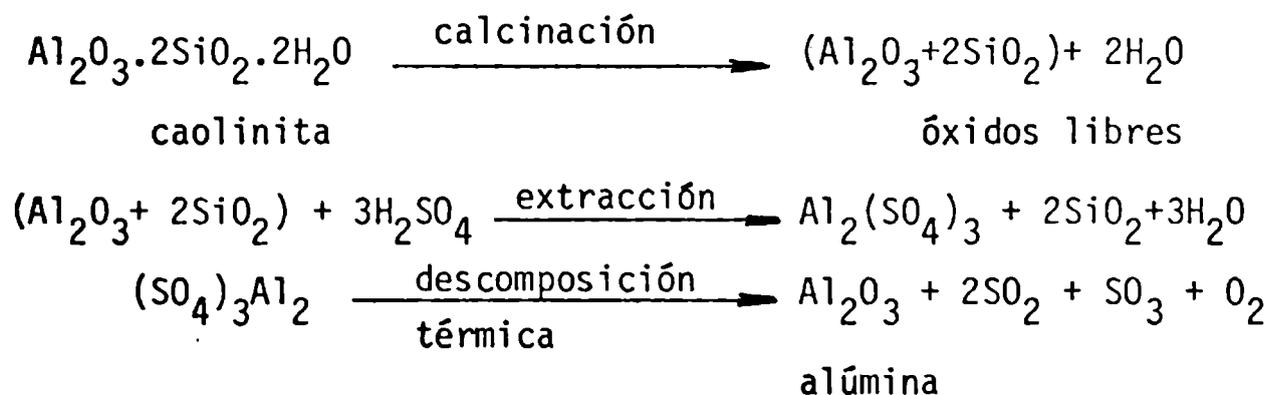
Mientras que es posible tratar la bauxita industrialmente en forma económica con el proceso Bayer, las arcillas al ser tratadas con este mismo proceso, no muestran ninguna potencialidad industrial, pues contienen una alta proporción de ácido silícico, lo que las convierte en materiales no aptos para este proceso (12).

Otros procesos, tales como el sinterizado y la fusión con álcalis o carbonatos (13), al ser aplicados a arcillas dan origen a gran cantidad de subproductos de alto contenido en sílice que carecen de valor económico, además de requerir una peletización y calcinación, previas a la extracción de alúmina.

Los procesos ácidos que utilizan arcillas y caolines han sido los que más se han acercado al rendimiento del proceso Bayer, fundamentalmente por su viabilidad tecnológica (14-18).

En general el proceso consiste en partir de una arcilla que, previamente calcinada se somete a extracción ácida a presión atmosférica. (19,20).

Las reacciones que ocurren durante el proceso ácido global se pueden resumir de la siguiente forma:



La etapa de calcinación (deshidratación) de estos materiales aluminosos se lleva a cabo a fin de aumentar el rendimiento en alúmina extraíble.

A excepción de la halloysita, los minerales caoliníticos son poco solubles en ácidos diluïdos, pero con la destrucción de la red cristalina por deshidratación y pasaje a meta-caolinita, aumenta mucho la solubilidad del caolín.

La disminución de solubilidad después de la calcinación a más de 950°C, se atribuye a una nueva recomposición de la red, por formación de espinela y mullita.

En la FIGURA 1 , se observa la influencia de la temperatura de calcinación en la extracción de la alúmina y el hierro a partir de una arcilla, con ácido clorhídrico.(15).

La etapa de calcinación de la arcilla o el caolín previa a la extracción con ácidos, es una operación muy utilizada y se conoce como "activación térmica" del material.

Más recientemente se ha comenzado a desarrollar la "activación mecánica" de los sólidos, para esta forma aumentar la reactividad de los mismos. Se comprobó por ejemplo, que utilizando el principio de activación mecánica se puede aumentar considerablemente la solubilidad de diversos materiales como cuarzo, bauxita, cromita, arcilla, etc. (21,22). La activación mecánica forma parte de una rama importante de la fisicoquímica como son los procesos mecanoquímicos.

La activación mecánica de los sólidos es producida en general por molienda intensiva, por ejemplo en molinos vibratorios, coloidales y de chorro, desintegradores, atritores, etc. En los procesos de molienda que sólo tienen por objeto un aumento de la superficie, se utiliza preferentemente otro tipo de molinos (a bolas por ejemplo).

Como resultado de investigaciones recientes puede decirse en general que la molienda en húmedo conduce principalmente a un desmenuzamiento secunda-

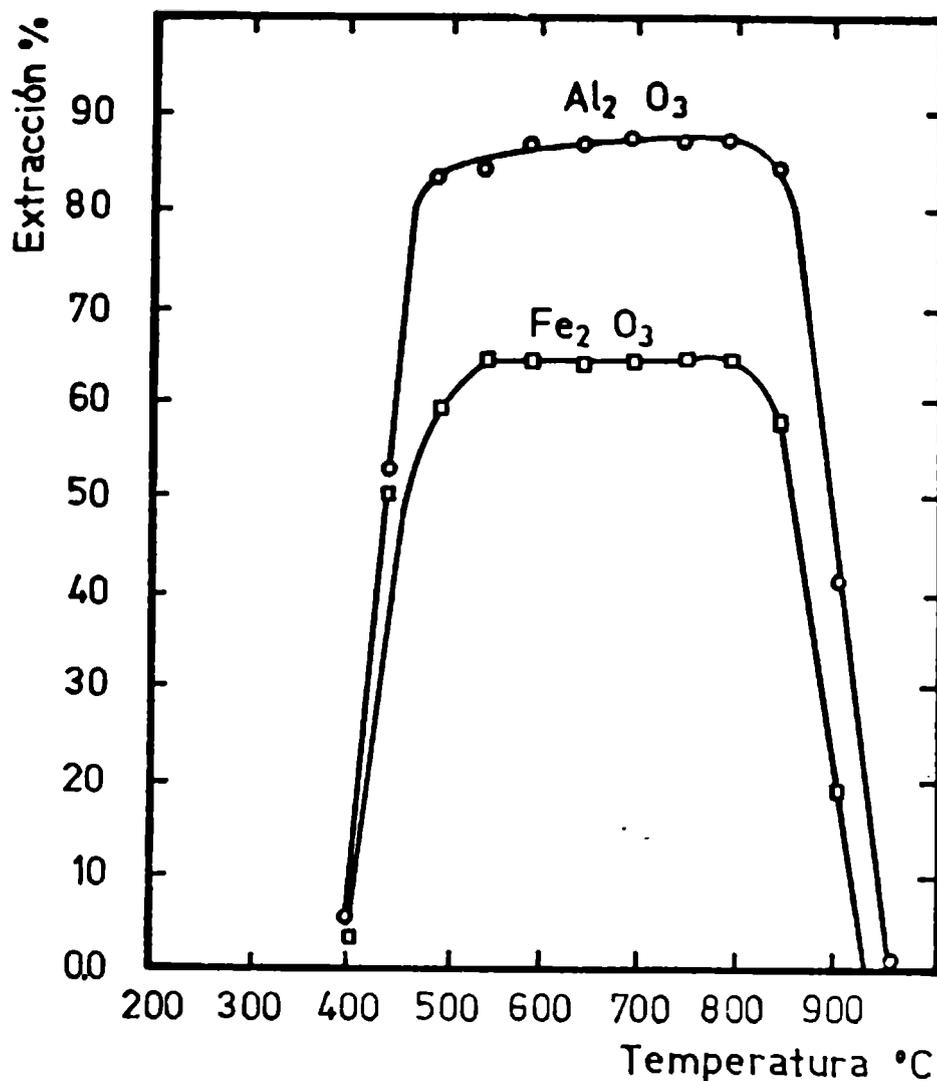


FIGURA 1: Extracción ácida de Al_2O_3 y Fe_2O_3 de una arcilla en función de la temperatura de calcinación (15).

rio de partículas (trituration del grano), pero la molienda en seco produce además alteraciones del reticulado cristalino.

Se ha comprobado que el empequeñecimiento de las partículas primarias podría ser una causa del aumento de solubilidad.

SCHRADER (23) empleando un molino vibratorio como activador, durante distintos tiempos sobre muestras de caolín, y realizando posteriores ataques de éstas con ácido sulfúrico, concluye que el empequeñecimiento de las par-

tículas primarias y el aumento de la solubilidad transcurren paralelamente como puede verse en la FIGURA 2.

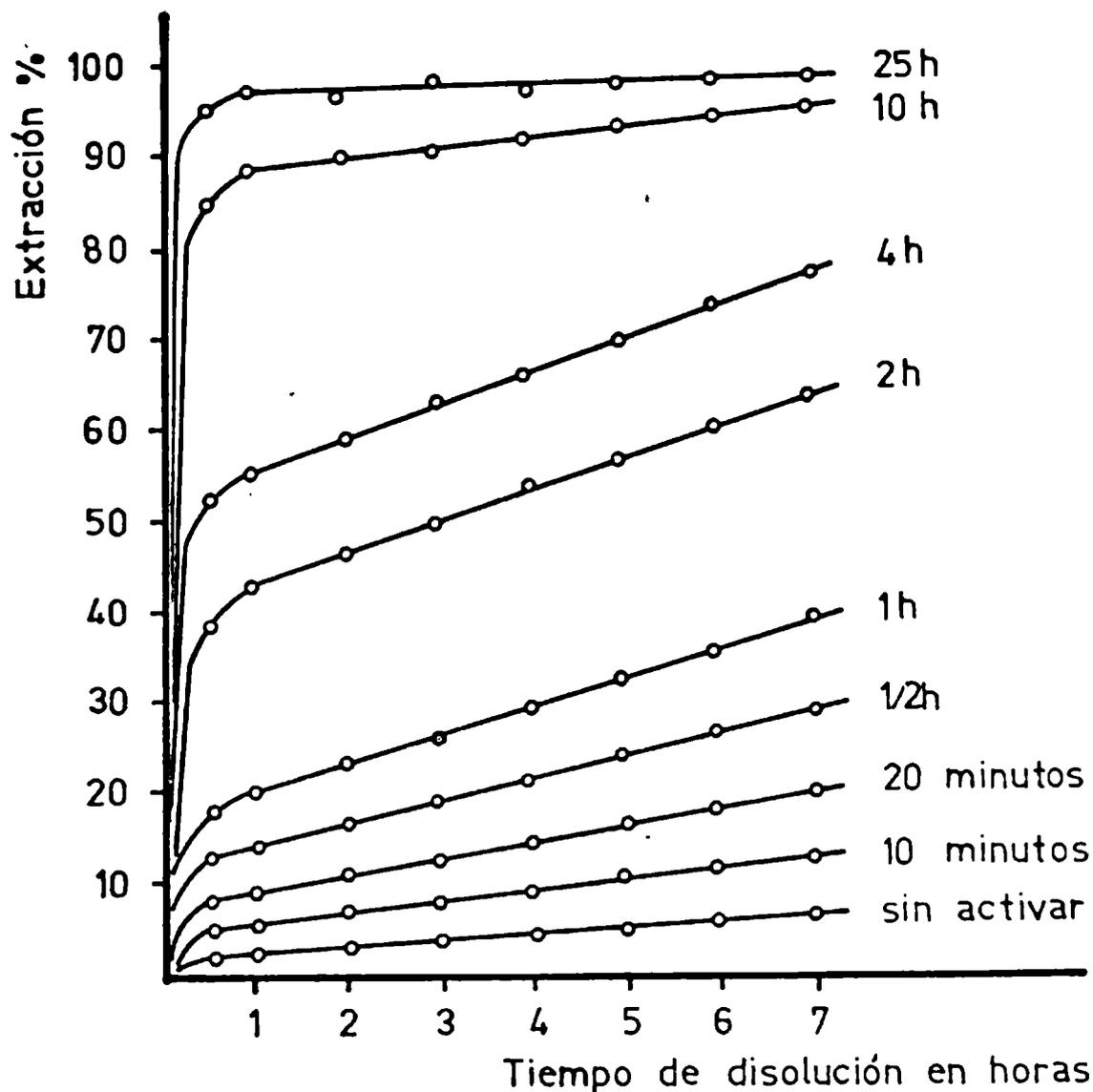


FIGURA 2: Extracción del aluminio con H_2SO_4 a $75^\circ C$ en función del tiempo de disolución. Parámetro: tiempo de activación(23).

La reducción del tamaño de las partículas puede estar acompañado de un aumento del estado de desorden del sólido; como el estado de desorden es aún mayor en un sólido amorfo, es de esperar que la amorfización del caolín, influencia aún mas favorablemente la solubilidad.

Otra causa del aumento de solubilidad, expresada como porcentual de alu-

minio de un caolín activado, podría ser el aumento de superficie específica.

En los procesos mencionados, la reacción entre la arcilla activada y el ácido se lleva a cabo a presión atmosférica, es decir a la temperatura de ebullición de la suspensión.

También se ha empleado ácido sulfúrico a temperaturas del orden de los 200 °C. SCOTT (24), propone la extracción de alúmina a partir de bauxitas de baja ley.

El uso de temperaturas superiores al punto de ebullición acelera notablemente la velocidad de reacción (extracción) y conduce a porcentajes de extracción más elevados.

2. ESTRUCTURA DE LA CAOLINITA

2.1. GENERALIDADES

La unidad básica en la estructura de los minerales arcillosos caoliníticos, es la capa de la caolinita.

Su constitución química está dada por la fórmula $O_3-Si_2-O_2(OH)-Al_2(OH)_3$, que responde a la estructura planar de los grupos que la forman. Cada átomo de silicio está rodeado tetraédricamente por tres oxígenos en el plano basal y cuatro en la capa superior. Estos oxígenos están compartidos con dos iones aluminio, cada uno de los cuales está coordinado a dos oxígenos y cuatro

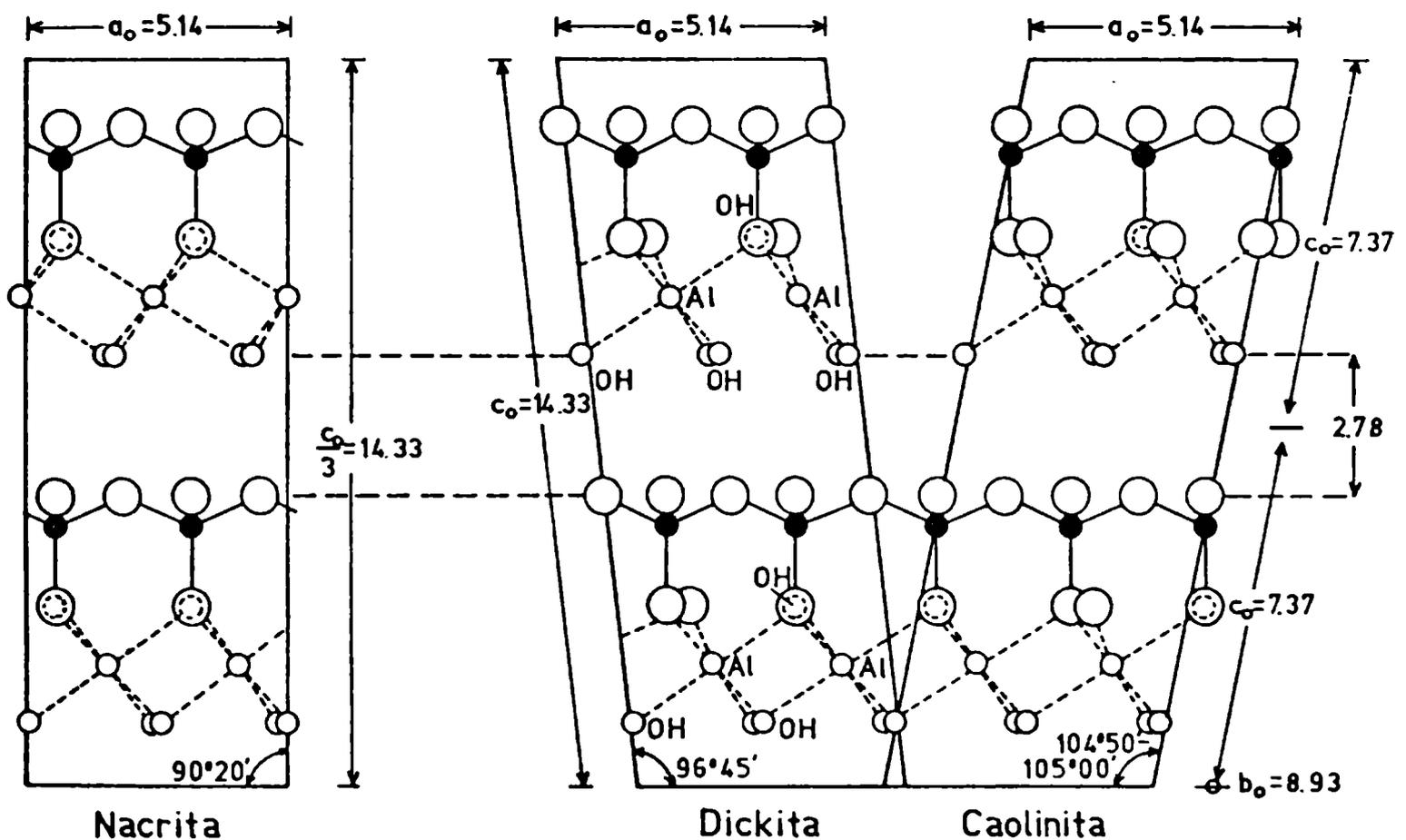


FIGURA 3: Estructura de los minerales del grupo de la caolinita.

grupos oxhidrilos.

El silicio tetraédrico comparte sus ángulos con otros tres tetraedros mientras que cada octaedro de aluminio posee tres lados en común con otros octaedros. Las sucesivas capas de caolinita están unidas unas a otras sólo por fuerzas de Van der Waals y enlaces puente de hidrógeno relativamente largos.

Las diversas secuencias de apilamiento de estas capas generan estructuras polimórficas: caolinita, dickita, nacrita y halloysita.

En la FIGURA 3, puede observarse la posición espacial de los átomos, según el eje c, para los minerales del grupo de la caolinita.

La nacrita posee una estructura del tipo tetragonal ($\beta=90^{\circ}20'$), mientras que la dickita y caolinita son monoclinica y triclinica respectivamente.

2.2. POLIMORFISMO EN ESTRUCTURAS DE CAOLINITA

Las similitudes y diferencias entre las estructuras de los minerales de este grupo (caolinita, dickita, nacrita, halloysita) están dadas por dos factores principales que se evidencian en sus diagramas de DRX (25).

La caolinita y la dickita fueron distinguidas durante mucho tiempo por sus grados de cristalización. Bailey (26), asignó a la dickita y caolinita los siguientes parámetros estructurales:

| <u>Dickita</u> (Monoclinica) | <u>Caolinita</u> (triclinica) | |
|--|----------------------------------|--|
| $\alpha = 90.0^{\circ}$ | $\alpha = 91.6^{\circ}$ | Los parámetros a y b de las dos estructuras son esencialmente iguales y $c(\text{dickita}) = 2c(\text{caolinita})$ |
| $\beta = 96.73^{\circ}$ | $\beta = 104.8^{\circ}$ | |
| $a = 5.15 \pm 0.001 \text{ \AA}$ | $\gamma = 89.96^{\circ}$ | |
| $b = 8.94 \pm 0.001 \text{ \AA}$ | $a = 5.157 \text{ \AA}$ | |
| $c = 14.240 \pm 0.002 \text{ \AA}$ | $b = 8.947 \text{ \AA}$ | |
| $d(002) = 7.162 \pm 0.001 \text{ \AA}$ | $c = 7.418 \text{ \AA}$ | |
| | $d(001) = 7.162 \text{ \AA}$ | |

El apartamiento de los 90.0° por parte del ángulo α en la dickita no existe, pues las dos capas de la celda unidad proveen alternativamente desplazamientos positivos y negativos entre capas. La diferencia principal entre los dos sistemas cristalinos reside en la distribución de huecos octaédricos, lo que resulta en un mineral dioctaédrico como lo es el grupo de la caolinita.

El polimorfismo es más fácilmente analizado a través de la consideración de dos factores:

- 1) La dirección y cantidad de apilamientos interlaminares.
- 2) La locación de los sitios octaédricos vacantes en las capas sucesivas.

La caolinita y dickita tienen idénticos apilamientos de sus capas y por lo tanto sus difractogramas son muy similares con respecto a sus reflexiones más intensas.

La diferente localización de los sitios octaédricos vacantes en las dos estructuras gobierna la simetría y la periodicidad del eje c en cada mineral; esto trae como consecuencia la diferencia observada en las reflexiones de DRX de intensidades medias y débiles. La nacrita tiene una secuencia en capas enteramente diferente a la caolinita y la dickita, en consecuencia el difractograma es completamente diferente.

La FIGURA 4 , ilustra una capa trioctaédrica ideal en la cual los iones oxhidrilos octaédricos forman la capa superior ubicada sobre una capa tetraédrica inferior de iones oxígeno.

En la caolinita, de los tres sitios octaédricos posibles (A,B, y C) sólo dos están ocupados por Al^{+++} quedando una vacancia de aluminio.

El apilamiento de las sucesivas capas genera los puentes de H entre los OH octaédricos y los O de los tetraedros de Si de la capa inmediata superior.

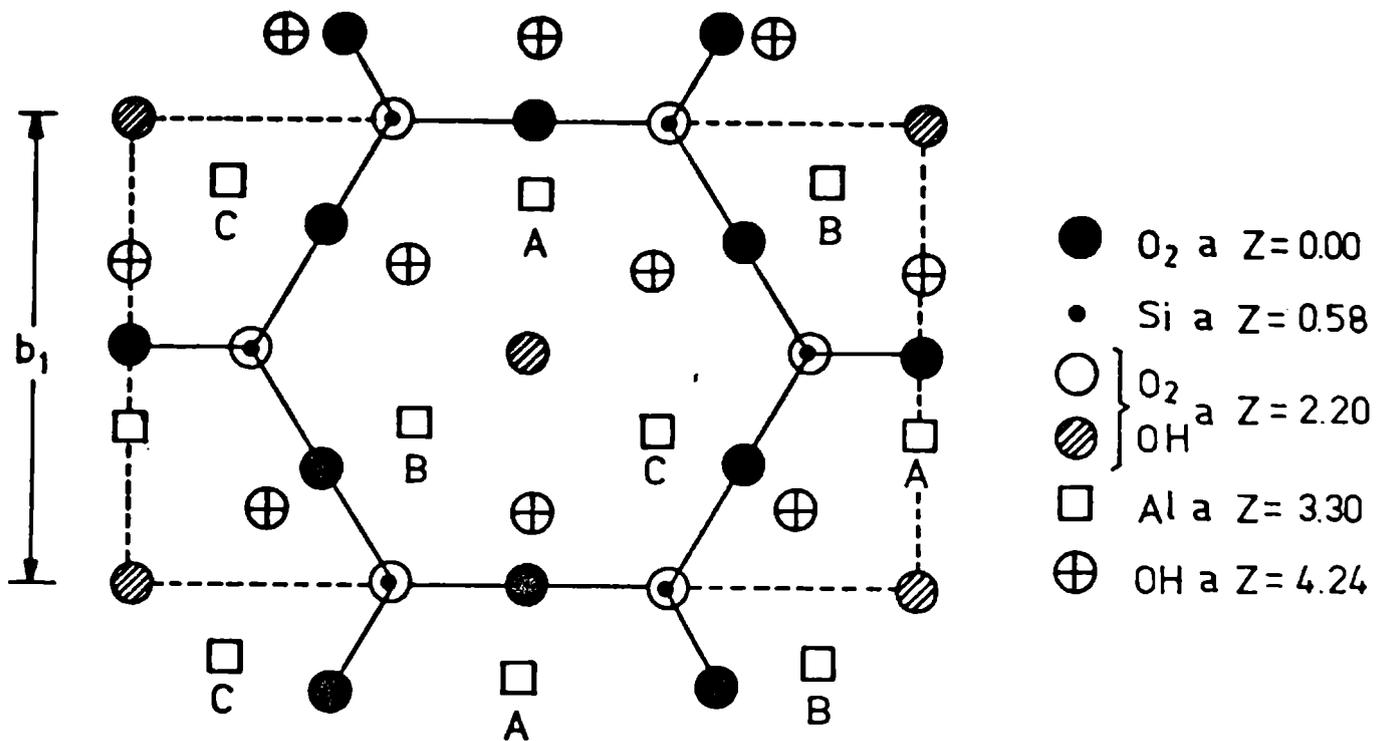


FIGURA 4: Capa trioctaédrica ideal. Los huecos octaédricos corresponden a los sitios indicados por A, B y C.

La forma en que ocurre este apilamiento puede ser descripta por deslizamientos del eje b (FIGURA 3.) o rotaciones de las capas sucesivas. Es así que se generan distintos politipos posibles para las capas dioctaédricas de 7 A de espesor. Pero se ha concluido (27), que ciertas secuencias en capas son más favorables y que resultan de los efectos de super-imposición y de distorsión de las capas debidas a la posición del sitio octaédrico vacante. Las estructuras dioctaédricas más estables son las de la caolinita, dickita y nacrita.

Del análisis de las estructuras surge que la caolinita y la dickita poseen idéntica secuencia en capas, en las cuales cada capa está trasladada en $(-b/3)$ con respecto a la capa inmediata inferior.

Las dos estructuras difieren solamente en la sucesiva distribución de los

sitios vacantes octaédricos y la consecuencia de esta distribución se ve reflejada en términos de simetría, distorsión de las capas y periodicidad del eje c. Esto significa que si ambos minerales fueran trioctaédricos, en lugar de dioctaédricos, habrían sido idénticos y tenido una estructura monoclinica de una sola capa (1M) con $\beta=104^\circ$ y grupo espacial Cm, al igual que la forma monoclinica de la chamosita de 7 A.

La elección del sitio vacante de la caolinita tanto puede ser C como B, lo que no influye mayormente, pues ambas estructuras son imágenes especulares la una de la otra y no pueden ser distinguidas.

La elección de B ó C como vacancia impone una simetría triclinica en la estructura, por la pérdida de planos de simetría.

La FIGURA 5 muestra el modelo de sitios octaédricos vacantes en sucesivas capas de caolinita y dickita. En caolinitas bien cristalizadas, las capas son idénticas y tienen un sitio C (ó B) vacante. En la dickita el sitio vacante es alternado entre C y B en capas sucesivas, de manera que se crea una estructura de doble capa. La alternancia de los sitios vacantes en la dickita genera un balance en la distribución de tensiones en las dos capas, de tal manera que la celda permanece monoclinica (28).

En términos de la notación de BAILEY (26) la secuencia de las capas en la dickita puede ser representada por...BCBCBCB... y en la caolinita por...BBBB... o ...CCCC... Una "equivocación" en la secuencia de sitios vacantes de la dickita, tal como ...BCBBBCB... , introduce un componente de caolinita y una "equivocación" en la secuencia en la caolinita introduce un componente de dickita.

Otro aspecto referido a los efectos de "error" en las capas es el referido al ángulo β . En una secuencia como ...CBCBBBCBC..., los componentes de dickita ...CBCB... pueden compensar ligeramente el ángulo triclinico β del

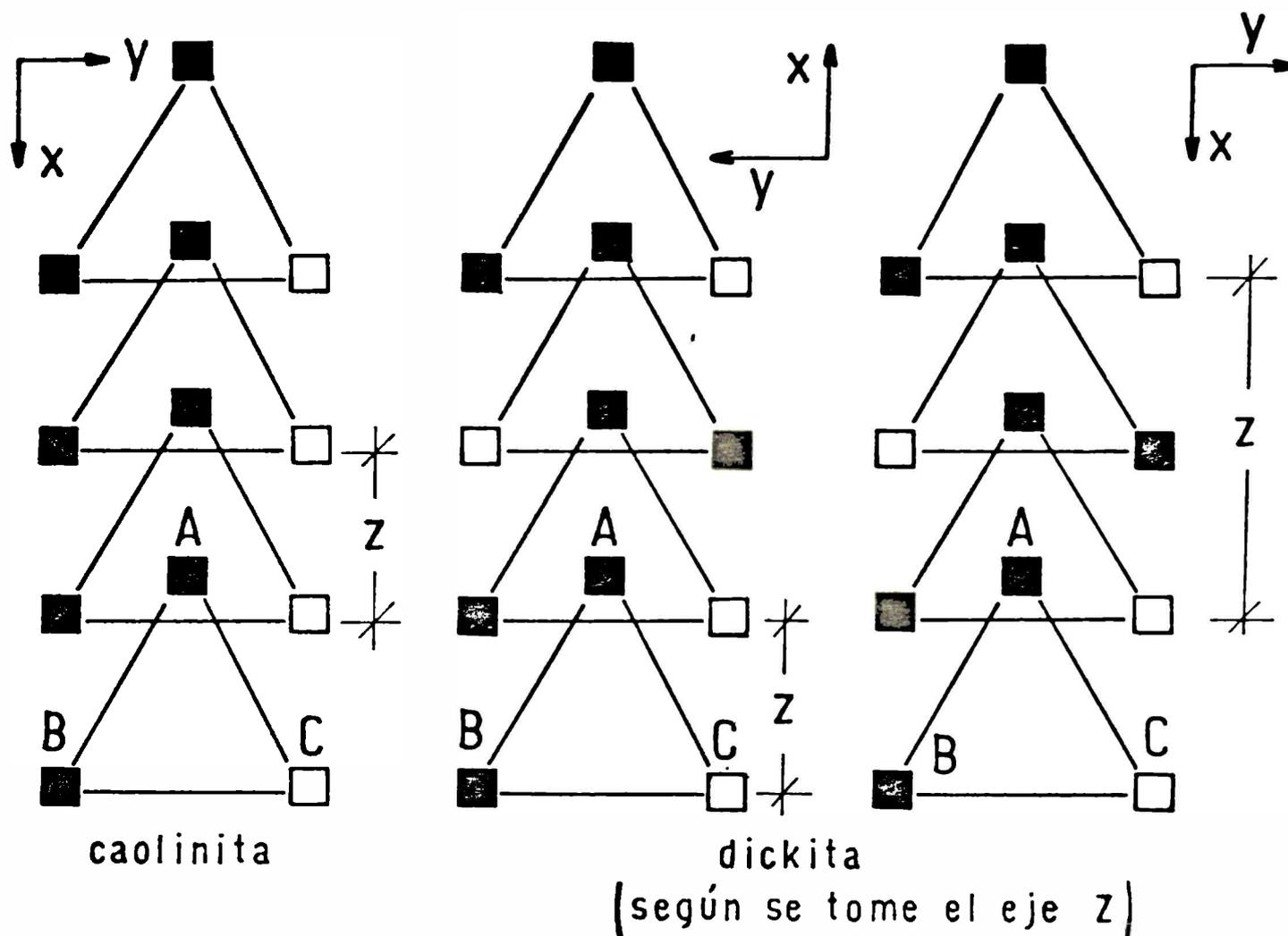


FIGURA 5: Modelo en capas de los sitios octaédricos vacantes de la caolinita y la dickita.

bloque de caolinita BBB. Los componentes de la dickita pueden difractar independiente y coherentemente, dependiendo de la agudeza de sus difracciones individuales y del grado en que se encuentran separadas por el bloque extraño de caolinita. En forma similar, una inclusión de dickita en una estructura que es principalmente caolinita, puede difractar separadamente, o como

parte de una caolinita desordenada.

Las FIGURAS 5 y 6 muestran que el eje c de la dickita está inclinado en dirección opuesta a la de la caolinita, es decir con un desplazamiento $+X_1$ y opuesto a la dirección de la traslación.

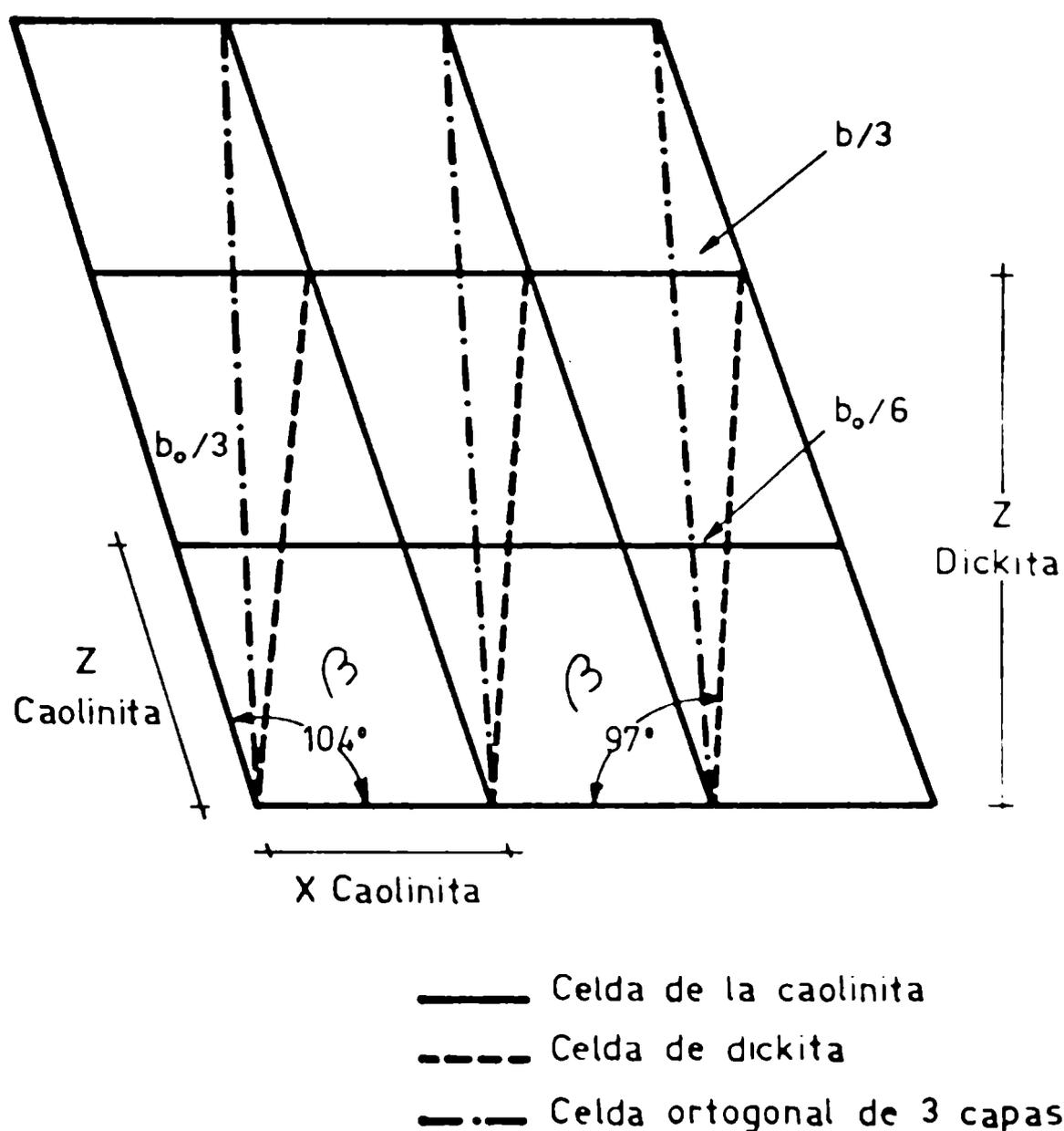


FIGURA 6: Variación del ángulo β en minerales del grupo de la caolinita, por desplazamientos del eje b.

Esto genera un ángulo β de aproximadamente 97° que se corresponde con un desplazamiento de $(\pm \frac{1}{6})$ por capa, en términos de ejes, pero que medido en dirección opuesta a la de la caolinita es de $(\pm \frac{1}{3})$, por capa (27).

En consecuencia parece no ser muy simple la forma de estimar la proporción de capas de caolinita o dickita que han sido reemplazadas por alguna de ellas. Cualitativamente, caolinitas desordenadas dan un difractograma que se acerca a una estructura pseudo-monoclinica (dickita).

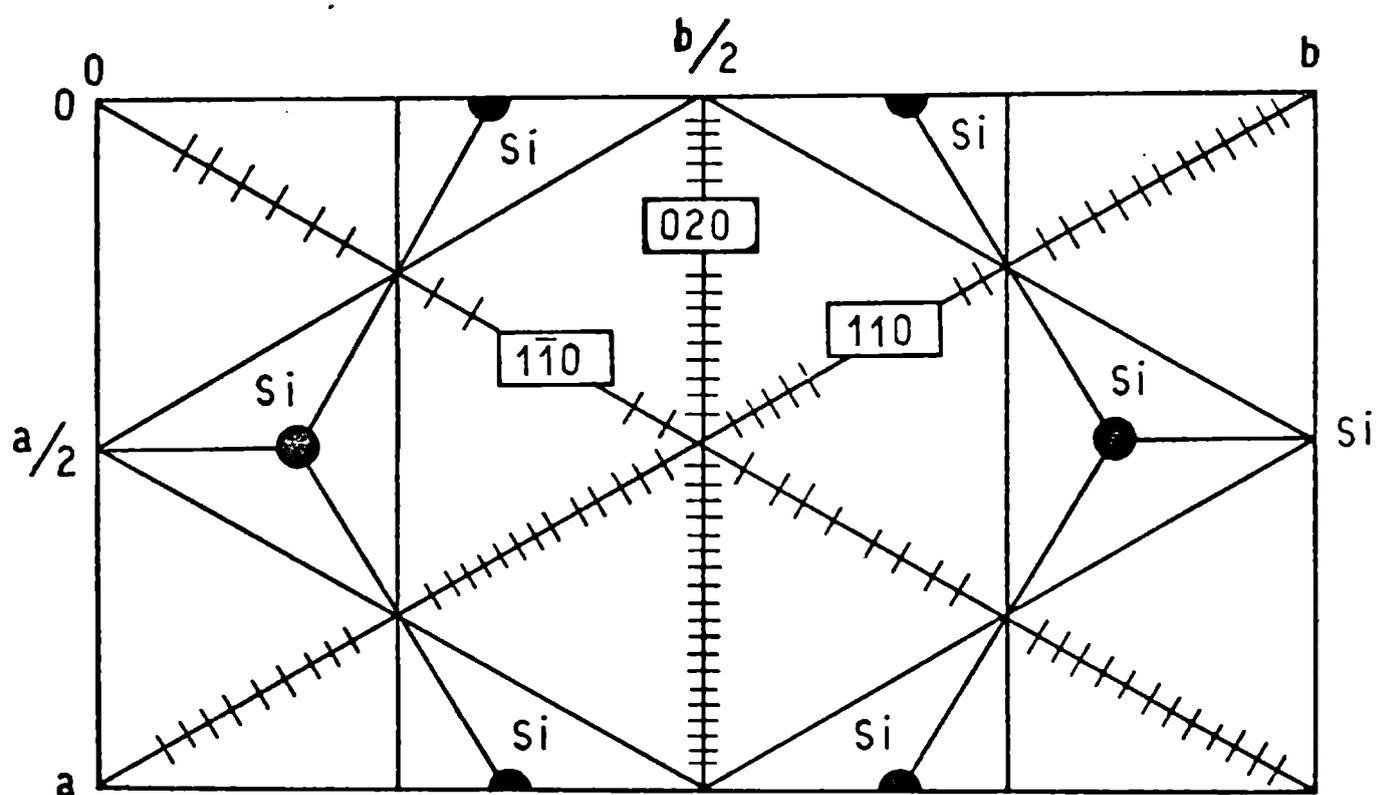


FIGURA 7: Estructura de la capa tetraédrica de la caolinita: plano (\vec{a}, \vec{b}) .

Se indican los planos (hkl) con $k \neq 3n$.

En dickitas, como en caolinitas, la estructura desordenada tiene como efecto principal el de debilitar y ensanchar las reflexiones con índice $k \neq 3n$. Entre 20° y $27^\circ (2\theta)$, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, las reflexiones del tipo (11ℓ) y (02ℓ) ocurren en la dickita para valores de $\ell=0,1$ lo que genera obviamente diferentes diagramas. Con el incremento del desorden estructural, estas re-

flexiones se debilitan rápidamente y son reemplazadas por una banda de dispersión. En la FIGURA 7, se observan los planos de las reflexiones mencionadas, sobre el plano perpendicular al eje c.

El análisis de diversos difractogramas ilustra la dificultad de distinguir entre caolinitas desordenadas y dickitas; estas especies pueden coexistir y distinguir las es muy poco probable.

2.3. DIFRACCION DE RAYOS X

2.3.1. Estimación del desorden y defectos de la caolinita

En caolinitas pobremente cristalizadas es completamente concebible que las secuencias no siempre ocurran en el mismo sitio octaédrico de una capa a otra o alternen regularmente entre dos sitios en capas sucesivas, como en la dickita.

El apilamiento desordenado en caolinitas naturales ha sido muy estudiado, usando principalmente técnicas de DRX (29). En un principio se estableció que para caolinitas desordenadas las reflexiones (hkl) con k múltiplo de 3 ($k=3n$), no eran afectadas por defectos de apilamiento de las capas, mientras que aquellas donde $k \neq 3n$ se deformaban en bandas asimétricas. Posteriormente se demostró que las bandas (hkℓ) de caolinitas desordenadas pueden ser moduladas y que las reflexiones (h,3n,ℓ) pueden ensancharse.

Diferentes tipos de defectos fueron propuestos para la interpretación de los diagramas.

La deformación de las reflexiones (h,3n,ℓ) ha sido atribuida a la disminución coherente del volumen en los cristalitos; mientras que la deformación de las reflexiones (hkl) para $k \neq 3n$ se ha explicado sucesivamente por:

- a) Traslaciones de $\pm b/3$ (BRINDLEY y ROBINSON, 1946) (30).
- b) Rotaciones $\pm 2\pi/3$ (MURRAY, 1954) (31).

c) Rotaciones de $2\pi/3$ asociadas con traslaciones peculiares (ZYVAGIN, 1967) (32).

En general se trata de buscar un modelo de intensidades de difracción que refleje los difractogramas experimentales.

En el caso de considerar sólo las traslaciones y considerando apilamientos que contienen capas idénticas, las intensidades se calculan mediante: (29)

$$I(s) = \frac{M}{4\pi s} N(\psi) \cdot \{F(Z)\}^2 \cdot G(Z) \cdot T(X) \cdot \cancel{N(X)}$$

donde M : número promedio de capas que constituyen el cristal y que puede ser calculado a partir del ancho a mitad de la altura de la reflexión (001), mediante la fórmula de Scherrer. Se ha calculado que para una caolinita bien cristalizada $M \approx 75$ (33).

F(Z): factor de estructura; se calcula mediante los parámetros de red y las ~~ordenadas~~ ^{coordenadas} atómicas que corresponden a una capa real donde tanto los tetraedros de SiO_4 como los octaedros de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ se encuentran rotados y deformados.

G(Z): función de modulación; incluye una proporción de defectos al azar y otra debida a los defectos por la traslación $\pm b/3$.

T(X): expresa la influencia de la forma y el tamaño en la distribución de intensidades por difracción de una capa.

N(ψ): función que mide la orientación de las partículas de la muestra en polvo.

Cuando se consideran rotaciones del tipo $\pm 2\pi/3$ se utilizan tetraedros de SiO_4 y octaedros de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ ideales; esto es equivalente a decir que las capas son giradas $2\pi/3$ (radianes) o que no son giradas, pero en este último caso las vacancias de Al toman otra posición. Pero debemos conside-

rar que en las capas reales tanto los tetraedros como los octaedros se encuentran rotados y deformados.

Por lo tanto no es equivalente una rotación de $2\pi/3$ o que sólo haya un desplazamiento de las vacancias de Al.

Un análisis menos riguroso puede realizarse considerando que la difracción que produce un apilamiento en capas, es la suma de las difracciones idénticas de sub-apilamientos (33).

2.3.2. Grado de cristalinidad en la caolinita

La técnica de difracción por Rayos X ha sido la que permitió diferenciar entre caolinitas bien cristalizadas (ordenadas) y pobremente cristalizadas (desordenadas). Los casos extremos poseen los siguientes parámetros:

| CAOLINITA ordenada | | | CAOLINITA Forma desordenada según el eje b | | |
|---|-----|--------|--|-----|--------|
| d(A) | hkl | 2θ | d(A) | hkl | 2θ |
| 7,15 | 001 | 12,38 | 7,18 | 001 | 12,33 |
| 4,46 | 020 | 19,91 | 4,48 | 020 | 19,827 |
| 4,34 | 110 | 20,46 | 3,58 | 002 | 24,87 |
| 4,16 | 111 | 21,36 | 1,488 | 006 | 62,405 |
| 4,11 | 111 | 21,62 | | | |
| 3,83 | 021 | 23,22 | | | |
| 3,56 | 002 | 25,01 | | | |
| 1,483 | 006 | 62,640 | | | |
| Forma cristalina=triclínica Ref.: Brindley and Robinson, Min. Mag. <u>27</u> , 242 (1946) | | | Forma cristalina= pseudo monoclínica Ref.: Robertson, Mackenzie and Brindley, Am. Min. <u>39</u> , 118-38 (1954) | | |

Entre estas dos formas extremas podemos encontrar caolinitas con grados de cristalización intermedios. Es por ello que se han establecido diversos

métodos de estimación del grado de desorden. En general se trata de índices empíricos obtenidos a partir de los picos de DRX.

Una técnica para estudiar la cristalinidad de caolines fue descrita por JOHNS y MURRAY (34). En este método se utilizan dos picos de DRX, el (02 $\bar{1}$) y el (006) cuyas intensidades son comparadas entre sí. El pico (02 $\bar{1}$) es afectado en su intensidad por los cambios de cristalinidad; mientras que el (006) no lo es. La relación de intensidades de los dos picos, $I_{(02\bar{1})}/I_{(006)}$ es una relación útil para comparar muestras de diferentes grados de cristalización(35).

La utilización de este índice sobre diferentes caolines ha permitido revelar algunas conclusiones con respecto a las propiedades fisicoquímicas de los caolines utilizados. Se ha visto que las fracciones de menor tamaño de un mineral, exhiben un mayor grado de cristalinidad, además de estar acompañada de un aumento en la superficie específica. Sin embargo, no se ha encontrado ninguna relación valedera en cuanto a la cristalinidad y la capacidad de intercambio iónico del mineral.

La molienda genera desorden según el eje b en las caolinitas; es por ello que éstas muestran un aumento en su reactividad y en su capacidad de intercambio (23), aunque algunos autores explican que la reactividad creciente es un simple aumento de la superficie específica y no se debe a la producción de defectos.

2.3.3. Índice de cristalinidad de Hinckley

HINCKLEY (36), describe un índice de cristalinidad el cual se basa en la medida de la altura de los picos (1 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{1}$) de DRX tomados sobre el fondo local trazado a través del mismo, entre estos picos.

En la FIGURA 8., puede observarse cómo se calcula el índice de Hinckley, a partir de un difractograma.

Estas alturas h_1 y h_2 no son las alturas verdaderas de estos picos. La altura verdadera del pico $(1\bar{1}0)$ $|h(1\bar{1}0)|$ es medida respecto al fondo verdadero, determinado fuera del rango de estas reflexiones. El índice de cristalinidad se toma como $(h_1+h_2)/h(1\bar{1}0)$. Este índice es sumamente práctico para comparar diferentes caolinitas, pero sólo en el caso que todos los datos sean registrados en las mismas condiciones experimentales.

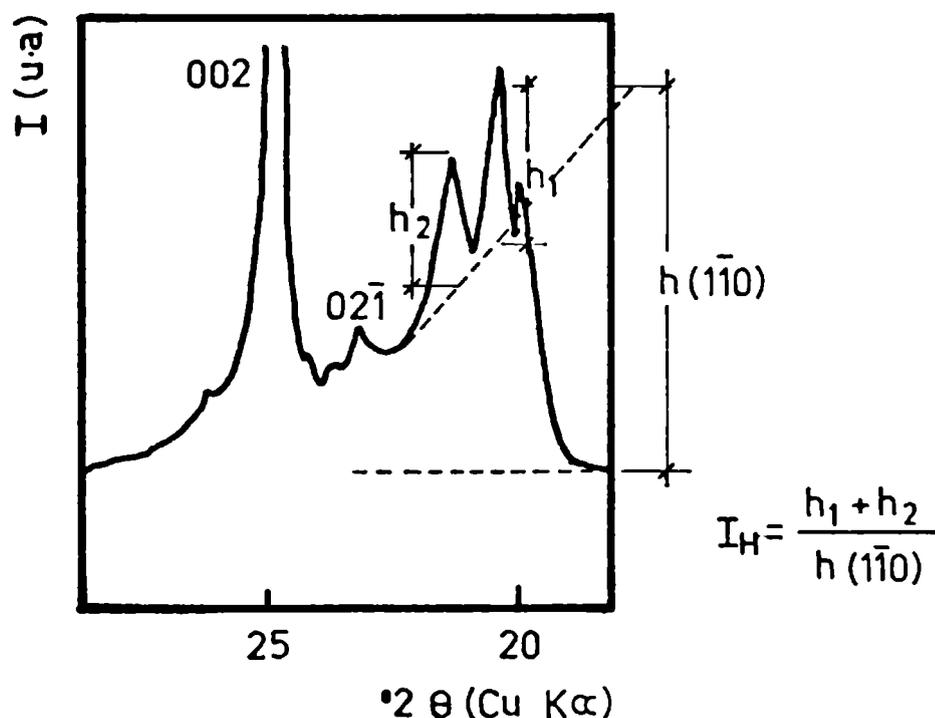


FIGURA 8: Cálculo del Índice de Cristalinidad de Hinckley.

2.4. ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO

2.4.1. Descripción de las bandas de absorción de la caolinita

Las vibraciones que incluyen protones, es decir los estiramientos y deformaciones de los oxhidrilos (-OH), son en general independientes de las vibraciones del silicio y el oxígeno del resto de la red. Las vibraciones de los protones son afectadas directamente por su entorno y pueden brindar in-

formación respecto de la estructura del material (37-43).

En la FIGURA 9 , se observa el espectro de infrarrojo de la caolinita soportada en pastilla de BrK. Las principales bandas han sido identificadas mediante letras.

En la caolinita, los estiramientos -OH producen absorciones en dos zonas del espectro: a bajas frecuencias lo hacen los oxhidrilos que se encuentran dentro de la red, mientras que las bandas de mayor frecuencia se deben a los oxhidrilos superficiales (basales). La aparición de tres bandas en la zona de los estiramientos para los oxhidrilos basales, se explica por la existencia de distintos tipos de acoplamiento entre los dipolos oscilantes. Un oscilador se encuentra orientado casi perpendicularmente a las capas (eje c) generando una absorción muy fuerte a 3720 cm^{-1} (A). Otros dos tipos de oxhidrilos lo hacen en forma casi paralela a las capas, produciendo dos absorciones débiles a 3700 (B) y 3680 cm^{-1} (C) (41,44).

Esta multiplicidad fue explicada por ROHUXET y col. (45), mediante técnicas de deuteración en caolinitas obtenidas artificialmente.

La banda de absorción a 3720 cm^{-1} es la más intensa de las correspondientes a los oxhidrilos que oscilan en la superficie de las capas; la intensidad de la absorción da idea de la fuerza de los enlaces puente de hidrógeno formados con los oxígenos de la capa adyacente.

La banda de absorción de los oxhidrilos internos aparece a 3640 cm^{-1} (D) y es generada por el movimiento del oscilador O-H, pues el hidrógeno se encuentra en una posición tal que apunta hacia la vacancia (hueco) octaédrica de la red.

Las bandas de deformación de -OH se encuentran a 940 y 915 cm^{-1} . La de mayor número de onda (940 cm^{-1} : H) es debida a los -OH superficiales, mientras

que la absorción a 915 cm^{-1} (I) se debe a los -OH internos. Estas deformaciones están asociadas en realidad a la unión Al-OH, es decir se pueden considerar bandas asociadas, donde interviene además el aluminio.

Las vibraciones debidas a los enlaces Si-O pueden diferenciarse de acuerdo a la orientación en que oscila el dipolo con respecto a los ejes cristalográficos. Los estiramientos de las uniones Si-O-Si, que ocurren en el plano de las capas (paralelas) aparecen a 1035 cm^{-1} (G) y a 1004 cm^{-1} (F) y se deben a los oxígenos basales de la estructura.

La absorción a 1105 cm^{-1} (E) se debe a los estiramientos de las uniones Si-O que ocurren en forma perpendicular a las capas, es decir ocurren en el sentido del plano (001), y los oxígenos involucrados son comunes a los tetraedros de silicio (SiO_4) y a los octaedros de alúmina (AlO_6) (46).

Las vibraciones debidas a las deformaciones de la unión Si-O aparecen a 692 (O), 475 (P), 435 (Q) y 350 cm^{-1} (R).

Existe una banda muy intensa entre 400 y 550 cm^{-1} que es característica de todos los minerales arcillosos, y se debe a la presencia de metales en coordinación octaédrica. En el caso de la caolinita ésta se encuentra centrada en 540 cm^{-1} (J), y es debida a los enlaces Si-O-Al^{VI}.

Las absorciones débiles a 787 y 750 cm^{-1} no han sido asignadas a ninguna vibración en especial.

La TABLA 1 muestra una descripción de las bandas y sus características principales.

| | TIPO DE UNION | $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ | INTENSIDAD | IDENTIF. |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------|----------|
| ESTIRAMIENTOS (δ) | - OH | 3720 | fuerte | A |
| | | 3700 | muy débil | B |
| | | 3680 | muy débil | C |
| | | 3640 | fuerte | D |
| | Si-O | 1105 | fuerte | E |
| | | 1035 | fuerte | G |
| 1004 | | fuerte | F | |
| DEFORMACIONES (γ) | - OH | 1120 | hombro muy débil | - |
| | | 940 | hombro | H |
| | | 915 | fuerte | I |
| | Si-O | 692 | mediana | O |
| | | 475 | fuerte | P |
| | | 435 | mediana | Q |
| | | 350 | mediana | R |
| | Si-O-Al ^{VI} | 540 | fuerte | J |
| | Si-O-Al | 787 | débil | - |
| | | 750 | débil | - |

TABLA 1.: Bandas de IR de la caolinita

2.4.2. Desorden y defectos estructurales. Antecedentes

PARKER (47) estudió mediante IR, distintas caolinitas y las clasificó en base a su grado de cristalinidad (desorden), utilizando la relación de intensidades de las bandas A y D, es decir -OH superficiales e internos ($\frac{\text{Abs}_{3640}}{\text{Abs}_{3720}}$). Observó cierta relación entre el índice de Hinckley y este cociente al aumentar el desorden estructural. Sin embargo, no deben considerarse como conclusiones definitivas ya que la relación de absorciones depen-

de de muchos factores, como ser: tamaño y forma de las partículas, regularidad de la estructura del cristal, ángulo de incidencia del haz de radiación infrarroja, etc. Se podrán comparar, pues, muestras de un mismo origen y cuyos espectros sean tomados en iguales condiciones operativas.

De todos modos, ya que la absorción a 3720 cm^{-1} se debe a los -OH superficiales que forman uniones puente de hidrógeno con la capa adyacente, el aumento o disminución de la relación $\text{Abs}_{3640}/\text{Abs}_{3720}$ da idea de la magnitud de las fuerzas de cohesión entre capas sucesivas.

HLAVAY (48) observó el aumento de intensidad de la banda A, cuando se somete a la caolinita a molienda, atribuyendo este incremento en la absorción a la producción de nuevos sitios de dispersión de luz por la delaminación (desagregación de las láminas) de los cristales más grandes. A su vez la relación $\text{Abs}_{3640}/\text{Abs}_{3720}$ crecía con el tiempo de molienda.

El efecto de la molienda sobre bandas de infrarrojo de este mineral, fue observado a través de la alteración de la absorción del enlace Si-O de 1098 cm^{-1} (49). Los mismos autores, sin embargo, no observan cambios en las dimensiones de la celda unidad de la caolinita por molienda en un molino vibratorio y atribuyen la disminución en la absorción de ciertas bandas por el decrecimiento en el número de dominios cristalinos.

BARRIOS y col. (50) observaron la creación de defectos en la caolinita por intercalación de hidracina, utilizando la espectrometría de IR en la zona de los estiramientos - OH. Estos autores mediante técnicas de DRX corroboran que los defectos producidos lo son por traslaciones del tipo $\pm b/3$ y no desplazamientos de vacancias de aluminio.

En caolinitas naturales, el aumento del grado de desorden puede ser descrito (51) por la desaparición de la absorción (muy débil) de la banda B

(3700 cm^{-1}) acompañada del aumento de intensidad de la banda C(3680 cm^{-1}), y la desaparición gradual de la banda de deformación a 940 cm^{-1} (H).

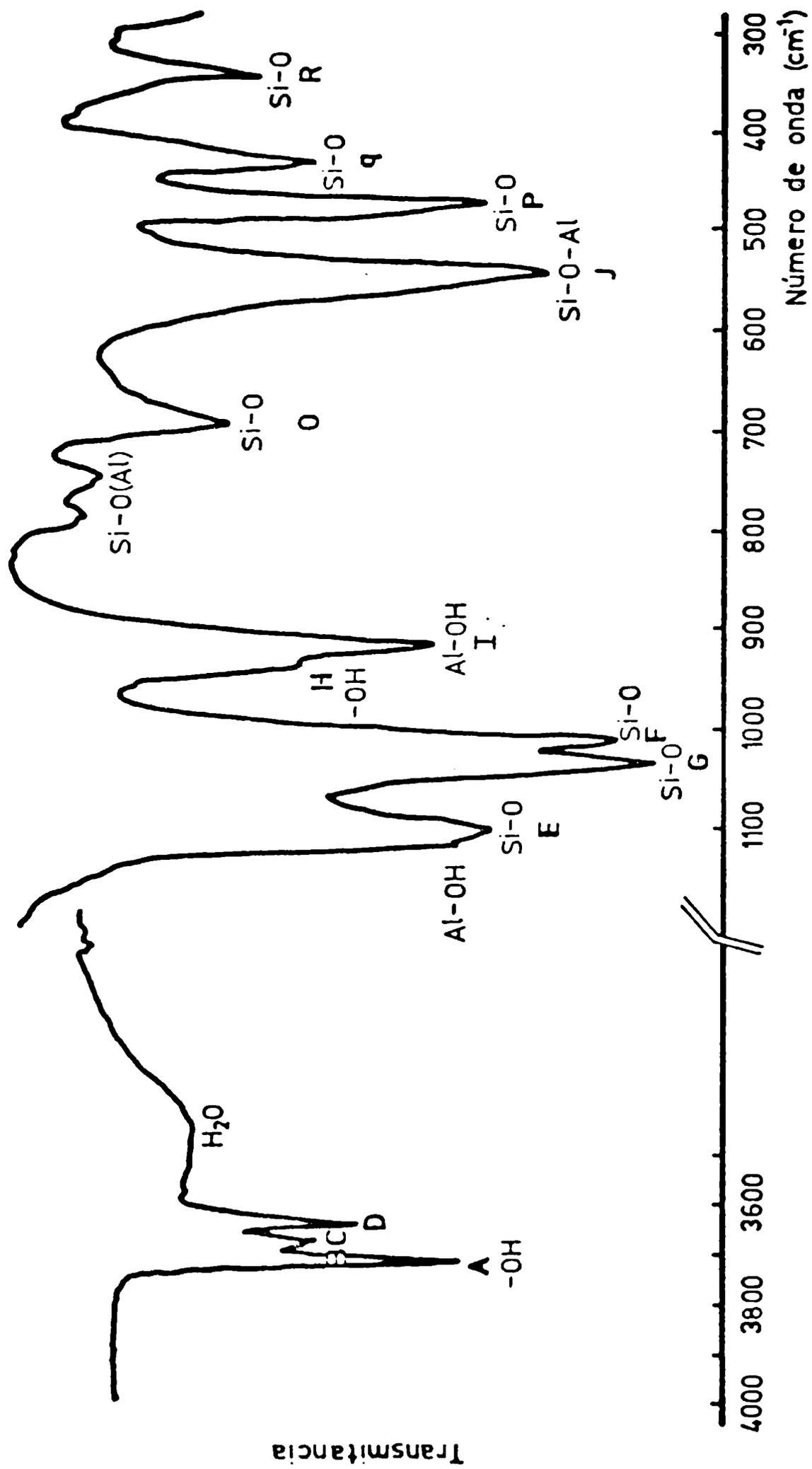


FIGURA 9: Espectro de infrarrojo de la caolinita

3. PROCESOS MECANOQUIMICOS

3.1. INTRODUCCION

El estudio de los procesos que tienen lugar durante el tratamiento mecánico de los sólidos se ha convertido en un capítulo importante de la tecnología de los materiales, pues ha llevado al desarrollo de nuevos métodos de control directo sobre la reactividad de los sólidos.

El tratamiento mecánico de los sólidos (ya sea antes o en el momento en que la reacción se lleva a cabo), junto al uso del calor, luz, radiación ionizante, etc, proveen métodos de estimulación física de los procesos químicos. Las posibilidades de aplicación de los mismos se ha extendido recientemente junto al desarrollo de técnicas altamente efectivas de reducción de tamaño de partícula.

Los procesos mecanoquímicos juegan un papel único en la química de los sólidos. Las reacciones químicas en las que intervienen los sólidos tienen lugar principalmente en la superficie de los mismos y el estado de esta superficie es de suma importancia en estos procesos. La acción del calor sobre un sólido, produce la excitación de toda la red del cristal mientras que el tratamiento mecánico produce la excitación de pequeños sitios restringidos en la superficie del mismo. En las descomposiciones térmicas se produce un incremento lento de la temperatura en toda la masa del sólido, mientras que en el tratamiento mecánico existe un pulso muy rápido de transferencia de energía de impacto y fricción entre sólidos (o partículas). Como consecuencia de estos hechos, en contraste con las descomposiciones térmicas, ciertos procesos secundarios no tienen lugar durante el tratamiento mecánico y los productos primarios que se forman en las primeras etapas del tratamiento sufren un proceso de "quenching". Este es uno de los principales hechos que hace a la quí

mica de las reacciones mecanoquímicas.

El examen del fenómeno mecanoquímico debe ser realizado considerando dos aspectos difícilmente separables entre sí.

El primero concierne a la producción de nuevas propiedades fisicoquímicas en partículas finamente dispersas y de elevada energía. El segundo se debe a los cambios químicos que tienen lugar bajo la influencia de los procesos físicos que ocurren durante este tipo de proceso.

Cuando se realiza la molienda de un material, en condiciones tales que se produzcan alteraciones reales en la estructura de las partículas y no sólo la simple desagregación de las mismas, puede observarse la formación de nuevas superficies particularmente activas (52).

3.2. PRODUCCION DE NUEVAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

Independientemente del tipo de equipo utilizado para la reducción de tamaño de partícula (con la condición de que el aparato sea eficiente y opere durante un tiempo suficiente), el cambio que ocurre en las dimensiones de las partículas durante la reducción del tamaño tiene lugar en tres etapas (53).

La primera etapa se caracteriza por un progresivo decrecimiento en las dimensiones de las partículas con el tiempo; la segunda etapa porque comienza la agregación de partículas; y en la tercera etapa se establece un equilibrio, en el cual el tamaño de las partículas permanece inalterado con el tiempo.

Para partículas de un tamaño menor a $10\mu\text{m}$ los procesos de molienda convencionales son notablemente ineficientes (54). Esta ineficiencia es debida en primer lugar a la tendencia que tienen las partículas pequeñas a reaglomerar bajo las presiones que sufren durante la molienda, acentuada además por la gran superficie específica y la imposibilidad de disipar la energía con-

centrada en un número pequeño de partículas en un tiempo relativamente breve.

Los procesos de reducción de tamaño de partícula no deben considerarse sólo como métodos de aumentar la superficie específica sino también como procesos que aumentan la energía del material (más concretamente, energía superficial). En este sentido podemos decir que la reducción de tamaños es, además, un proceso químico, desde el momento que existe un cambio en la energía libre que permite eventuales equilibrios químicos y de fase.

La presencia de un exceso de energía libre en un sólido conduce a la producción de estados termodinámicamente inestables. Un exceso de energía libre se corresponde con un exceso de energía interna y entropía.

Cuando el cambio de entropía es pequeño (el estado cristalino se mantiene) el cambio en la energía libre puede estimarse por el exceso de entalpía por métodos calorimétricos. Por ejemplo, el incremento de entalpía para óxidos desde un estado de cristal único a una forma finamente dividida es del orden de 1-3 Kcal/mol (55). Partículas pequeñas que además posean un incremento en su energía libre, difieren notablemente de las partículas de mayor tamaño en otras propiedades. En el caso que aquéllas sean lo suficientemente pequeñas, su disolución ocurrirá más rápidamente y en mayor extensión al de la solubilidad de equilibrio de la sustancia. Durante la desagregación de partículas, la superficie específica aumenta hasta cierto límite, mientras que las roturas de los cristales prosiguen hasta que la sustancia pasa a un estado amorfo. La presencia de éste hace que la solubilidad aumente más aún que por reducción de tamaño y exceda el valor normal de solubilidad de acuerdo a las dimensiones de las partículas. El incremento de solubilidad obtenido a través del tratamiento mecánico fue observado para muchos materiales, como cuarzo, óxido de hierro, óxido de cobre, bauxita, carbonato de calcio, alúmina, etc. (21,22).

Las partículas de pequeño tamaño y elevada energía son responsables de la producción de estados y fases metaestables durante la molienda. Como ejemplo, se ha observado la formación de sulfuros por molienda de diversos metales (Hg, Cd, Sn, Zn, etc) en presencia de azufre (22).

SCHRADER y col. (56) observaron que una molienda prolongada lleva al establecimiento de un equilibrio entre dos modificaciones cristalinas diferentes de una sustancia. Es el caso del equilibrio establecido entre calcita y aragonita, luego de una molienda de 80h en un molino vibratorio. El equilibrio termodinámico entre dos fases sólidas depende de la velocidad de difusión de los componentes de la mezcla. Una molienda prolongada puede generar sitios vacantes en la red que provocan un aumento de la difusión y de la conductividad de los iones del cristal.

Sin embargo en muchos casos, las moliendas prolongadas conducen a la descomposición del material. Esto ha sido observado en la mayoría de los carbonatos alcalinos (57). Los productos que se obtienen en las descomposiciones, dependen de las condiciones del tratamiento mecánico utilizado.

3.3. MECANISMO DE LAS REACCIONES MECANOQUIMICAS

Los primeros trabajos sobre reacciones mecanoquímicas asignaban un rol principal a la humedad adsorbida sobre la superficie de las partículas. Se afirmaba que no existía una diferencia fundamental entre las reacciones que tenían lugar en soluciones concentradas a las que ocurrían durante la molienda.

Sin embargo, se estableció que no existe relación alguna entre velocidad de reacción bajo molienda y la solubilidad de una sal; mas aún, en ciertos casos, el agua produce una disminución en la velocidad de reacción. Se ha encontrado que en las reacciones mecanoquímicas, el papel más importante es

el de los procesos físicos que tienen lugar durante el contacto de dos sólidos que friccionan entre sí.

Cuando se produce el deslizamiento de dos sólidos entre sí, la mayor parte del trabajo generado por las fuerzas de fricción es liberado en la forma de calor. En ciertos puntos restringidos, localizados en la superficie, la temperatura puede alcanzar valores importantes. Teóricamente en los puntos de contacto podría alcanzarse como máximo la temperatura del punto de fusión de la sustancia. Sin embargo la masa total de sustancia permanece fría pues estos incrementos locales de temperaturas ocurren en áreas de 10^{-3} a 10^{-5} cm^2 y durante tiempos del orden de 10^{-4} segundos (21,22).

En los puntos de contacto, la producción de altas temperaturas está acompañada de incrementos de presión de corta duración.

La existencia de presiones elevadas se ha comprobado por la presencia de ciertas modificaciones cristalinas que sólo son posibles por aplicación de elevadas presiones.

La fricción entre sólidos produce además cargas eléctricas en la superficie. A medida que el tamaño del cristal disminuye, la diferencia de potencial aumenta. El potencial producido en la superficie de un cristal iónico bajo la influencia de una fuerza de deformación o choque, muestra cierta correlación con la plasticidad del cristal.

Las reacciones mecanoquímicas difieren de las reacciones químicas iniciadas por métodos físicos, en que ellas pueden desarrollar un promedio muy bajo de energía elástica por unidad de volumen de sustancia. Aparentemente existen dos mecanismos directos para la conversión de energía elástica en energía química y que son específicos para la mecanoquímica: el primero de ellos está asociado a la deformación de las nubes electrónicas de las espe-

cies reaccionantes (cambios en las distancias interatómicas, ángulos de valencia, etc) y el segundo a la excitación vibracional de los enlaces durante la disipación de la energía elástica en forma de calor. El primer mecanismo es de equilibrio ya que la distribución de energías dada por MAXWELL-BOLTZMANN persiste, mientras que el segundo mecanismo es de no equilibrio.

El ejemplo más concreto de un proceso mecanoquímico con un mecanismo de equilibrio, es la degradación de moléculas bajo deformación como es la obtención de películas o fibras de polímeros. El proceso de equilibrio incluye, además, la corrosión de metales sometidos a tensión. En esencia, el mecanismo de no equilibrio consiste en el hecho de que la disipación de una cantidad de energía elástica almacenada por el sistema ocurre por la aparición de estados excitados de no equilibrio, generándose de esta manera reacciones químicas acompañadas de disociación de enlaces y degradación.

Otro de los hechos que hace específica la naturaleza de las reacciones mecanoquímicas, es que son independientes de la temperatura.

3.4. ASPECTOS PRACTICOS DE APLICACION DE LA MECANOQUIMICA

El fenómeno mecanoquímico abarca un rango muy amplio de problemas prácticos e interesantes. La utilización de los procesos mecanoquímicos podemos resumirla en los siguientes ítems:

- Aumento de la disolución en procesos de lixiviación: En general la solubilización de sustancias sólidas se lleva a cabo por calentamiento con ácidos o álcalis concentrados o por fusión de sus componentes activos (carbonato de sodio, álcalis, etc). Estos procesos pueden ser acelerados por tratamiento mecanoquímico.

Se ha observado un incremento en la solubilidad de muchas sustancias inorgánicas de importancia práctica, por ejemplo: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en NaOH; SiO_2 en agua;

Wolframita en HCl; SnO₂ en HCl; bauxita en NaOH, etc.

- Aumento de la velocidad de descomposición y síntesis: La velocidad de las reacciones químicas se ve afectada, particularmente en reacciones en fase sólida.

Los productos de reacción se forman a partir de los puntos de contacto entre las partículas reaccionantes. Cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones de tratamiento mecánico intensivo, se observa un aumento notable en la velocidad de reacción. Algunos ejemplos donde interviene el efecto mecanoquímico son la preparación de ciertos compuestos fosforados, organometálicos, complejos, catalizadores, etc.

- Activación de catalizadores: El tratamiento mecánico produce cambios en la actividad de ciertos catalizadores: El α -Fe₂O₃ como catalizador de la reacción $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$, puede aumentar su actividad en un factor de 5, cuando recibe un tratamiento mecánico adecuado (58). Comportamiento similar fue observado para catalizadores de óxido de cobre, óxido de magnesio, alúmina, etc.

Esto no sólo se debe a un cambio superficial, sino a que parte de la energía cinética de los sólidos bajo fricción es transferida a la superficie. Ocurre un acomodamiento de átomos y moléculas para formar estructuras más desordenadas que poseen una energía potencial mayor.

- Preparación de sustancias con nuevas propiedades: El tratamiento mecánico puede utilizarse para procesos que requieren la modificación de las propiedades comunes de un material. Los materiales obtenidos por este tipo de tratamiento pueden constituirse en precursores de otros difícilmente obtenibles por los procesos convencionales. Se ha utilizado el tratamiento mecánico para el cambio de propiedades en ciertos materiales como son las zeolitas, adsorbentes, agentes aglutinantes, etc. Se ha estudiado también la tendencia del caolín a formar compuestos zeolíticos, cuando es sometido a moliendas

prolongadas (59).

3.5. MOLIENDA DE LA CAOLINITA. ANTECEDENTES

El proceso mecanoquímico tiene lugar más frecuentemente para los sólidos, cuando se realiza la molienda de éstos en equipos que se basan en el impacto y fricción entre partículas. Como consecuencia de la baja conductividad de los sólidos no metálicos la energía entregada por el molino (o alguna de sus partes) ya sea a través de impacto o fricción, no es almacenada en la partícula en forma de energía térmica, sino que se invierte en la deformación y/o ruptura del cristal.

Los molinos más utilizados en la industria son los de martillos y de bolas. Estos sólo provocan alteraciones del tipo mecanoquímico luego de tiempos muy prolongados de molienda (días, semanas), y cuando la molienda se realiza en seco.

El equipo más utilizado para provocar alteraciones del tipo estructural es el conocido como molino vibratorio.

MILLER y col. (60) utilizan un molino a percusión (cilindro y bolas de acero) para moler caolinita, observando una degradación de la estructura. Explican los espectros de infrarrojo obtenidos, por la remoción de protones de los oxhidrilos interlaminares.

SCHRADER y col. (23), realizan la activación de caolín en un molino vibratorio (a bolas), y relacionan la amorfización con la facilidad de extracción del Al con H_2SO_4 a 75 °C de temperatura.

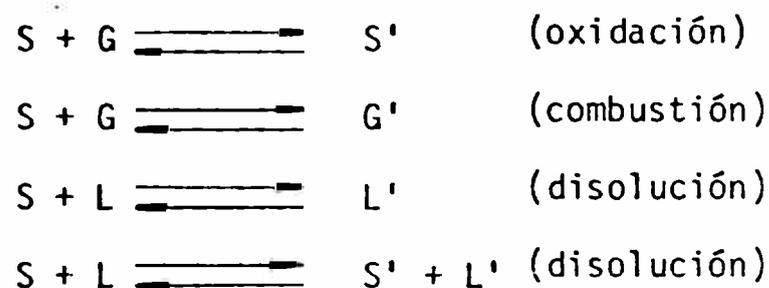
Más recientemente HLA VAY y col. (48) utilizando un molino vibratorio, estudiaron por IR los efectos de la molienda sobre un caolín. Estos autores observaron una "amorfización" progresiva de la estructura del mineral con el tratamiento mecánico.

4. REACCIONES HETEROGENEAS

4.1. GENERALIDADES:

Con la denominación de heterogéneas se agrupa un gran número de reacciones químicas con características muy diferentes pero que tienen en común la presencia de más de una fase o, por lo menos, la existencia de inhomogeneidad de composición entre las distintas partes del sistema reaccionante.

Podemos mencionar algunos tipos de reacciones heterogéneas donde intervenga un sólido no catalítico (S) y un fluido líquido L o un gas G:



Existen además las reacciones del tipo sólido-sólido y que forman parte de una rama importante dentro de los procesos químicos heterogéneos.

A pesar de su variedad, las reacciones heterogéneas presentan ciertas características comunes.

Dado que la reacción química que implica ruptura y formación de enlaces no puede, en este caso, producirse en cualquier punto del espacio por colisiones al azar como en las reacciones homogéneas, debe necesariamente ocurrir en las zonas de contacto entre las fases presentes.

Si la reacción involucra a un sólido y un fluido, habrá casos en los que este último pueda ponerse en contacto con gran parte de la masa o de la superficie (interna y externa) del primero. En otras, la reacción se producirá preferentemente en la superficie externa.

En general, en todas las reacciones heterogéneas existirá una "zona de

reacción", separando dos porciones del espacio, con composiciones y propiedades diferentes.

En algunos casos, la mencionada "zona de reacción" se origina debido a la lentitud relativa de los procesos difusivos, como en el frente de llama que se manifiesta en la combustión de ciertas mezclas gaseosas. En otros casos, su existencia se deberá a razones puramente químicas (mayor reactividad de los átomos o moléculas situados en la superficie de un sólido o en la interfase que separa el mismo de otras fases). Este es el caso de las transformaciones alotrópicas, en las que se puede señalar inequívocamente la existencia de una interfase reaccional.

Sin embargo, no se debe tomar esto en forma esquemática. La interfase no será en la realidad una superficie perfectamente definida con un espesor constante que separa dos fases bien delimitadas física y químicamente.

Será más realista considerarla como una "zona de reacción" que dependerá marcadamente de las individualidades de cada superficie: Una zona de transición entre dos fases, donde se reorganizan o destruyen progresivamente las estructuras del sólido, donde las tensiones energéticas se modifican, donde la composición química varía probablemente en forma progresiva y donde los reordenamientos son acompañados por el desplazamiento de un cierto número de átomos o moléculas.

Dado que se requiere que las especies reaccionantes alcancen la zona de reacción, en muchos casos estarán involucrados también fenómenos difusionales. En el caso de una reacción entre un sólido reactivo y un fluido, este último deberá difundir hasta la zona de reacción y posteriormente, si hubiese productos fluidos, los mismos deberán difundir en sentido contrario. En el caso de una reacción sólido-sólido también las especies difundirán a través de las fases sólidas o bien por intermedio de una fase fluida.

Las reacciones heterogéneas están condicionadas, entonces, por la transformación química que se desarrolla en la zona de reacción y por los transportes de materia necesarios para renovar las especies reaccionantes o eliminar los productos de reacción.

4.2. CINÉTICA DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la velocidad global de una reacción heterogénea será función de los dos tipos de procesos involucrados: los estrictamente químicos y los difusionales. Se plantean en consecuencia dos extremos:

- a) El control es fundamentalmente químico (caso de las transformaciones alotrópicas que no necesitan de la difusión).
- b) El control es fundamentalmente difusional (Procesos que involucran difusiones con velocidades muy bajas, por ejemplo, a través de una fase sólida compacta).

La mayoría de los demás fenómenos se ubican entre estas dos categorías extremas, aunque a menudo es posible influir en uno de los procesos con el objeto de poner en evidencia el otro.

Para la dilucidación de la cinética de este tipo de procesos, en general se tratará, de ser posible, que el fenómeno global sea controlado químicamente, ajustándose si fuese necesario las condiciones experimentales de manera de suprimir o minimizar el efecto de la difusión.

El estudio cinético de una reacción heterogénea requiere que se tengan en cuenta ciertos factores muy importantes para la correcta interpretación de los datos que se obtengan. El primero deriva de la naturaleza de los sólidos en los cuales las propiedades físicas y químicas son muy sensibles a pequeñas variaciones de composición, estructura o textura, las que a veces son

complejas y mal conocidas. Esto trae como consecuencia una mala reproducibilidad de los datos experimentales.

El otro problema es el de aislar en forma efectiva el proceso puramente químico de las etapas difusionales. Por ejemplo, dado que los fenómenos químicos son mucho más sensibles a las variaciones de temperatura que los difusionales, puede variarse la misma para determinar así la etapa controlante. Además, hay otros factores que desempeñan un papel importante, tales como la forma, el tamaño, la estructura, la textura de las partículas sólidas, la geometría del reactor y el régimen fluidodinámico del sistema, los cuales también pueden manejarse para lograr la separación de los fenómenos.

El proceso global será, en la mayor parte de los casos, complejo; ello conduce a que las expresiones matemáticas derivadas de su análisis también lo sean.

En otros casos no podrá hallarse una expresión que relacione en forma completa todas las propiedades del sólido con las magnitudes cinéticas que se midan.

Por ejemplo, en el ataque de un sólido por parte de un reactivo líquido, a los problemas antes mencionados hay que añadir la variación continua del sitio donde se produce la reacción, originada en la reducción de la partícula que paulatinamente se consume y las posibles heterogeneidades en la masa del sólido.

Por último, cabe recordar que no todos los sólidos presentan una estructura cristalina definida. En algunos de ellos su estructura y textura dependen de la forma en que fueron preparados, los tratamientos posteriores sufridos y el tiempo transcurrido desde su preparación, circunstancias que pueden significar una restricción en la validez de los resultados que se obtengan.

4.3. MODELOS CINETICOS

Generalidades

Las distintas formas en que puede desarrollarse una reacción heterogénea que involucra un reactivo sólido dependen, de acuerdo con lo dicho anteriormente, en gran parte de la estructura del mismo.

En base a esto podemos intentar clasificar las distintas situaciones que pueden presentarse mediante el siguiente esquema:

4.3.1. El sólido es totalmente uniforme: Esto implica que sus propiedades físicas y químicas son iguales en todos sus puntos, que por esta razón resultan ser igualmente reactivos no existiendo centros preferenciales para la reacción.

Un sólido de este tipo puede dar lugar a las siguientes situaciones:

- a) La reacción se lleva a cabo en toda la masa del sólido: En el caso de una reacción sólido-fluido, esta situación se da para un sólido poroso en el cual penetra el reactivo fluido ocurriendo así el fenómeno en todos los puntos de la partícula aunque probablemente no con la misma velocidad. Se lo denomina "modelo de reacción continua".
- b) La reacción se lleva a cabo fundamentalmente en la superficie del sólido: Tenemos ahora un sólido compacto en el cual el fluido no puede penetrar y con una superficie externa cuyos puntos son igualmente reactivos. El ataque comienza allí, estableciéndose una zona de reacción que envuelve a toda la partícula y que avanza, a medida que transcurre el tiempo, hacia el centro de la misma, con una cierta velocidad. El sólido se reduce homotéticamente, si los productos son fluidos, manteniendo su forma primitiva. Si los productos son sólidos, y de densidad similar a la del sólido reactivo, puede mantener

también su tamaño, pero la interfase reaccional avanza de la misma forma.

Este modelo se aplica a una gran cantidad de reacciones heterogéneas y se lo denomina indistintamente "modelo de núcleo sin reaccionar", "modelo de frente móvil" o "modelo de ataque uniforme en toda la superficie".

En este caso deben tenerse en cuenta los procesos difusivos que pueden presentarse, ya que el reactivo flúido debe acercarse a la zona de reacción y los productos deben ser eliminados en sentido inverso.

Si el sólido está compuesto por la especie reaccionante y otras inertes, pueden aplicarse estos modelos con la condición de que el reactivo se encuentre distribuido uniformemente en toda la masa del sólido.

4.3.2. El sólido presenta heterogeneidades

La composición química del sólido influye notablemente, pues una sustancia no pura posee una parte reactiva y otra quizás no. La aparición de dislocaciones y defectos de red cristalina altera la disposición de los cristallitos individuales. Estos defectos pueden ser además causados por moliendas prolongadas o tratamientos térmicos que llevan al material a una pérdida gradual de su cristalinidad, es decir defectos de orden cristalino (61).

Otra causa de heterogeneidad es la presencia de iones extraños o vacancias en la red.

La presencia de heterogeneidades hace que el sólido presente puntos preferenciales de ataque. Son estos donde se inicia la reacción y desde donde la zona de reacción avanza luego hacia el interior del sólido con cierta velocidad.

En los sólidos no cristalinos, es decir, aquellos que no presentan una unidad estructural repetitiva, los centros activos pueden presentarse incluso por heterogeneidades en la textura de los mismos.

Los centros activos pueden estar distribuidos al azar en toda la masa del sólido o en su superficie, o también según alguna ley de distribución particular dependiendo de la naturaleza de las imperfecciones que los originan.

Por otro lado, en cuanto a su aparición, ellos pueden estar todos inicialmente presentes o bien aparecer con una cierta velocidad durante el proceso, generando núcleos de producto con una velocidad que denominaremos de "nucleación".

A partir de los centros activos comienza el segundo proceso implicado en el fenómeno global, que es el avance de la zona de reacción con la velocidad característica que llamaremos de "crecimiento". La misma será normalmente considerada isotrópica aunque podría darse el caso en que la interfase reaccional tuviese direcciones preferidas para avanzar.

Deberemos asimismo tener en cuenta la ingestión de una cierta cantidad de sitios que potencialmente podían dar lugar al nacimiento de núcleos, pero que estaban ubicados sobre una porción del sólido ya transformada por otro germen nacido antes.

4.3.3. Modelo del frente móvil

Gran cantidad de reacciones heterogéneas pueden describirse por medio de este modelo, el cual supone un ataque uniforme a toda la superficie del sólido. Esto implica que todos los puntos de la misma son igualmente reactivos, no existiendo sitios preferenciales para el ataque, es decir toda la superficie se torna igualmente reactiva formándose así la interfase reaccional.

El avance de esta interfase estará regida por la velocidad de la reacción.

DELMON (62) desarrolló este modelo en base a consideraciones geométricas. Este autor toma en cuenta que la interfase reaccional avanza a una velocidad media uniforme, en todas las caras o superficies de una partícula supues

ta de geometría ideal (esfera, cubo, placa, etc.).

La reacción ocurre homotéticamente, es decir sin cambio de la forma de la partícula.

Para partículas dentro de un rango estrecho de distribución de tamaños se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$F(x) = \left[1 - (1-x)^{1/2} \right] = kt \quad (1)$$

$$F(x) = \left[1 - (1-x)^{1/3} \right] = kt \quad (2)$$

donde k = Cte. de velocidad de reacción

t = tiempo de reacción

x = conversión

$$x = 1 - \frac{M}{M_0}$$

La conversión puede expresarse de diversas maneras, una de ellas puede ser la relación de masas existente al tiempo $t(M)$ con la masa inicial (M_0).

La ecuación (1) es la expresión matemática de la cinética de una reacción que ocurre en dos dimensiones. Es decir, dos caras del sólido se consumen, mientras otra no sufre alteraciones. La ecuación (2) representa el ataque sobre las tres dimensiones del sólido, es decir toda la superficie expuesta. Estos modelos se deducen de consideraciones exclusivamente geométricas.

Cuando el material está formado por una distribución de tamaños apreciable es necesario introducir una función de repartición granulométrica del tipo:

$$f(a) = \frac{1}{M_0} \frac{dM}{da}$$

donde

$f(a)$ = función granulométrica

M_0 = masa total inicial de la muestra

dM_a = masa de las partículas comprendidas entre $-\frac{da}{2}$ y $\frac{da}{2}$

Cuando no se dispone de una función granulométrica continua, la misma puede ser reemplazada por una distribución discreta de tamaños (intervalos).

Representando gráficamente los valores de $F(x)$ en función de t , se obtienen las constantes de velocidad de reacción (k). Esta constante de velocidad puede depender de la concentración del reactivo líquido además de ser función de la temperatura. La constante real de velocidad de reacción k_r será:

$$k_r = k \cdot f(c)$$

c = concentración (g/l, moles/l, Eq/l)

Con el valor de k_r , podemos obtener la energía de activación real del proceso, dado que la constante responderá a una funcionalidad de tipo exponencial respecto de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius.

$$k_r = A e^{-E/RT}$$

Este modelo de ataque uniforme fue utilizado por diversos autores, entre ellos VERHOEVEN y DELMON (63) quienes estudiaron la reducción de diversos óxidos metálicos (CuO, HgO, LiO, etc) frente al hidrógeno. La reacción se lleva a cabo por avance de la interfase de reacción, produciéndose la reducción homotética de las partículas de óxido metálico.

GASTUCHE y VIELVOYE (64) utilizaron este modelo en la disolución de hidróxido de aluminio con ácido clorhídrico.

4.3.4. Modelo de nucleación y crecimiento

Este modelo ha sido aplicado para describir numerosas reacciones heterogéneas de muy diferentes tipos, tales transformaciones alotrópicas, descomposiciones térmicas, reacciones sólido-sólido y sólido-fluido, entre otras.

Diversos autores, entre ellos AVRAMI (65-67) y EROFE'EV (68), contribuyeron a sentar las bases de este modelo. Partiendo de imágenes físicas similares arribaron a expresiones matemáticamente análogas:

$$F(x) = \left[\ln(1-x) \right]^{1/2} = -kt \quad (3)$$

$$F(x) = \left[\ln(1-x) \right]^{1/3} = -kt \quad (4)$$

En la deducción de estas ecuaciones se hace la suposición de que la nueva fase se forma a partir de gérmenes potenciales que ya existen en la fase inicial y cuyo número puede ser alterado por tratamiento previo.

La "concentración" de estos núcleos potenciales disminuye por la activación de algunos de ellos que se convierten en núcleos de crecimiento de la nueva fase y por la incorporación de otros a estos últimos.

HULBERT (69), llevó a cabo una extensión sobre los modelos de crecimiento de núcleos. Obtuvo una ecuación general de nucleación dada por la siguiente expresión:

$$\ln \frac{1}{1-x} = (kt)^m \quad (5)$$

donde

m : parámetro que es función del mecanismo de la reacción, la velocidad de nucleación y la geometría de los núcleos.

Debe notarse que la ecuación (5) incluye como casos particulares las expresiones propuestas por AVRAMI-EROFEEV.

Este modelo de nucleación, se utiliza con frecuencia en reacciones sólido-sólido, donde se verifica la aparición de una fase sólida nueva a partir de núcleos que pueden nacer y crecer a diferentes velocidades a expensas del reactivo no consumido.

Una reacción heterogénea de disolución de un sólido por parte de un reac-

tivo líquido, podría visualizarse como la desaparición de la fase sólida a partir de puntos preferenciales, los cuales son más susceptibles que otros al ataque. Estos sitios serán los defectos, vacancias o algún otro tipo de heterogeneidad del sólido. De la misma manera, el fenómeno puede ser considerado desde el punto de vista de los productos de reacción. En el caso que los mismos sean sales solubles, no existirá en el proceso la etapa de crecimiento de los núcleos de producto.

Los modelos basados en la nucleación han sido largamente utilizados en gran cantidad de reacciones sólido-sólido.

En el caso de las reacciones de disolución este modelo fue utilizado por FUSCO (70,71) para describir la disolución de geles de hidróxido de aluminio en ácido sulfúrico. Posteriormente el mismo autor (72) realizó un estudio de aplicabilidad de este modelo sobre diversos sólidos, que son disueltos frente a los ácidos más comunes.

4.3.5. Otros modelos cinéticos

Se han desarrollado otros modelos cinéticos para describir las reacciones heterogéneas y más particularmente las reacciones de disolución. A veces son derivados de los modelos antes mencionados.

En otros casos se basan en consideraciones geométricas o granulométricas del sistema material.

OSTHAUS (73,74), encontró que la disolución de nontronita y montmorillonita por ataque ácido, puede expresarse por una ley cinética de la forma:

$$\ln(1-x) = -kt$$

Este autor utilizó la relación de las masas inicial y existente al tiempo t como expresión de la conversión, obteniendo la siguiente expresión:

$$\ln \left(\frac{M}{M_0} \right) = kt \quad (6)$$

M = masa al tiempo t

M₀ = masa inicial

Esta forma de la ecuación cinética nos dice que la disolución ocurre en toda la masa del sólido, y uniformemente en toda la red del mismo.

La integración de la ecuación (6), conduce a una ley de velocidad de reacción que es de 1er. orden con respecto a las partículas sólidas:

$$-r = \frac{dM}{dt} = kM$$

donde

r = velocidad de reacción.

Esta misma ecuación cinética fue utilizada por MAUREL (75), en la disolución de lepidolita con ácido clorhídrico 0,6M. La ecuación cinética es idéntica a la utilizada por OSTHAUS (74) pero expresada en forma exponencial:

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} = 1 - e^{-kt}$$

KLINE (76) desarrolla un modelo cinético de reacción que resulta de la combinación de dos expresiones, una debida a la reducción de masa de las partículas y otra que resulta de la variación de su superficie, ambas expresiones en función de la disolución (conversión) de las mismas.

$$\frac{M(x)}{M(x=0)} = 1 - x \quad \frac{Av(x)}{Av(x=0)} = (1-x)^n$$

de la combinación de estas dos expresiones surge:

$$\frac{-v(x)}{v(x=0)} = (1-x)^{n-1}$$

donde:

M = masa

x = conversión

Ar = área expuesta a la reacción

v = velocidad de reacción

n = orden de reacción

NOVAK y CIČEL (77), utilizaron el tiempo medio de disolución ($t_{0,5}$) como un parámetro directamente proporcional a la constante de velocidad de reacción (k):

$$t_{0,5} = f(k)$$

$$k = Ae^{-E/RT}$$

$$t_{0,5} = A' e^{-E/RT}$$

Establecieron de esta manera la relación entre la energía de activación y el tiempo medio de disolución. El $t_{0,5}$ se obtiene de las curvas experimentales de conversión en función del tiempo.

SHARP y col. (78) expresan muchas de las ecuaciones y modelos cinéticos utilizados en reacciones heterogéneas en función de la relación $t/t_{0,5}$. Con el conocimiento de esta relación extraída de valores experimentales es posible obtener el mecanismo de la reacción.

Más recientemente KING(79), ha expresado la cinética de disolución de un sistema formado por una distribución de tamaños de partícula, mediante el uso de dos funciones que representan la conversión, en función del tiempo, del sistema sólido.

$$x(t) = \int_0^1 xk(t) f_m(G) dG$$

donde

X_k = fracción de sólido reaccionado, de tamaño. L_k (tamaño de partícula medio, cm. en el tiempo t).

$f_m(G)$ = función de distribución de frecuencia expresada en peso.

Es decir: la conversión se basa en dos funciones, una que expresa la variación del tamaño de las partículas y otra que da la distribución de masas de esas mismas partículas. Esta ecuación es aplicable a sistemas sencillos, donde se pueda llevar a cabo un estricto control de distribución de tamaños y masas de las partículas a medida que transcurre la reacción.

4.3.6. Antecedentes de la cinética de disolución de la caolinita

GASTUCHE y col. (80), estudiaron la cinética de disolución de la caolinita con ácido clorhídrico. La máxima temperatura de disolución fue el punto de ebullición de la mezcla. La disolución fue descrita mediante la disminución homotética del tamaño de los hexágonos de caolinita; por lo tanto, la ecuación cinética utilizada fue la de ataque uniforme en toda la superficie. La energía de activación hallada para la reacción fue de 20Kcal/mol. En el mismo trabajo, estos autores encuentran que para un catalizador de sílice-alúmina, la energía de activación es disminuída a 18 Kcal/mol utilizando las mismas condiciones de disolución.

KLIN (76) describió la disolución de caolinita en ácido fluorhídrico mediante una función del tipo:

$$\frac{v(x)}{v_0} = (1 - x)^{n-1}$$

donde:

$v(x)$ = velocidad de reacción a la conversión x .

v_0 = velocidad de reacción inicial ($x=0$)

Encontró que la disolución ocurre en distintas etapas, con cambio en el valor del orden n , respecto del sólido. En una primera etapa el orden $n=0$, la reacción ocurre en las aristas de los hexágonos de caolinita. Luego a medida que progresa la reacción n toma el valor de $1/2$ y cuando las partículas son pequeñas n alcanza el valor de la unidad. La energía de activación de esta reacción fue de 13 Kcal/ mol .

HULBERT (1970) (81), propuso para la disolución de caolinita calcinada en ácidos fuertes, una expresión del tipo:

$$\ln \left(\frac{M}{M_0} \right) = (kt)^m$$

Es una expresión cinética que resulta de un mecanismo de reacción controlado por nucleación. El exponente m hallado por este autor varía entre 1,1 y 1,55.

CUNNINGHAM y LOMBARDI (82), mencionaron la cinética propuesta para la disolución de caolín calcinado en ácidos fuertes. El mecanismo propuesto es el de nucleación de HULBERT (69), cuya ecuación cinética es de la forma

$$- \ln (1-x) = (kt)^m$$

Los valores de m varían de 1,0 a 1,60. El modelo supone el siguiente mecanismo: a) los iones hidronio del ácido difunden hasta los sitios activos del mineral; b) hay una nucleación de los productos de la reacción sobre la superficie del sólido; c) los productos solubles se hidratan y difunden al seno del líquido.

FUSCO (72) establece un mecanismo de nucleación para la disolución de caolín calcinado a 600 °C. Propone además que tanto la concentración del reactivo fluido como la superficie del sólido, son parámetros que afectan la constante de velocidad de reacción (k). Para ello utiliza las expresiones siguien

tes:

$$k = k_0 \cdot C^n$$

$$k = k_1 \cdot S_0^z$$

donde

z y n = pseudo órdenes de reacción respecto de la concentración y la superficie del sólido, respectivamente.

C = concentración del reactivo fluido.

S_0 = superficie específica del sólido.

k_0 = constante de velocidad de reacción independiente de la concentración.

k_1 = constante de velocidad de reacción independiente de la superficie del sólido.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAL

El material utilizado como materia prima fué caolinita pura provista por la firma FISHER SCIENTIFIC COMPANY (USA).

Se trata de caolinita sin impurezas detectables, obtenida a partir de caolín dispersado en forma coloidal.

5.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ANALISIS DE MATERIALES

5.2.1. Análisis químico

Las técnicas de análisis fueron las corrientemente utilizadas para este tipo de materiales.

5.2.2. Distribución de tamaños de partículas

Estas determinaciones se llevaron a cabo por los métodos siguientes:

- a) Sedimentología: se utilizó una balanza sedimentológica SARTORIUS digital, modelo BMBH, que permite obtener la distribución de tamaño de muestras con partículas de diámetros equivalentes iguales o inferiores a $50\mu\text{m}$.
- b) Sedigrafía: Se empleó un equipo SEDIGRAPH 5000 D, con capacidad de determinar distribuciones de tamaño de muestras con diámetro esférico equivalente o inferior a $100\mu\text{m}$.

Tanto la balanza sedimentológica como el sedígrafo utilizan para el cálculo el valor de la densidad del material. Esta determinación se realizó mediante la técnica picnométrica (IRAM 12517). El valor promedio fué de $2,557\text{ g/cm}^3$.

- c) Microscopía electrónica: Se realizó el conteo de partículas sobre fotografías obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido (SEM). La medi-

ción del tamaño se realizó utilizando un compás, en intervalos de $0,1\mu\text{m}$. Se contaron 406 partículas. Este número de partículas está dentro del rango considerado adecuado por la bibliografía, que oscila entre 200 y 500 partículas.

5.2.3. Superficie específica y porosidad

Las determinaciones de superficie se realizaron por adsorción de N_2 (BET) mediante un equipo MICROMERITICS.

El error relativo del método es de aproximadamente 5%.

Las medidas de porosidad se realizaron en un penetrómetro AMINCO a intrusión de mercurio, con presiones máximas de trabajo de 58.000 psi.

5.2.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Los termogramas se realizaron en un equipo NETZSCH. Como referencia se empleó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada.

Las condiciones utilizadas en los ensayos fueron las siguientes:

| | |
|-----------------------------|--------------------------|
| velocidad de calentamiento: | 10 °C/min |
| peso de muestra: | 100 mg |
| sensibilidad de registro: | 200 μV /150mm |
| termoelementos: | Pt/Pt-Rh (10%) |
| veloc. de registro: | 240 mm/h |

5.2.5. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

El equipo utilizado fue diseñado y construido al efecto. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

| | |
|-----------------------------|--------------|
| velocidad de calentamiento: | 10°C/min |
| peso de muestra: | 500 mg |
| Sensibilidad de registro: | 1000mV/300mm |

Termoelementos: Pt/Pt-Rh (10%)
Veloc. de registro: 300 mm/h

5.2.6. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un equipo PHILIPS modelo PW 1140/00. Para todos los análisis se utilizó la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1,542\text{\AA}$).

Las condiciones de los ensayos fueron las adecuadas para el tipo de información o diagrama requerido para cada caso en particular.

Las muestras fueron soportadas en portamuestras metálicos rotatorios. La cantidad de muestra fue mantenida constante para cada serie de ensayos.

La preparación de muestras desorientadas (la caolinita se orienta fácilmente), fue obtenida mediante el siguiente procedimiento:

Se carga el portamuestra con exceso del material a analizar, seguidamente se procede a aplastar la muestra en forma de rejilla, mediante el canto de un vidrio portaobjeto; por último se elimina el exceso de material con un movimiento cortante del vidrio, sin provocar el aplastamiento de la muestra. Mediante este método se obtiene muy buena reproducibilidad en la definición e intensidades de las difracciones afectadas por la orientación del material.

5.2.7. Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros fueron obtenidos mediante un espectrómetro PERKIN-ELMER, modelo 577.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas, diluídas en BrK. La cantidad de muestra fue de 0,25 mg en 200 mg de BrK. Con el objeto de obtener valores representativos de las muestras analizadas y efectuar un estudio semicuantitativo de los espectros, se pesaron cantidades mayores, tanto de muestra (1,25 mg) como de BrK (1,00g) manteniendo siempre la misma relación.

Una vez pesada la muestra y el BrK, se pasaron a un mortero de ágata, donde se procedió al mezclado. El uso del mortero para la mezcla no implica moler los componentes, pues debe tenerse en cuenta que la molienda afecta la intensidad de las bandas (39). Es por ello que el BrK a utilizar es molido previamente a su mezclado.

5.2.8. Microscopía electrónica (SEM, TEM)

La observación de las muestras se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido JSM, modelo V₃, instalado en el Instituto de Neurobiología (Bs.As.).

La preparación de las muestras se efectuó por dispersión en agua con aplicación simultánea de agitación y ultrasonido.

Algunas muestras fueron observadas por microscopía de transmisión en un microscopio JEOL 100 CX, TEMSCAN.

5.3. TECNICAS EXPERIMENTALES Y EQUIPOS

5.3.1. Molino y Técnica de Molienda

El tratamiento mecánico se realizó en un molino oscilante HERZOG HSM 100, consistente en un cilindro metálico cerrado, dentro del cual se encuentran un anillo y un cilindro macizo, ubicados en forma concéntrica, el segundo dentro del primero. El material es de acero al cromo. El cilindro metálico que hace de cámara de molienda posee 20 cm de diámetro y 5 cm de altura; dentro de él van ubicándose como se mencionó antes, el anillo y el cilindro macizo junto con la muestra.

La capacidad total de la cámara de molienda es de aproximadamente 200 cm³.

Un motor con un sistema mecánico provoca un movimiento circular y oscilatorio sobre la cámara de molienda. La molienda ocurre por atrición y desgaseo.

te de las partículas entre las piezas del molino, y a la vez por los impactos producidos por el movimiento rotativo de éstas.

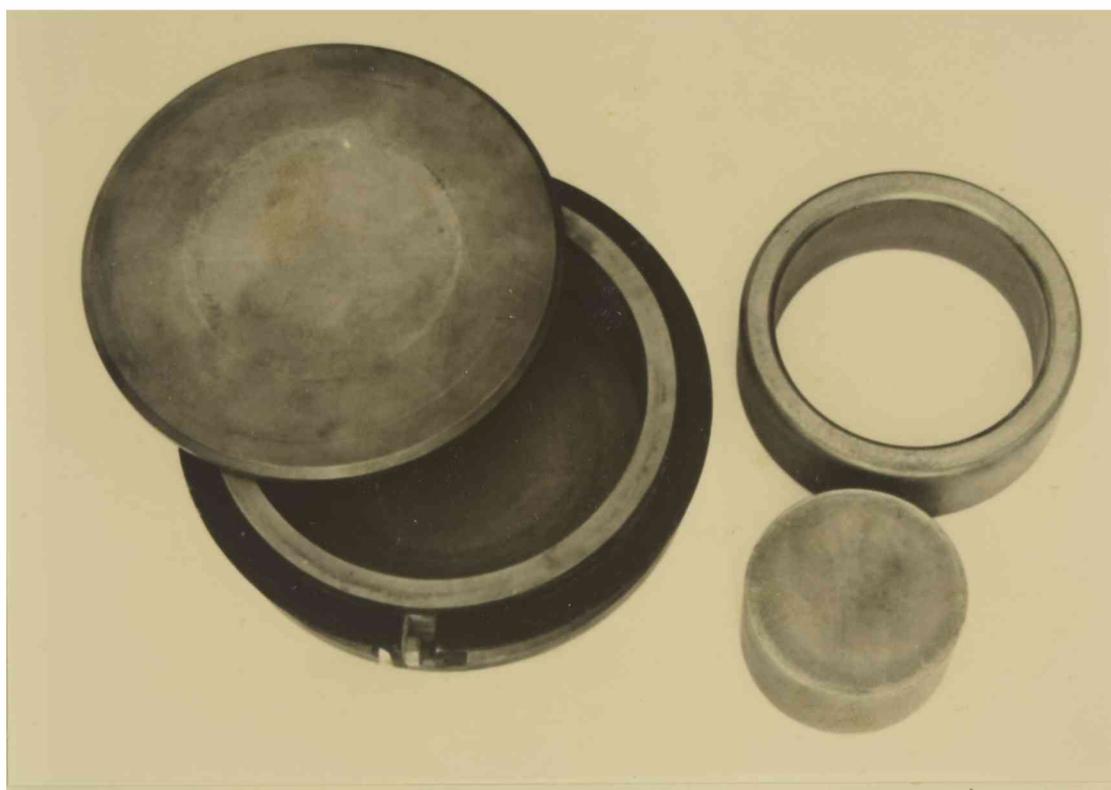


FIGURA 10: Cámara de molienda y partes móviles del molino utilizado.

La cámara de molienda se cargó con 30g de caolinita (F_0) previamente seca a 105°C durante 2 horas.

La molienda se realizó a intervalos de 15 seg.; mezclando el material entre intervalos para lograr una mayor homogeneidad, impidiendo de este modo el aumento de la temperatura de la cámara de molienda, la que en ningún momento fue superior a 50°C .

Se obtuvieron caolinitas molidas a los siguientes tiempos: 30, 60, 120, 180, 300, 400, 600 y 750 segundos.

De acuerdo al tiempo de tratamiento sufrido, expresado en segundos, ade-

más de la caolinita original (F_0), las muestras tratadas fueron identificadas como F_{30} , F_{60} , F_{120} , F_{180} , F_{300} , F_{400} , F_{600} y F_{750} .

5.3.2. Sistema de reacción. Reactores

Se construyeron en los talleres del CETMIC nueve reactores de acero SAE 1045, encamisados en teflón, de 32 cm³ de capacidad, de forma cilíndrica. La camisa interna de teflón, posee una tapa del mismo material. El reactor se cierra mediante una tapa roscada de acero, quedando completamente hermético (FIGURA 11). Este tipo de reactor permite trabajar a temperaturas superiores al punto de ebullición del ácido sulfúrico utilizado en la reacción y sopor-



FIGURA 11: Reactor.

tar además la presión que se genera dentro de él que es del orden de 10 kg/cm^2 para una temperatura de 170°C .

Estos reactores fueron montados sobre un eje instalado dentro del sistema calefactor y adaptado a un motor que, a través de un sistema de transmisión permite variar la velocidad de giro del eje.

Como medio calefaccionante se utilizó una estufa a convección forzada de aire con un sistema de regulación de temperatura que permitió operar con variaciones máximas de $\pm 1^\circ\text{C}$.

5.3.2.1. Peso de muestra y volumen de ácido

La cantidad de muestra seca utilizada en cada corrida fue de 0,150 g.

El volumen de ácido en todos los casos fue de 24 ml (75% de llenado del reactor). De esta forma resultó una relación molar caolinita/ácido de alrededor de 0,12 para la menor de las concentraciones del ácido sulfúrico (0,4N) lo que de esta manera aseguró un gran exceso del mismo.

5.3.2.2. Concentración de ácido sulfúrico

Las concentraciones de ácido sulfúrico empleadas fueron: 0,394; 0,598; 0,777 y 1,197N. Estas normalidades fueron aproximadas a la décima a efectos de la identificación de las concentraciones.

5.3.2.3. Temperatura

Se realizaron las corridas a temperaturas que correspondieron a $118,5 \pm 1^\circ\text{C}$; $149,1 \pm 1^\circ\text{C}$ y $169,5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Los reactores requirieron un tiempo de aproximadamente 150 minutos para alcanzar constancia a cualquiera de las temperaturas mencionadas. Esto fue verificado por medidas de la curvas de calentamiento del reactor. Para ello

se colocó una termocupla dentro del reactor lleno con agua construyéndose la curva de calentamiento hasta alcanzar cualquiera de las tres temperaturas mencionadas.

5.3.2.4. Agitación

La velocidad de giro de los reactores, se estableció como óptima, en 100 rpm. Esta velocidad se fijó luego de numerosas experiencias, donde, manteniendo todos los demás parámetros de reacción constantes se determinó la variación de la extracción de Al en función de la velocidad de giro del reactor.

5.3.2.5. Metodología de una corrida de reacción

Se llena el reactor con el volumen de ácido ya establecido. Se carga la caolinita en una cápsula de teflón de 1,5 cm³ de capacidad, abierta. La cápsula con la muestra se coloca dentro del reactor flotando sobre la superficie del ácido, de manera que éste no se halla en contacto con la muestra.

Los reactores son cerrados herméticamente y armados en el soporte giratorio en posición vertical para evitar el contacto del sólido con el ácido. Se los coloca dentro de la estufa que se encuentra a la temperatura a la cual se realizará la corrida. Una vez que los reactores han alcanzado la temperatura del medio calefaccionante, se coloca el soporte que los contiene en el sistema de agitación, y este instante se considera como tiempo cero o de iniciación de la corrida. En este momento la caolinita entra en contacto con el ácido al producirse el vuelco de la cápsula donde está contenida.

Luego de reaccionar durante el tiempo establecido previamente, los reactores son retirados de la estufa y sumergidos en agua, para lograr un "congelamiento" de la reacción.

La separación del sólido remanente de la solución sobrenadante que contie-

ne el aluminio extraído, se realiza por centrifugaciones y lavados sucesivos.

5.3.2.6. Seguimiento de la reacción. Determinación del aluminio extraído

El seguimiento de la reacción puede realizarse teniendo en cuenta:

- a) El consumo del reactivo sólido.
- b) La disminución de la acidez por consumo de ácido.
- c) La valoración del aluminio disuelto.

La primera técnica resulta ser muy engorrosa dada la naturaleza del sólido con que se trabaja, ya que una fracción del mismo pasa al estado coloidal.

La desaparición del ácido presenta el inconveniente de que al trabajar con exceso de éste (la relación estequiométrica es muy superior a la alúmina a extraer), la variación de acidez sería pequeña e incluso difícil de evaluar correctamente. Por otra parte el sulfato de aluminio es una sal con reacción ácida.

La valoración del aluminio disuelto resultó ser la forma más viable.

Para determinar el contenido de alúmina (Aluminio) en la solución que fuera separada por centrifugación del sólido luego de haber reaccionado, se utilizó el método complejométrico inverso a pH 4,6, empleando ditizona como indicador (83).

En el Apéndice I se describe el método de análisis en forma detallada como así también los errores de la determinación. El error máximo alcanzado en una determinación es del 3,6%.

5.3.2.7. Cálculo de la conversión

La conversión se calculó como el porcentaje de aluminio que pasa a la solución respecto del contenido total de aluminio que contiene el peso de cao-

1fn utilizado en la corrida.

6. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS

6.1. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS MATERIALES

6.1.1. Análisis Químico

Se realizó el análisis químico sobre la caolinita original (F_0). Los resultados, comparados con la composición teórica de la caolinita pura de fórmula $2SiO_2Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, se dan en la TABLA 2.

| COMPONENTE | caolinita pura (teórico) (%) | Fisher- F_0 (análisis químico) (%) |
|--|------------------------------------|--|
| SiO ₂ | 46,55 | 46,74 |
| Al ₂ O ₃ | 39,50 | 39,47 |
| Pérdida por calcinación a 1000°C | 13,95 | 13,60 |
| TOTAL | 100,00 | 99,81 |

TABLA 2 : *Análisis Químico*

No se realizó el análisis del contenido de SiO₂ y Al₂O₃ sobre las caolinitas tratadas mecánicamente, ya que el molino no produce ningún cambio en la composición química, cuando ésta se expresa en base seca.

Se realizaron sin embargo las determinaciones de pérdidas de peso tanto a 105°C como a 1000°C, para todas las muestras.

Los resultados se encuentran en la TABLA 3.

| MUESTRA | Pérdida de H ₂ O a 105°C (%) | Pérdida de H ₂ O a 1000°C (%) | H ₂ O estructural P(1000°C)-P(105°C) (%) |
|------------------|---|--|--|
| F ₀ | 0,1 | 13,6 | 13,5 |
| F ₃₀ | 0,9 | 14,5 | 13,6 |
| F ₆₀ | 2,4 | 15,9 | 13,5 |
| F ₁₂₀ | 3,1 | 16,7 | 13,6 |
| F ₁₈₀ | 3,7 | 17,5 | 13,8 |
| F ₃₀₀ | 3,6 | 17,3 | 13,7 |
| F ₄₀₀ | 4,7 | 17,6 | 12,9 |
| F ₆₀₀ | 6,3 | 19,3 | 13,0 |
| F ₇₅₀ | 7,2 | 20,1 | 12,9 |

TABLA 3 : Pérdidas de peso a 105 y 1000°C.

Las pérdidas por calcinación a 1000°C corresponden al agua proveniente de los oxhidrilos estructurales además de la humedad adsorbida. A pesar del aumento progresivo de la humedad (105°C) el porcentaje correspondiente a -OH estructurales permanece prácticamente constante, aún a altos tiempos de tratamiento. Es decir que para un análisis químico normal, aún después de 750 segundos de molienda, el material consiste en caolinita. Esto puede verse claramente en la FIGURA 12.

La constancia del contenido de agua estructural del material, indica que el tratamiento mecánico no está acompañado de efectos térmicos.

6.1.2. Distribución de tamaño de partícula

El análisis por sedimentología de F₀, no dio buenos resultados. Sólo pudo

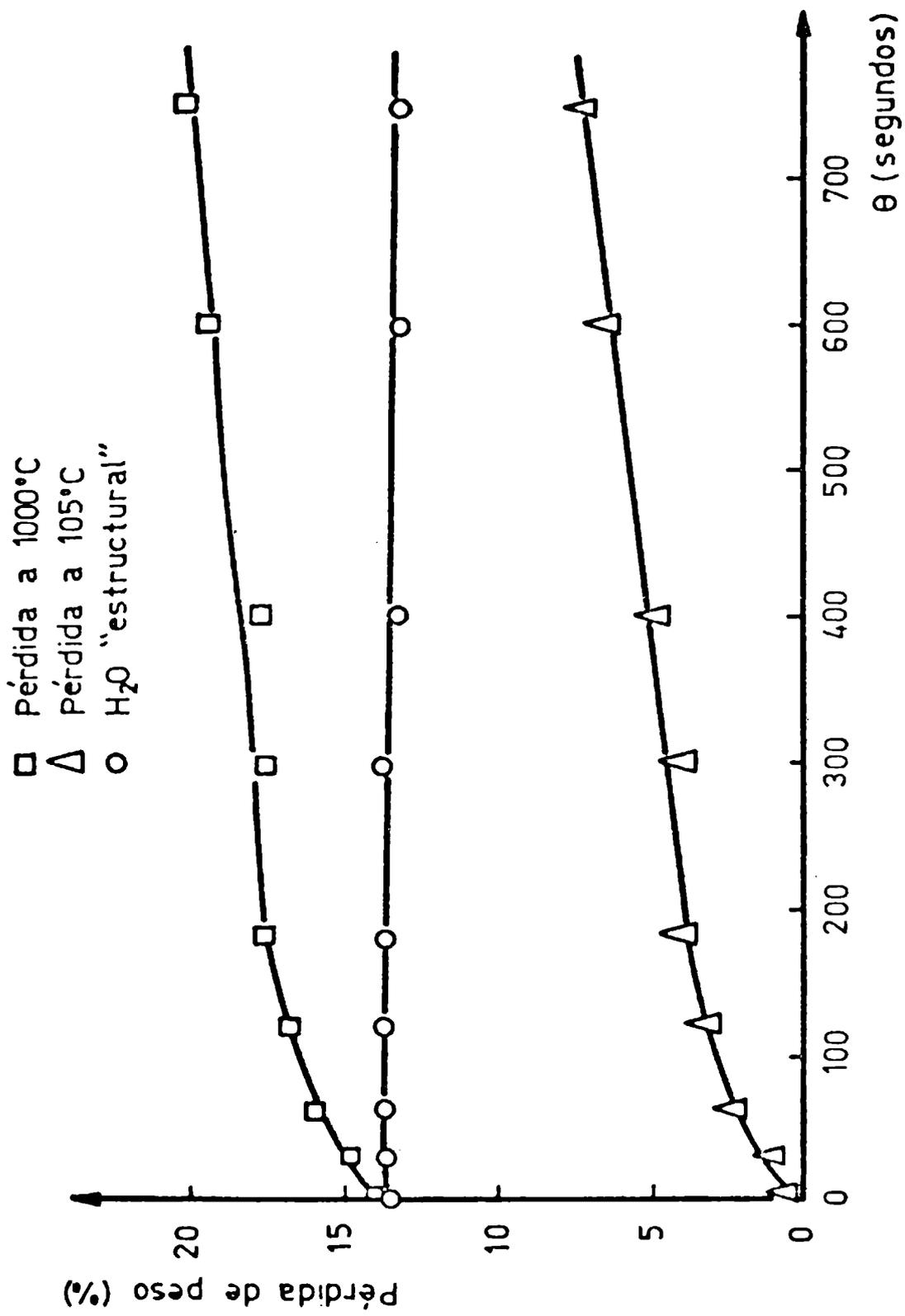


FIGURA 12: Evaluación de los contenidos de agua absorbida y estructural con el tiempo de tratamiento mecánico (θ).

concluirse mediante este método que la caolinita original posee una distribución de tamaños donde sólo un 17% en peso de las partículas tiene tamaños superiores a los $2\mu\text{m}$. El 83% restante lo forman partículas menores a los $2\mu\text{m}$ de diámetro, que se hallan fuera del rango de medida del sistema. En estas condiciones es imposible obtener una distribución de tamaños por este método.

En la FIGURA 13 curva a, se da la distribución de tamaños obtenida mediante microscopía electrónica, para F_0 , en la que se puede ver que el máximo corresponde a un tamaño de $0,3\mu\text{m}$.

En la misma FIGURA 13 la curva b representa la distribución de tamaños obtenida mediante SEDIGRAFO para F_0 . En este caso el máximo se encuentra en $0,5\mu\text{m}$.

Las muestras tratadas mecánicamente, fueron analizadas mediante SEDIGRAFO. En todos los casos resultaron distribuciones de tamaños mayores al material de partida (F_0). En la FIGURA 14 se observan las curvas acumulativas de F_0 , F_{120} y F_{600} .

El tratamiento mecánico produce aglomeración de las partículas primitivamente dispersas. Estos aglomerados alcanzan diámetros de hasta $40\mu\text{m}$ y no son desaglomerados por el uso de dispersantes químicos ni el uso del ultrasonido.

6.1.3. Superficie específica y porosidad

Las determinaciones de superficie específica BET (Sg) se hallan graficadas en la FIGURA 15 en función del tiempo de tratamiento. Se observa un crecimiento de la Sg hasta los 300 segundos de tratamiento; luego se produce un descenso de la misma.

El tratamiento genera un aumento considerable de la Sg, ya que de un valor inicial de $17\text{ m}^2/\text{g}$ para F_0 , se alcanza un valor máximo de $45\text{ m}^2/\text{g}$ para F_{300} .

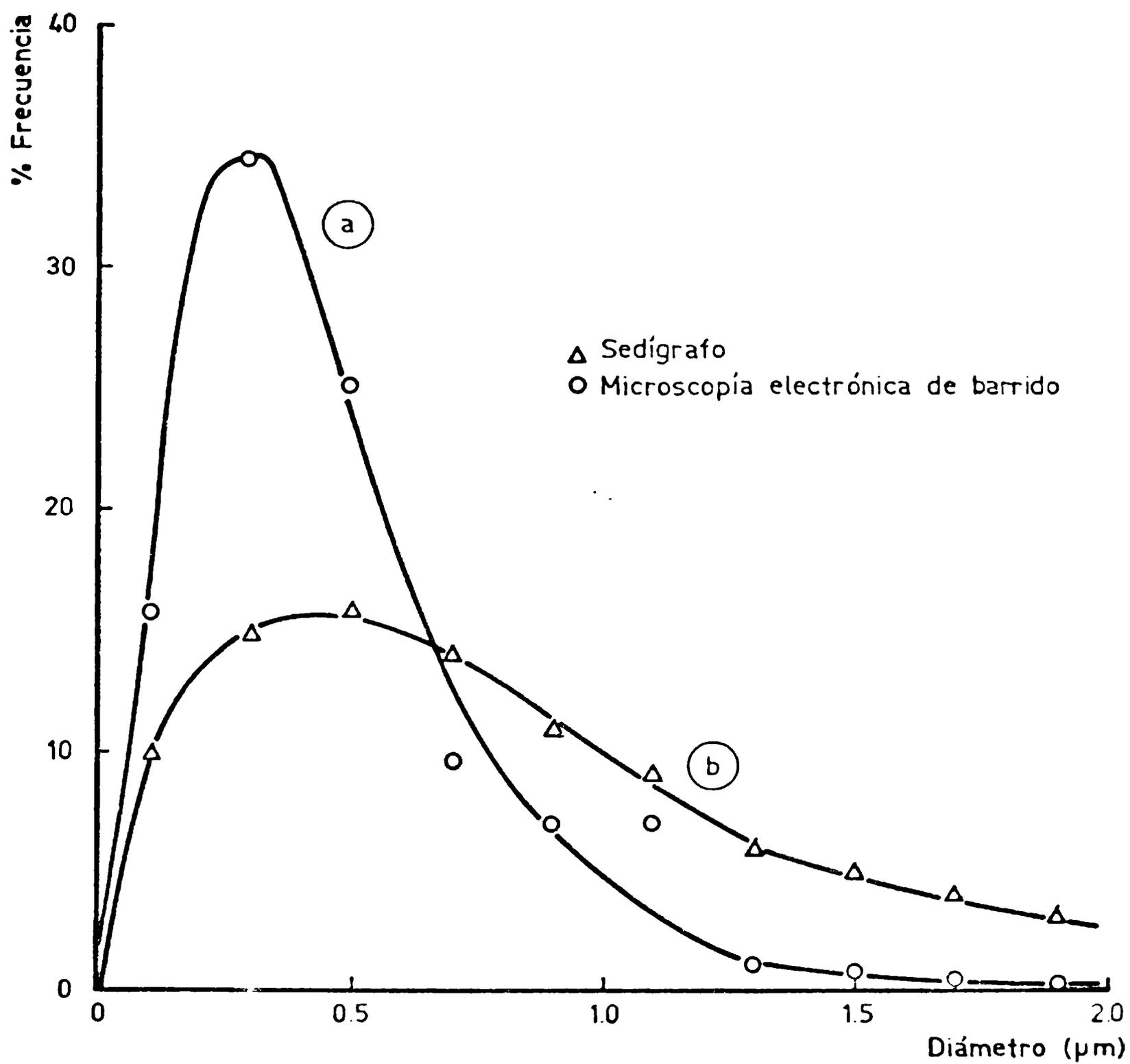


FIGURA 13: Distribuciones de tamaño de partículas obtenidas para F_0 .

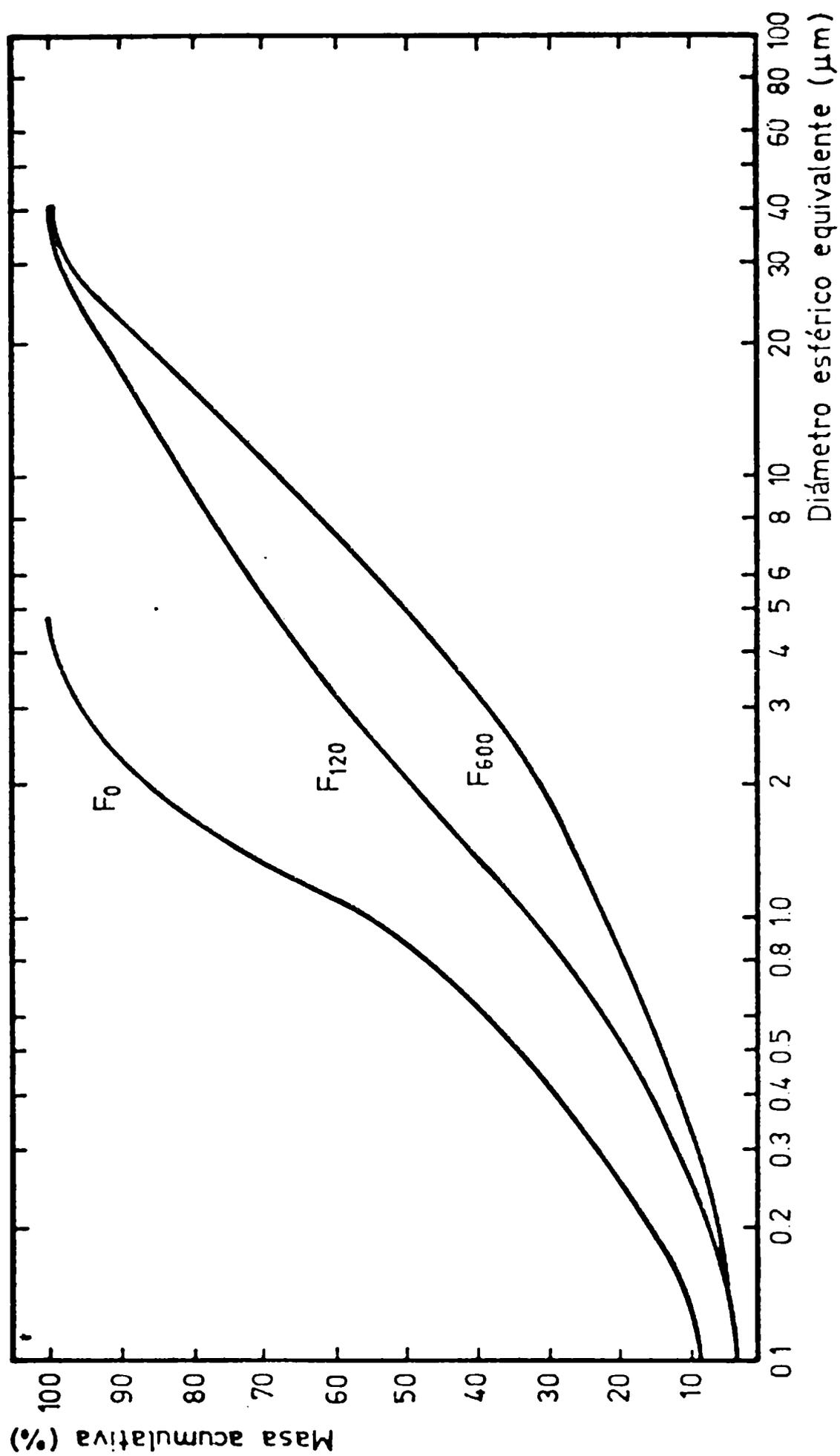


FIGURA 14: Curvas acumulativas de tamaño de partículas obtenidas por sedigrafía.

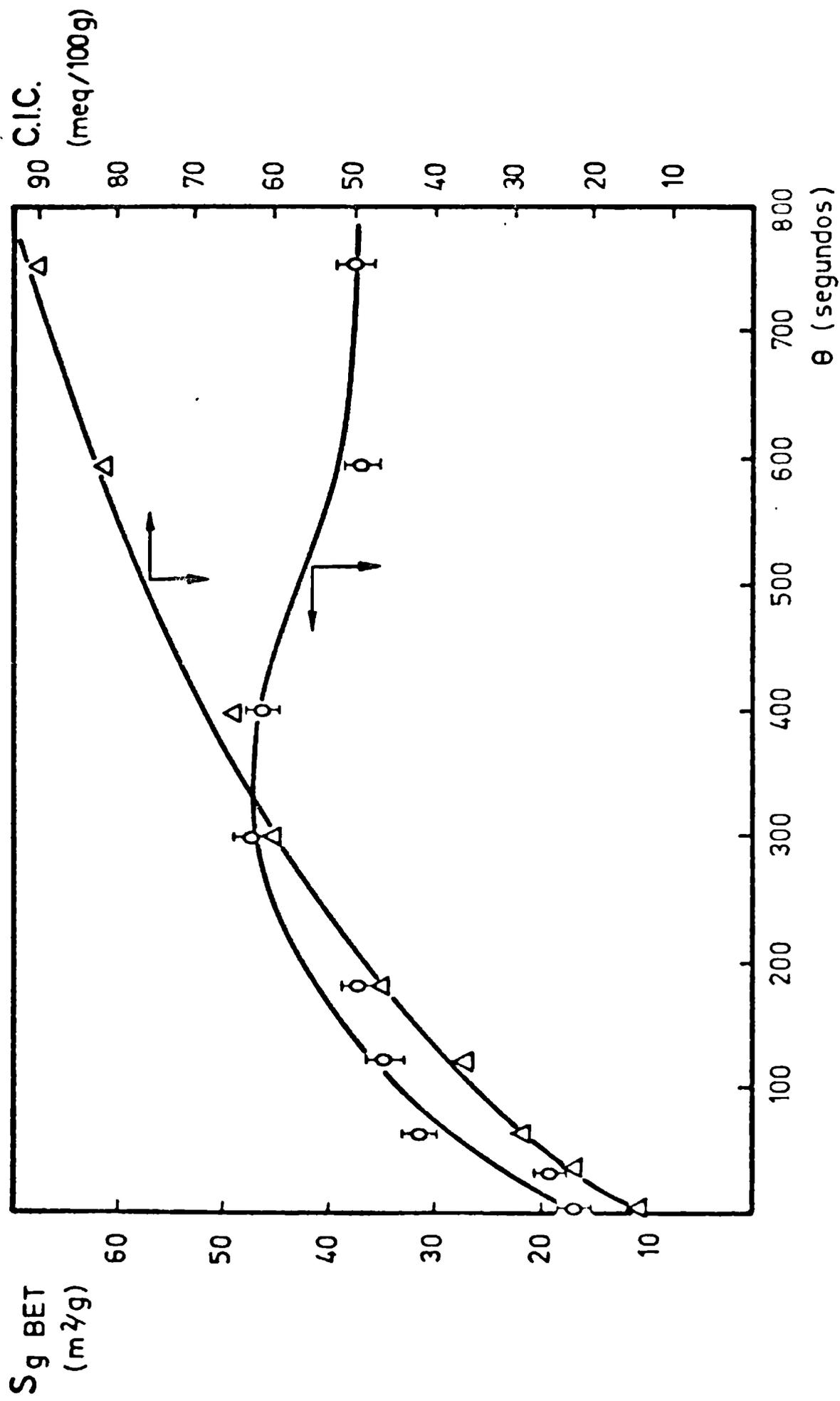


FIGURA 15: Superficie específica BET (S_g) y capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.), en función del tiempo de tratamiento mecánico (θ).

Las medidas de porosidad se encuentran resumidas en la TABLA 4.

| MUESTRA | V_p (mm ³ /g) (Volumen de poros) | | | | | POROSIDAD TOTAL (mm ³ /g) |
|------------------|---|--------------|---------------|------------------|--------------------|--|
| | >10 μ m | 10-1 μ m | 1-0,1 μ m | 0,1-0,01 μ m | 0,01-0,003 μ m | |
| F ₀ | - | 208 | 598 | 102 | - | 908 |
| F ₆₀ | - | 164 | 223 | 111 | - | 498 |
| F ₁₂₀ | - | 128 | 184 | 113 | - | 425 |
| F ₁₈₀ | - | 119 | 192 | 52 | - | 363 |
| F ₃₀₀ | - | 220 | 160 | 90 | - | 470 |
| F ₄₀₀ | - | 100 | 151 | 73 | - | 324 |
| F ₆₀₀ | - | 108 | 173 | 71 | - | 352 |
| F ₇₅₀ | - | 58 | 209 | 78 | - | 345 |

TABLA 4 : Determinaciones de la porosidad de los materiales obtenidos por tratamiento mecánico.

Los valores de volumen de poro hallados, indican que los microporos responsables del aumento de superficie específica se encuentran fuera del rango de medición del equipo (hasta $d_p=30A$). La disminución de porosidad total observada entre F₀ y las demás muestras, en el rango de 1-0,1 μ m, es atribuible a la aglomeración de partículas individuales, fenómeno observado por sedigrafía (6.1.2.).

6.1.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Los análisis térmicos diferenciales de la caolinita original y de las tratadas a distintos tiempos fueron realizados en las condiciones operativas descriptas en el punto 5.2.4.

La caolinita original (F_0) posee dos picos en su diagrama de ATD: uno endotérmico a 590 °C, debido a la pérdida de oxhidrilos estructurales y otro exotérmico a 1000°C que se debe a la formación de una fase espinela intermedia.

En la FIGURA 16 se observan los termogramas obtenidos.

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento, se observa la reducción del área del pico endotérmico (590°C), como así también de la temperatura a la cual ocurre esta transformación. En la TABLA 5 pueden observarse las temperaturas de este pico para toda la serie de muestras. El pico exotérmico sufre alteraciones sólo a altos tiempos de tratamiento.

| MUESTRA | Temperatura pico endotérmico (°C) | Temperatura pico exotérmico (°C) |
|-----------|---|--|
| F_0 | 590 | 1000 |
| F_{30} | 585 | 1000 |
| F_{60} | 580 | 1000 |
| F_{120} | 575 | 1000 |
| F_{180} | 570 | 1000 |
| F_{300} | 560 | 1000 |
| F_{400} | 550 | 1000 |
| F_{600} | 540 | 990 |
| F_{750} | 500 | 980 |

TABLA 5: Temperaturas de los picos de ATD para distintos tiempos de tratamiento.

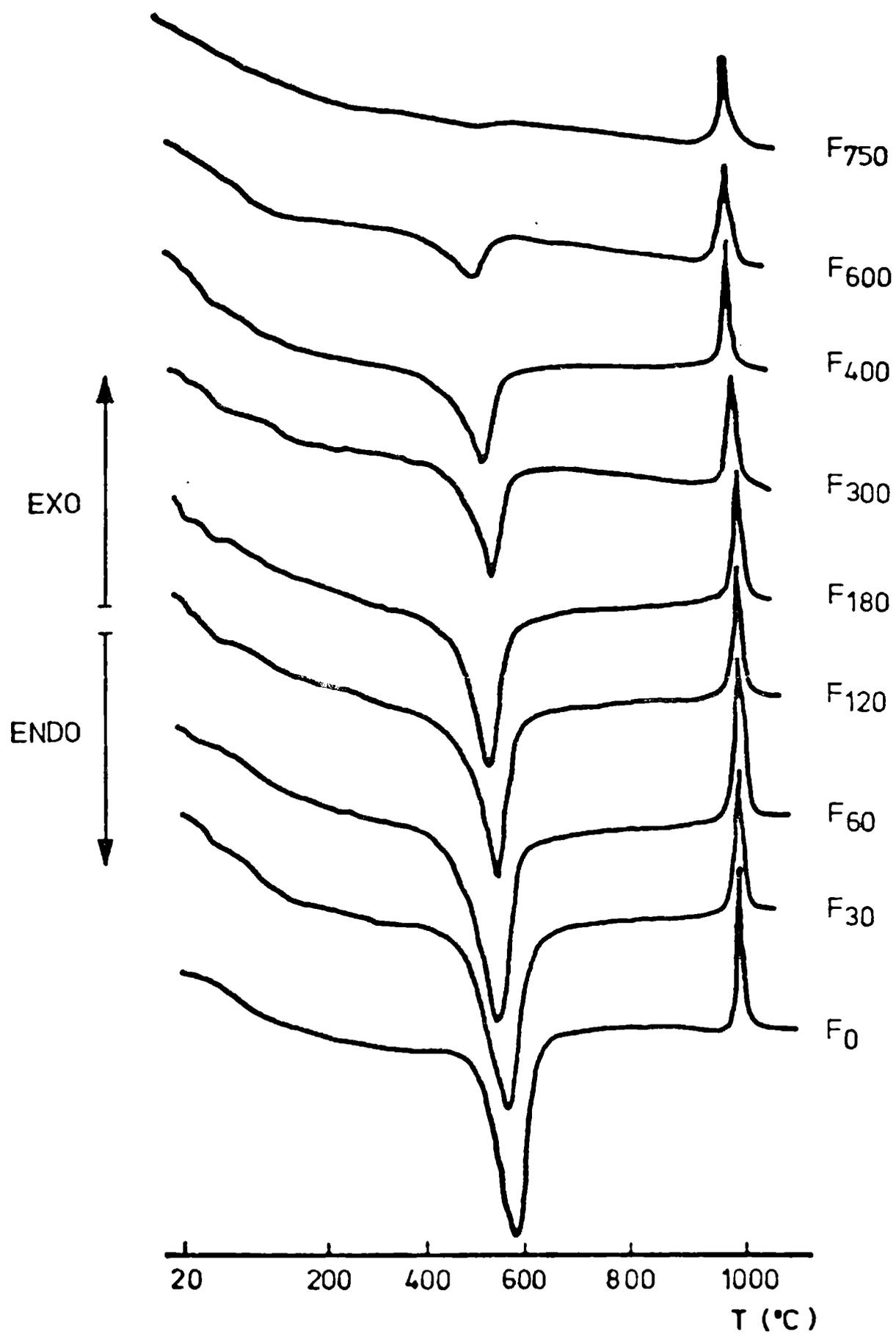


FIGURA 16: Evolución de los diagramas de ATD en función del tiempo de tratamiento.

Tanto la disminución del área como la de la temperatura del pico endotérmico, se deben a que la cantidad de calor necesaria para la destrucción de la red ha disminuído como consecuencia del tratamiento.

Es decir que la pérdida de -OH requiere menor energía térmica a medida que pasamos en la serie de F_0 a F_{750} . Podemos observar, sin embargo, que la línea de base de estos diagramas se eleva en el sentido endotérmico del diagrama, lo que hace suponer que las muestras toman calor aún a temperaturas menores a las que ocurre el pico endotérmico; esto es claramente visible en las muestras de mayor tiempo de tratamiento.

Todo hace suponer que la absorción de calor a temperaturas menores a la del pico endotérmico se debe a la pérdida de -OH que tienen un estado estructural no tan definido energéticamente como en la muestra original.

Las muestras F_{600} y F_{750} muestran que son muy activas en lo que concierne a las transformaciones térmicas posteriores, ya que la transformación de metacaolín a fase espinela intermedia ocurre a temperaturas inferiores (980°C) a la que lo hace la caolinita F_0 original (1000°C), siendo además inferior su ΔH de reacción como lo muestra la disminución del área del pico exotérmico.

6.1.5. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

Las curvas termogravimétricas para todas las muestras se han superpuesto en la FIGURA 17.

La caolinita de partida (F_0), presenta el diagrama normal para este tipo de materiales. Alrededor de los 100°C , se observa la pérdida de peso que corresponde a la humedad adsorbida, mientras que entre 450 y 600°C ocurre la pérdida del agua proveniente de los oxhidrilos estructurales del mineral.

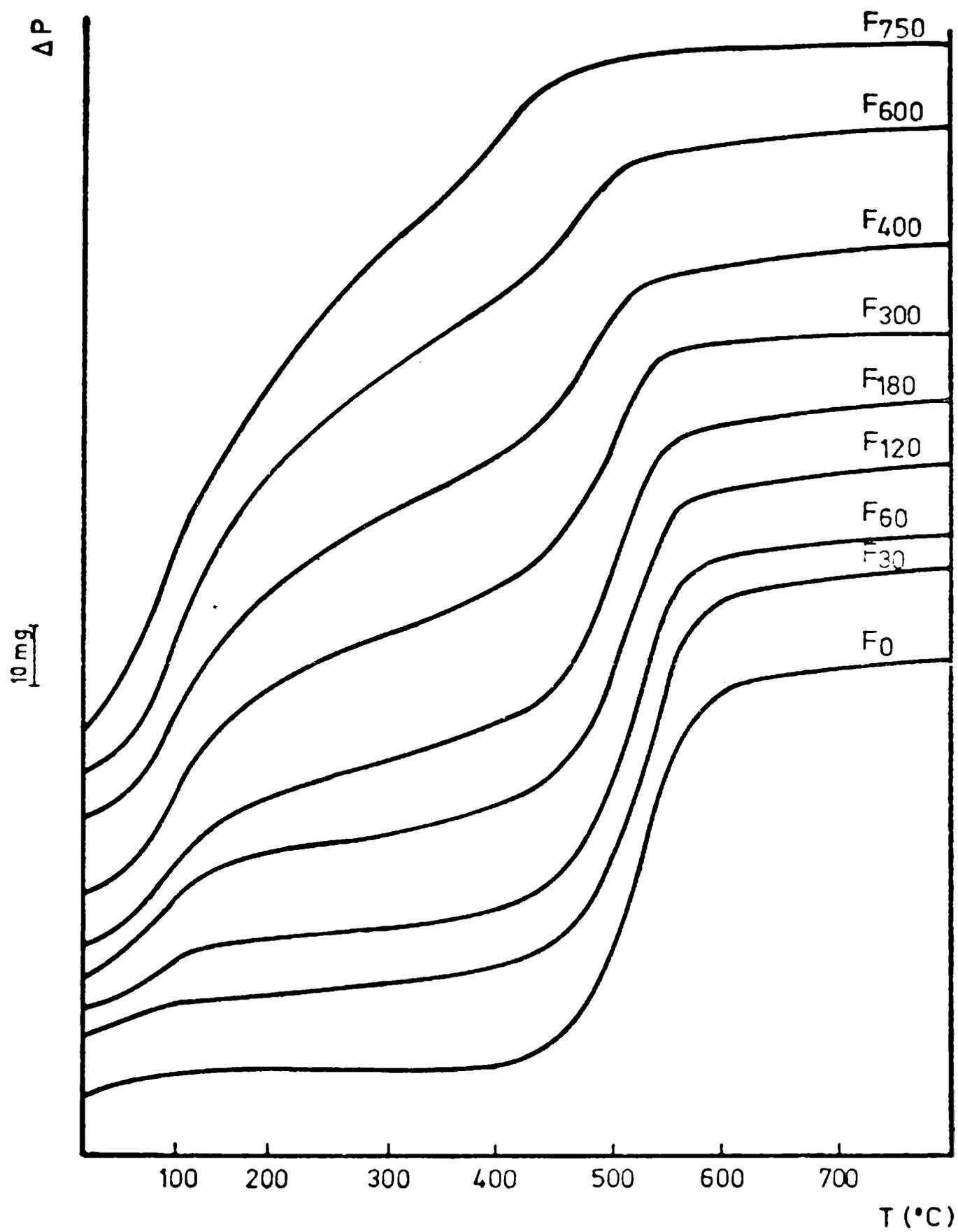


FIGURA 17: Evolución de los diagramas de ATG en función del tiempo de tratamiento.

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento mecánico observamos los siguientes fenómenos:

- a) Aumenta la pérdida de peso entre 20 y 100°C. Esto está avalado por lo observado en 6.1.1. y se corresponde con el aumento de humedad adsorbida.
- b) Se observa la aparición de pérdidas de peso entre 100 y 450 °C, que se hacen cada vez mayores y a temperaturas menores.
- c) Disminuye la cantidad de peso que se pierde entre 450 y 600 °C, como así también la temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso, como se observa en la TABLA 6.

| MUESTRA | Temp. de máxima velocidad de deshidroxilación (°C) |
|------------------|--|
| F ₀ | 580 |
| F ₃₀ | 575 |
| F ₆₀ | 565 |
| F ₁₂₀ | 550 |
| F ₁₈₀ | 540 |
| F ₃₀₀ | 530 |
| F ₄₀₀ | 520 |
| F ₆₀₀ | 510 |
| F ₇₅₀ | 500 |

TABLA 6: Temperatura de máxima velocidad de deshidroxilación (°C)

Los diagramas de ATG demuestran que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento aparecen oxhidrilos que se pierden a temperaturas inferiores, por lo tanto éstos se encuentran ligados por enlaces mas débiles que en el material original. Los diagramas de ATD demuestran además que el calor necesario para la rotura de dichos enlaces es menor.

El tratamiento mecánico ha conducido a un deterioro estructural del mineral de manera que los oxhidrilos se pierden como un continuo de aguas ligadas con una fuerza cada vez menor.

6.1.6. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico de los materiales en estudio. El intercambio se realizó a pH8 mediante la técnica del $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. El método utilizado, como también su fundamento, se describen en detalle en el Apéndice III.

En la FIGURA 15 fueron graficados en conjunto los valores de CIC y Sg de las muestras tratadas en función de θ (tiempo de tratamiento mecánico). Hasta la muestra F_{400} vemos que el aumento de la superficie específica se corresponde con el aumento de la capacidad de intercambio. Luego, para los materiales F_{600} y F_{750} , no existe tal correlación. En estas dos últimas muestras se observan valores inusualmente altos de CIC, sólo comparables a los minerales del grupo de las esmectitas cercanos a (100 meq/100g).

El tratamiento mecánico conduce a un aumento continuo de los "sitios" accesibles a los iones, en este caso NH_4^+ y Na^+ . Estos sitios que, para la determinación de CIC son considerados como cargas residuales insaturadas, no se corresponden con la Sg (BET) medida.

Debemos suponer pues que, o bien el tratamiento mecánico a tiempos prolongados (>300 s) provoca un aumento en la densidad superficial de cargas residuales, o bien que la superficie específica BET a los mismos tiempos no es un parámetro representativo de la superficie total accesible a los iones NH_4^+ y Na^+ .

Ya que la capacidad de intercambio es una medida de las cargas residuales sobre la superficie de los cristales, podemos concluir que el tratamiento pro

voca, a través de la ruptura de los cristales originales, cargas no compensadas que provienen de la ruptura de enlaces químicos.

6.1.7. Conclusiones

A diferencia de una molienda convencional, donde existe desmenuzamiento y reducción del tamaño de las partículas, el tratamiento realizado en este tipo de molino produce la aglomeración de partículas de mineral inicialmente dispersas.

El tamaño inicial de la caolinita es relativamente pequeño, por lo tanto no existe efecto de molienda, ya que esta operación es totalmente ineficiente cuando se utilizan tamaños inferiores a los $10\mu\text{m}$. Este molino ejerce, en estas condiciones, sólo efectos mecánicos sobre las partículas a través de sus partes móviles y de las fuerzas de roce y fricción que se generan entre las partículas del mineral.

Estos aglomerados se forman por la elevada energía superficial que acumulan las partículas durante el tratamiento. Esta energía no es disipada en forma de calor ya que no se detectan efectos térmicos relevantes, como lo demuestran las determinaciones de pérdidas de peso a 105 y 1000°C . Estas determinaciones verifican la constancia de la composición química a lo largo de todos los tiempos de tratamiento mecánico.

Sin embargo debemos considerar el cambio que han sufrido en cuanto a su naturaleza estructural gran parte de los oxhidrilos del mineral.

Los análisis térmicos (ATD y ATG), demuestran que con el aumento del tiempo de tratamiento, los oxhidrilos han perdido su condición inicial dentro de la red, ya que se pierden a temperaturas mucho menores, es decir se encuentran más débilmente ligados, como lo demuestra la cantidad de calor necesaria para lograr su salida de la red cristalina (ΔH de deshidroxilación).

Debemos suponer que gran parte de la energía entregada por el molino se conserva en el debilitamiento de los enlaces de la red cristalina. Existe además rotura de enlaces que conducen a la formación de superficies con cargas residuales no compensadas. Esto se ve reflejado en los altos valores de la capacidad de intercambio de cationes que alcanzan estos materiales. Los valores de CIC de las muestras que han sido tratadas durante los tiempos más prolongados (F_{600} y F_{750}) son excepcionalmente altos.

La superficie específica BET aumenta con el tratamiento mecánico hasta un tiempo de 300 s, para luego sufrir una leve disminución. Sin embargo la cantidad de H_2O absorbida a $105\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURA 12) mantiene un crecimiento constante con el tiempo de tratamiento. Esto indica que la superficie "real" de estos materiales crece sostenidamente con el tratamiento mecánico. Este hecho se observa claramente con los valores de capacidad de intercambio, que aunque en forma indirecta, dan idea de la superficie real expuesta.

Las determinaciones de porosidad sin embargo, no pueden explicar los altos valores de superficie BET hallados. Debemos suponer la existencia de microporos ($<30\text{Å}$) responsables de las superficies BET, que no fueron detectados por el porosímetro utilizado.

6.2. DESORDEN ESTRUCTURAL PROVOCADO POR EL TRATAMIENTO MECANICO

Los defectos estructurales pueden ser consecuencia de la modificación de dos factores que hacen a la estructura: a) atómicos: debidos a sustitución de ciertos átomos por elementos ajenos a la red y b) cristalinos: debidos a defectos de apilamiento de las capas reticulares (51).

La modificación de los factores de estructura, entraña una variación de la intensidad y definición de los difractogramas de RX. La interpretación del diagrama de polvos desorientados conduce a dilucidar la causa de los defectos cristalinos.

La espectrometría de infrarrojo contribuye también notablemente en la evaluación de cambios estructurales en minerales.

6.2.1. Difracción de Rayos X

Es conocido que dentro de los difractogramas de polvos de caolinita, las reflexiones (hkl) pueden ser afectadas por defectos estructurales. De estas reflexiones podemos distinguir aquellas donde k es múltiplo de 3, es decir: $k=3n$ ($n=1,2,3,\dots$) y aquellas donde $k \neq 3n$ ($n=1,2,3,\dots$). Esto puede interpretarse por la existencia dentro de los apilamientos, de defectos generados por traslaciones y/o rotaciones en el plano de las capas, es decir el plano (\vec{a}, \vec{b}) .

Si las rotaciones de las capas son de tipo $\pm 2\pi/3$, o las traslaciones son iguales a $\pm b/3$, entonces las reflexiones (hkl) donde $k=3n$ no son afectadas, en tanto que los debidos a $k \neq 3n$ son reemplazadas por una banda de difusión (hkl) pura. A medida que la proporción de defectos por rotación o traslación disminuye, se observa que las bandas de $k \neq 3n$ se vuelven moduladas y presentan un perfil parecido a las reflexiones verdaderas (hkl).

Resumiendo: la presencia de defectos o desorden aleatorio, se manifiesta por la pérdida de intensidad de los picos en todo el diagrama. Si los defec-

tos son por traslación del tipo $\pm b/3$ o de rotación $\pm 2\pi/3$, resultan detectados en las reflexiones de índice $k \neq 3n$; mientras que los perfiles con índice $k=3n$ no son afectados.

La FIGURA 18 muestra los difractogramas superpuestos de la caolinita original y las tratadas mecánicamente a distintos tiempos (θ).

Se observa el deterioro en la estructura provocado por el tratamiento mecánico, principalmente reflejado en la disminución de intensidad de los picos. Se observó también un aumento del fondo continuo en los diagramas.

Los difractogramas correspondientes a las reflexiones (hkl) , donde $k \neq 3n$, se realizaron en condiciones operativas distintas a las anteriores, de manera de tener las muestras lo más desorientadas posible. Se observó sin embargo que la orientación de las partículas en la preparación de muestras para DRX disminuía considerablemente con el aumento del tiempo de tratamiento, hasta hacerse imperceptible en las muestras F_{300} , F_{400} , F_{600} y F_{750} .

Las FIGURAS 19 y 20 muestran los difractogramas obtenidos para todos los materiales. En la FIGURA 19 se ha incluido el difractograma obtenido para una caolinita desordenada natural, identificada como BALL CLAY ATWOOD (Tennessee, USA). Se observa en dichos difractogramas la variación en la definición de los picos del grupo (hkl) a $19-24^\circ$ de 2θ . Hay una distorsión brusca de los picos originales y la relación de intensidades entre ellos ha cambiado sensiblemente, ya a los 30 segundos de molienda. Los diagramas obtenidos en este rango de $2\theta(19,0-24,0^\circ)$ son similares a los de las caolinitas naturales desordenadas.

Las FIGURAS 21 y 22 muestran las reflexiones que corresponden a $k=3n$, es decir la zona que es afectada cuando el desorden o los defectos son producidos por rotaciones o traslaciones de tipo aleatorio. Se observa que no exis-

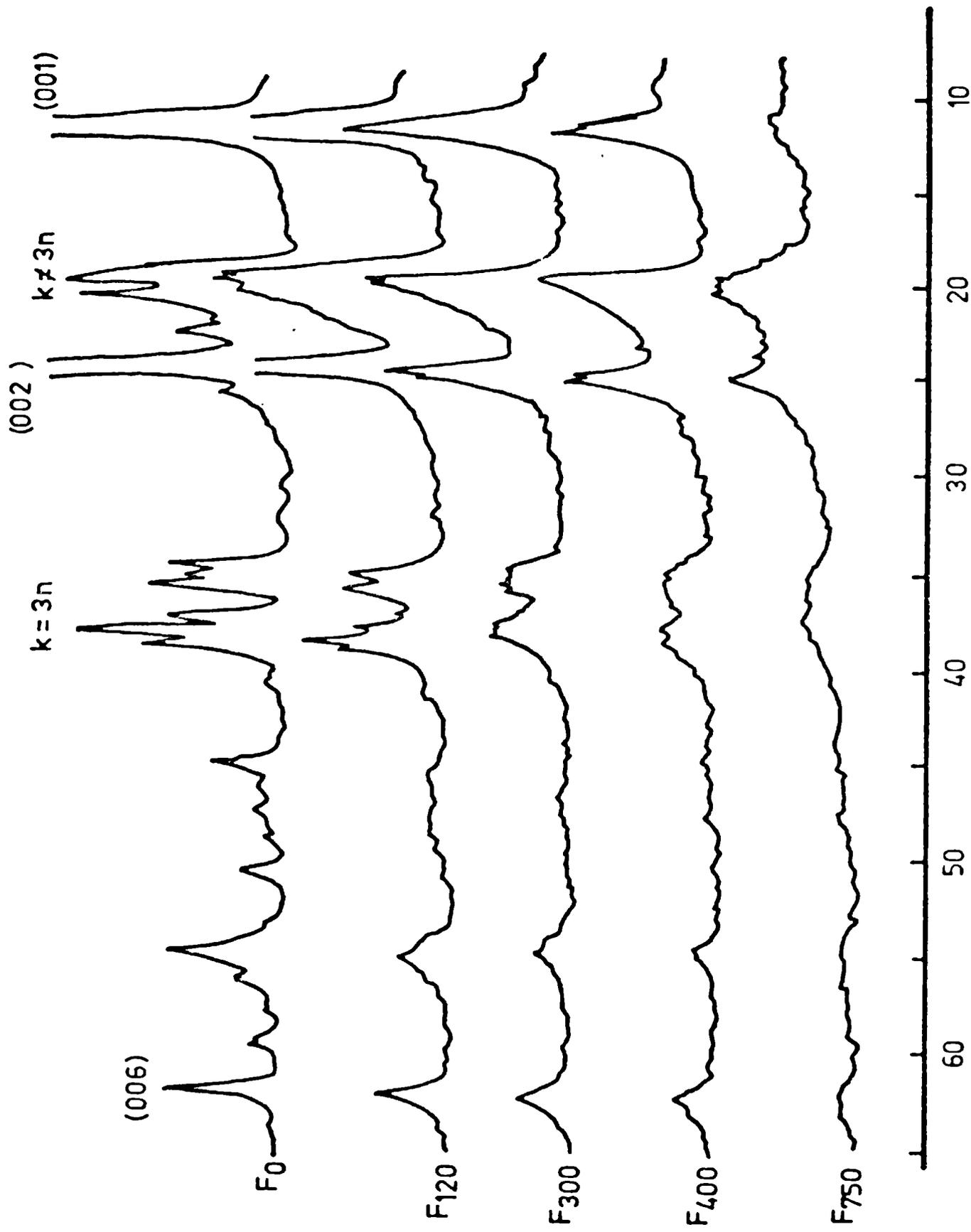


FIGURA 18: Difractogramas de RX de las muestras obtenidas a distintos tiempos de tratamiento.

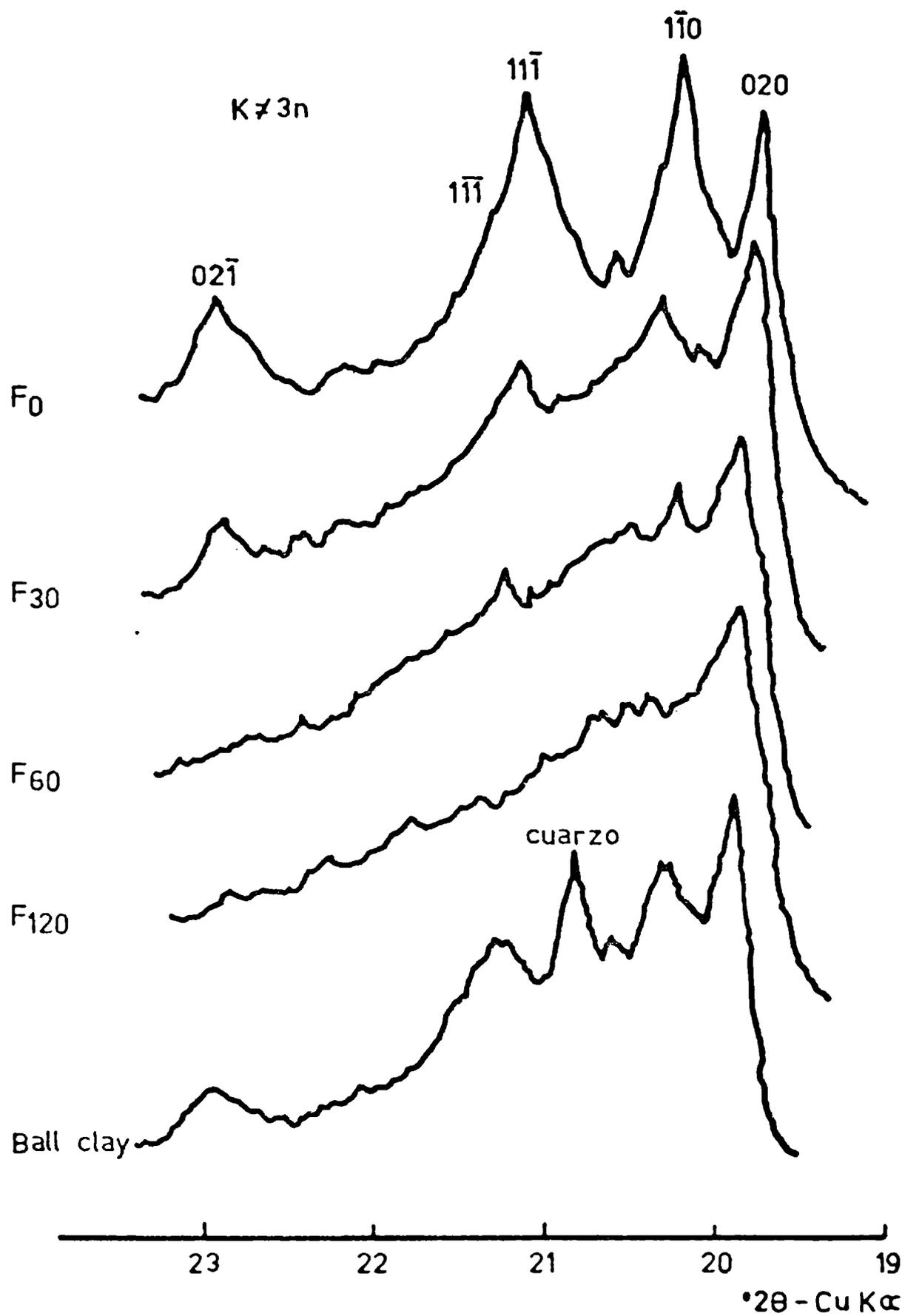


FIGURA 19: Evolución de los difractogramas de RX para los espaciados (hkl) con $k \neq 3n$.

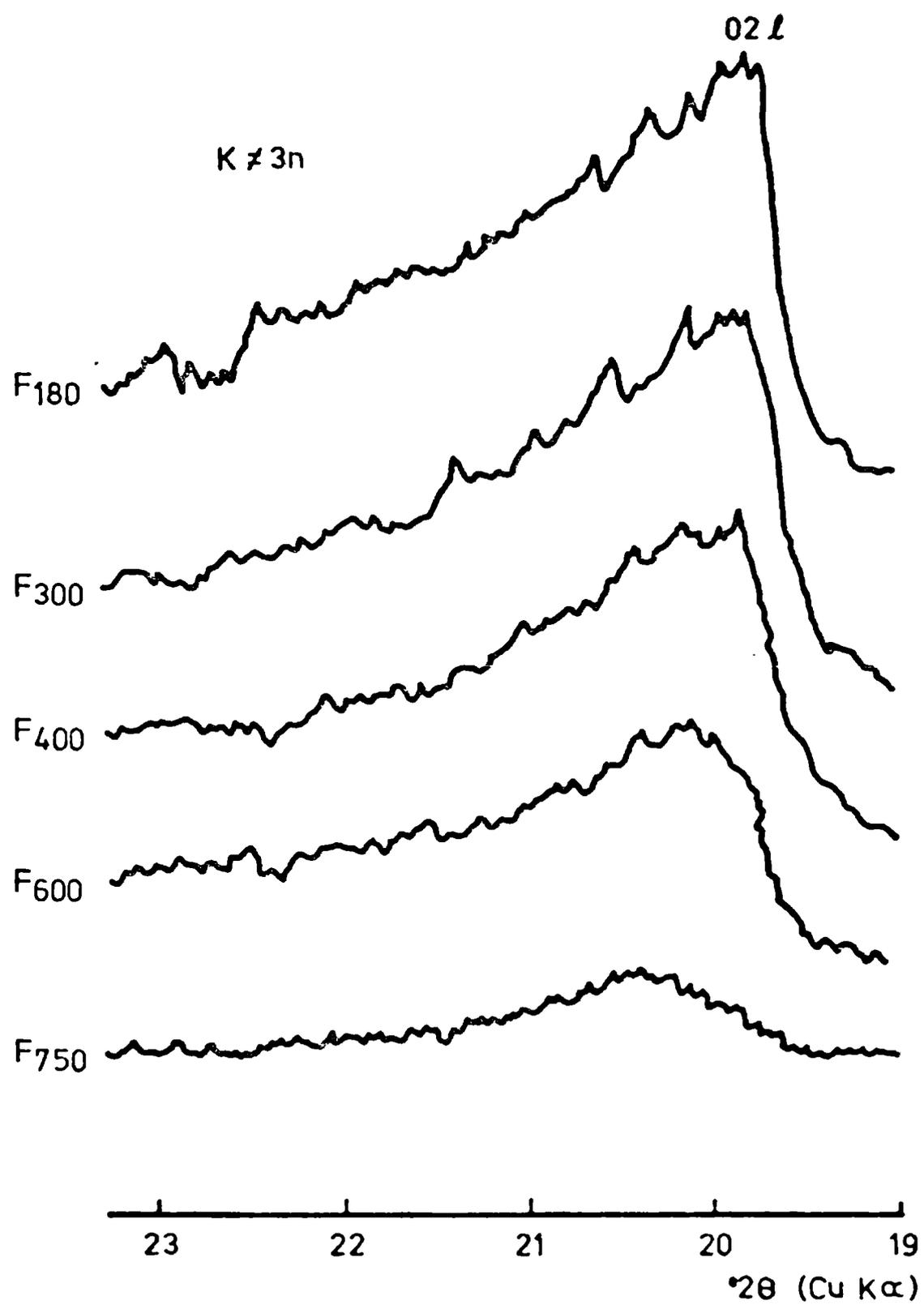


FIGURA 20: Evolución de los difractogramas de RX para los espaciados $(hk\bar{l})$ con $k \neq 3n$.

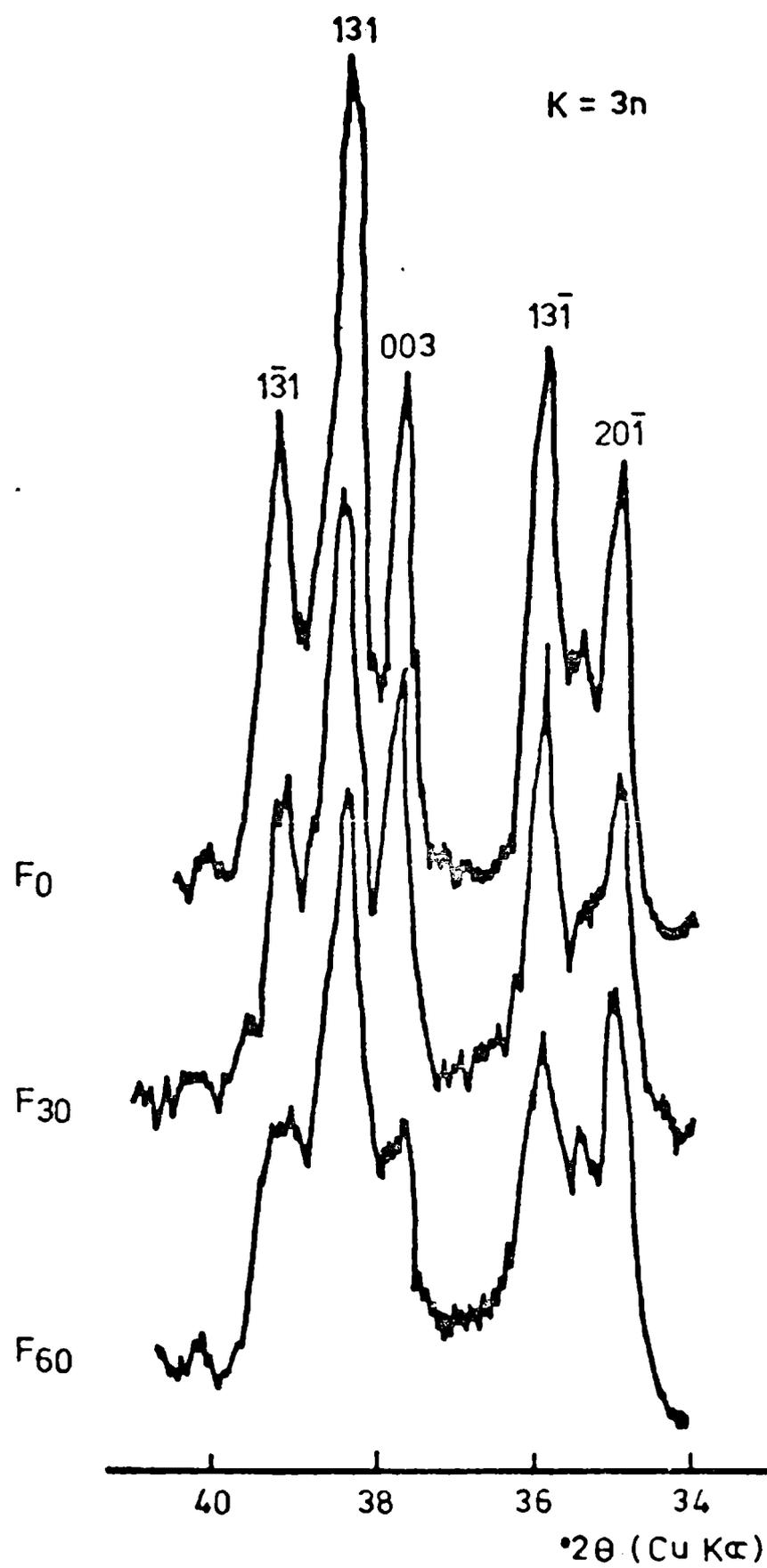


FIGURA 21: Evolución de los difractogramas de RX para los espaciados (hkl) con $k = 3n$.

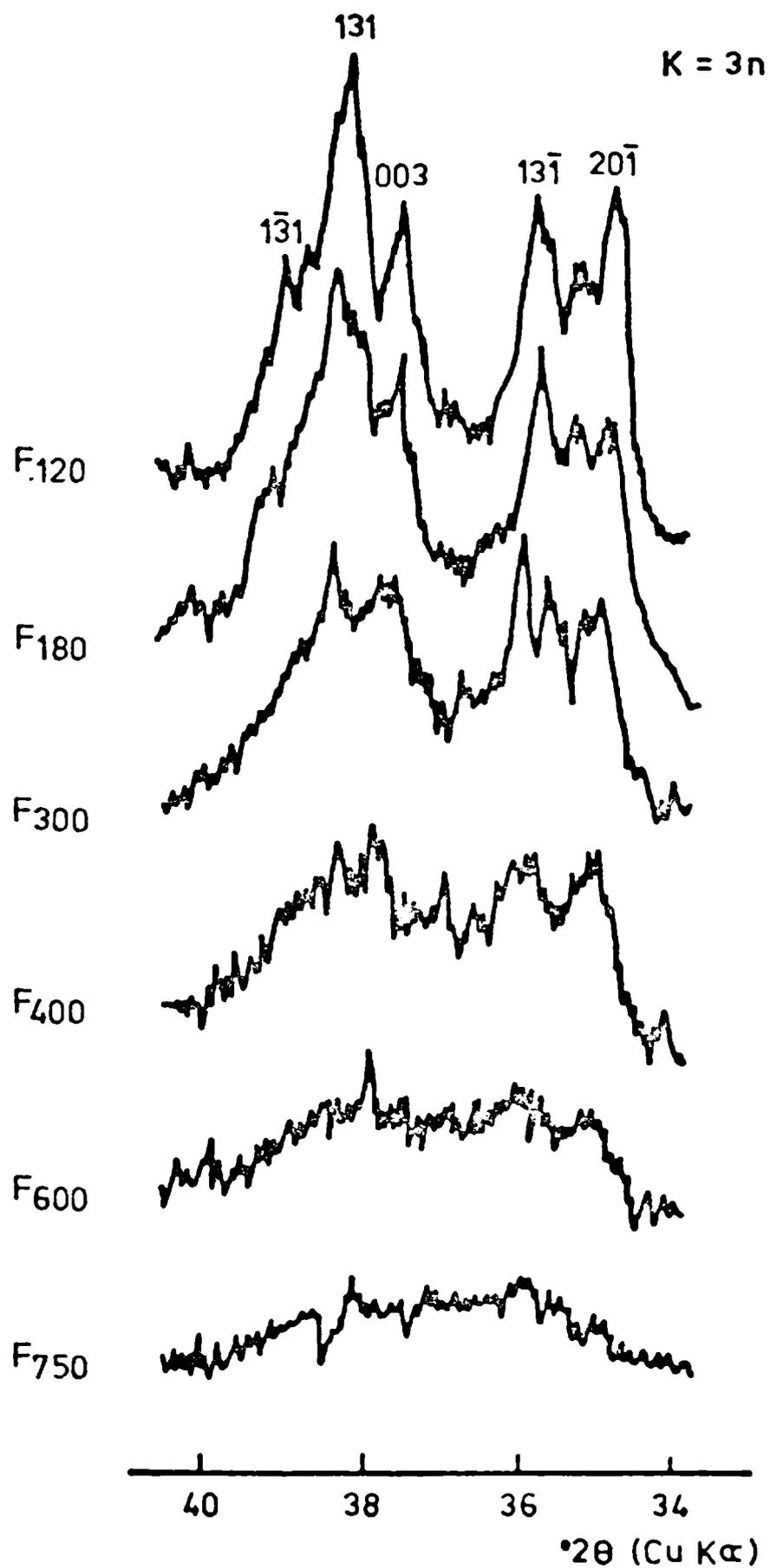


FIGURA 22: Evolución de los difractogramas de RX para los espaciados (hkl) con $k = 3n$.

te un cambio brusco en la modulación de dichos picos, sino más bien una disminución gradual de sus intensidades a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

6.2.1.1. Índice de Hinckley

Se midió este índice de cristalinidad de acuerdo a la definición presentada en el punto 2.5., sobre tres muestras (F_0 , F_{30} y F_{60}) ya que en las de mayores tiempos de tratamiento su determinación resulta muy imprecisa.

Los valores hallados son los siguientes:

| MUESTRA | Índice de Hinckley |
|----------|--------------------|
| F_0 | 1,40 |
| F_{30} | 0,65 |
| F_{60} | 0,40 |

Vemos que este índice de cristalinidad disminuye bruscamente en los primeros tiempos de tratamiento. La muestra original puede considerarse como una caolinita bien cristalizada. Las caolinitas naturales poseen índices que van del valor 2,0 para las muy bien cristalizadas a aproximadamente 0,3 para las desordenadas, como son las "BALL CLAY" (36).

La determinación de este índice no es muy precisa y sólo es indicativa del grado de cristalización (desorden) en el mineral. LIETARD (51) encontró valores muy disímiles para muestras similares cuyos difractogramas fueron obtenidos en equipos distintos.

Se analizó en iguales condiciones que las muestras propias, una caolinita

caracterizada como del tipo "BALL CLAY" (desordenada), obteniéndose un índice de Hinckley de 0,36.

Lo observado, permite concluir que los difractogramas obtenidos revelan una gran similitud entre las caolinitas naturales desordenadas y las obtenidas artificialmente por tratamiento mecánico.

6.2.1.2. Tamaño de cristales

El tamaño de los cristalitos se puede calcular a partir de los diagramas de DRX mediante la fórmula de SCHERRER (84).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde

D = diámetro de cristal en Å.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

θ = ángulo de incidencia ($^{\circ}$).

B = ancho de pico de los cristales a determinar, medido a la mitad de su altura (radianes).

b = ancho de pico a mitad de su altura, de un cristal utilizado como referencia (cuarzo; su tamaño se considera infinito a los efectos del cálculo).

En la FIGURA 23 se observa el ensanchamiento del pico que corresponde al plano (006) de la caolinita, en que obedece a una disminución en el tamaño de los cristalitos. Para la determinación de D, se utiliza el plano (001) de la caolinita y el plano (002) del cuarzo. El cuarzo empleado como referencia debe tener un tamaño de cristal lo suficientemente grande ($D > 0,2 \mu\text{m}$).

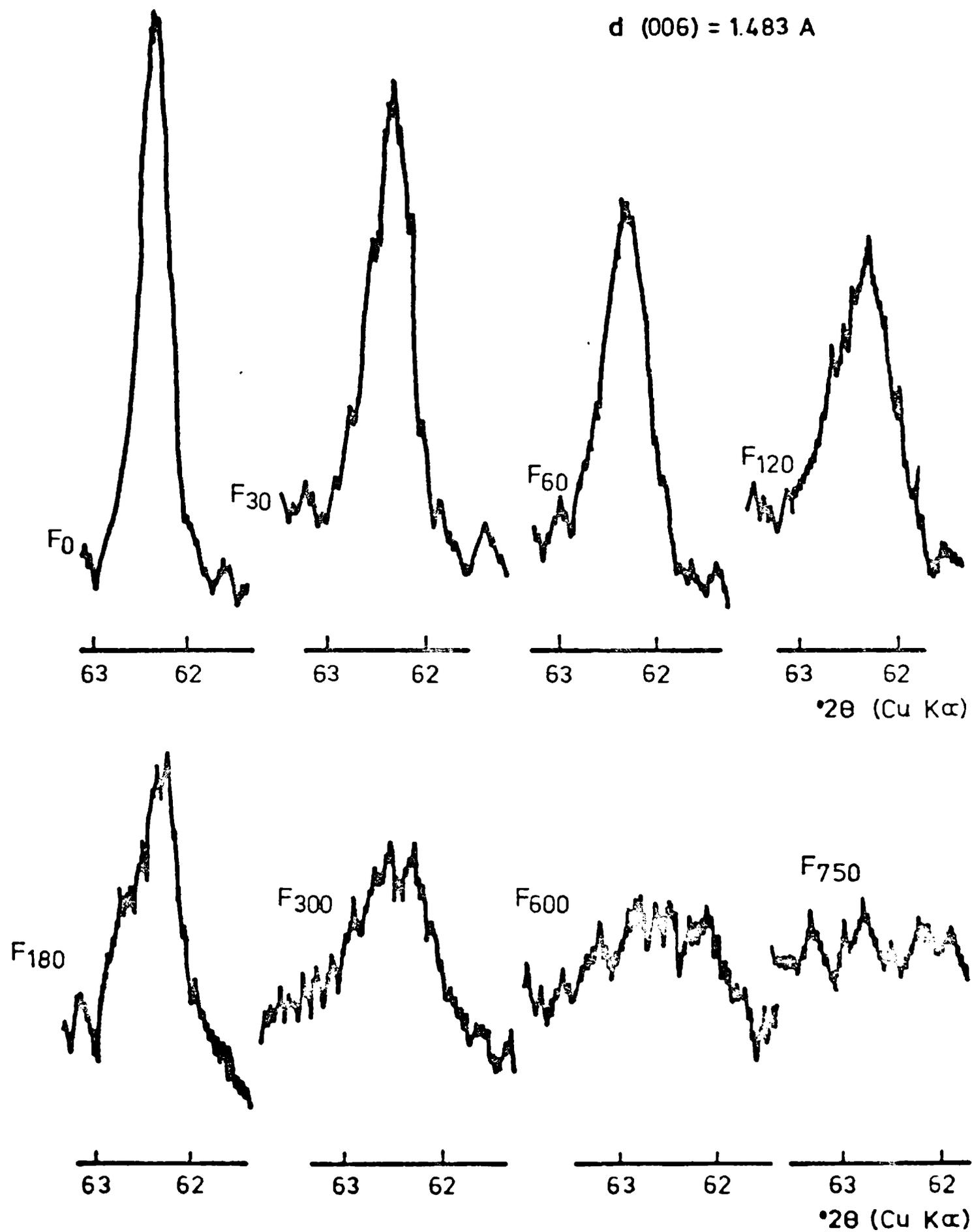


FIGURA 23: Evolución de las intensidades de difracción correspondientes al plano (006).

Los picos (001) fueron barridos a $1/8^\circ 2\theta/\text{min}$ y a un número de cuentas (cps) apropiado.

Mediante el valor del tamaño de cristal (D), podemos calcular el número de apilamientos ordenados; en este caso según el eje c (Mc), es decir perpendicularmente a las capas del reticulado cristalino. En la TABLA 7 se dan los resultados obtenidos. El tratamiento mecánico produce una disminución del tamaño del cristal.

| MUESTRA | B(caolinita) ancho 1/2 pico (001) ($^\circ$) | b(cuarzo) ancho 1/2 pico (002) ($^\circ$) | D tamaño de cristal (A) | Mc N° de apilamientos ordenados según el eje C |
|------------------|---|--|----------------------------------|---|
| F ₀ | 0,234 | 0,144 | 432 | 60 |
| F ₃₀ | 0,244 | | 406 | 57 |
| F ₆₀ | 0,253 | 0,147 | 384 | 54 |
| F ₁₂₀ | 0,290 | | 317 | 44 |
| F ₁₈₀ | 0,334 | 0,141 | 266 | 37 |
| F ₃₀₀ | 0,369 | | 241 | 34 |
| F ₄₀₀ | 0,483 | 0,141 | 171 | 24 |
| F ₆₀₀ | - | | - | - |
| F ₇₅₀ | - | | - | - |

TABLA 7: Tamaño de cristales (fórmula de SCHERRER)

Se determinó además, la variación del espaciado correspondiente al plano (001) (TABLA 8).

En la FIGURA 24, se han graficado la variación del número de apilamientos ordenados (M_c) y el espaciado del plano (001), d_{001} , en función del tiempo de tratamiento. Ambos parámetros muestran un comportamiento similar a medida que aumenta el tiempo de molienda.

| MUESTRA | 2θ (°) | $d(001)$ (Å) |
|------------------|------------------|-----------------|
| F ₀ | 12,381 | 7,149 |
| F ₃₀ | 12,369 | 7,156 |
| F ₆₀ | 12,363 | 7,159 |
| F ₁₂₀ | 12,356 | 7,163 |
| F ₁₈₀ | 12,325 | 7,181 |
| F ₃₀₀ | 12,321 | 7,183 |
| F ₄₀₀ | 12,287 | 7,203 |
| F ₆₀₀ | - | - |
| F ₇₅₀ | - | - |

TABLA 8: Efecto del tratamiento mecánico sobre el espaciado del plano (001).

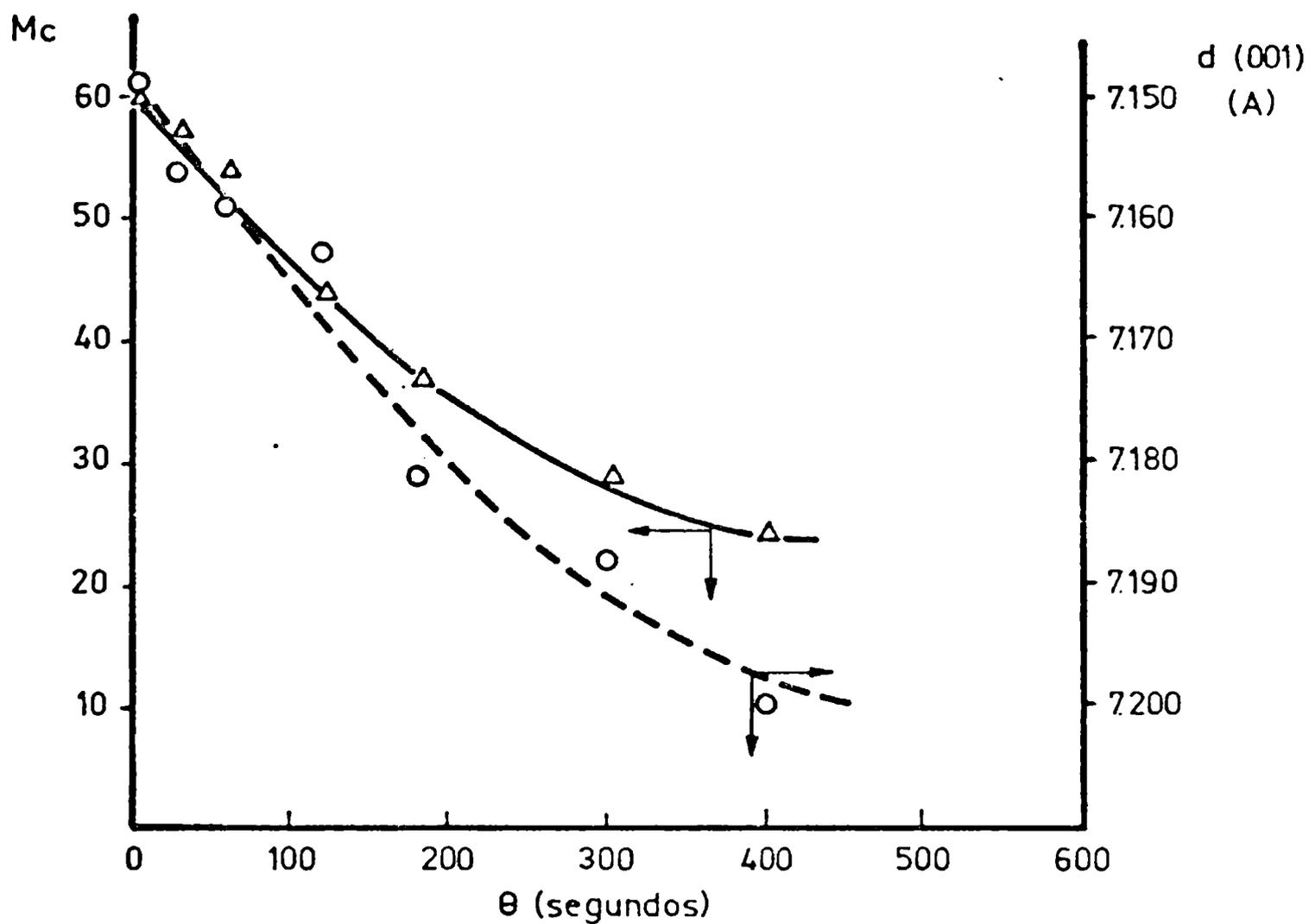


FIGURA 24: Variación del número de apilamientos ordenados según el eje c (M_c) y el espaciado del plano (001) (d_{001}), con el tiempo de tratamiento mecánico (θ).

Es de notar, que ROBERTSON y col. (85) obtuvieron un valor de $d_{(001)} = 7,18\text{A}$, para una caolinita desordenada de origen natural.

Por otra parte BARRIOS y col. (50) generaron defectos artificialmente mezclando caolinita bien cristalizada con hidracina, y observaron un descenso del número de apilamientos ordenados de 75 a 40.

6.2.2. Espectrometría de Infrarrojo

En la FIGURA 25 se han superpuesto los espectros de IR de la zona de los estiramientos -OH. Podemos observar la disminución de las absorciones de las bandas A(3720 cm^{-1}) y D(3640 cm^{-1}) resultando ser notable a partir de tiempos de tratamiento de 120 s.

Se calculó la absorbancia para estas dos bandas, por el método de la línea de base (40) (ver Apéndice II). Los valores obtenidos para la relación $\text{Abs } 3640/\text{Abs } 3720$ fueron los siguientes:

| | F ₀ | F ₃₀ | F ₆₀ | F ₁₂₀ | F ₁₈₀ | F ₃₀₀ | F ₄₀₀ | F ₆₀₀ | F ₇₅₀ |
|---|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\frac{\text{Abs } 3640}{\text{Abs } 3720}$ | 0,30 | 0,77 | 0,80 | 0,77 | 0,82 | 0,90 | 1,05 | 1,50 | - |

Los valores logrados muestran que ésta se mantiene prácticamente constante durante los primeros períodos de tratamiento y luego hay un aumento notable de la misma. El aumento de la relación de absorbancias se debe a una velocidad de disminución más acentuada de la vibración de los -OH basales perpendiculares a los planos de la caolinita (3720 cm^{-1})(A), con relación a la de los oxhidrilos internos de la red (3640 cm^{-1})(D). Esto se explica teniendo en cuenta que la pérdida de regularidad de la estructura ocurre principalmente en el sentido del eje c.

La creación de desorden estructural provoca la disminución de las fuerzas

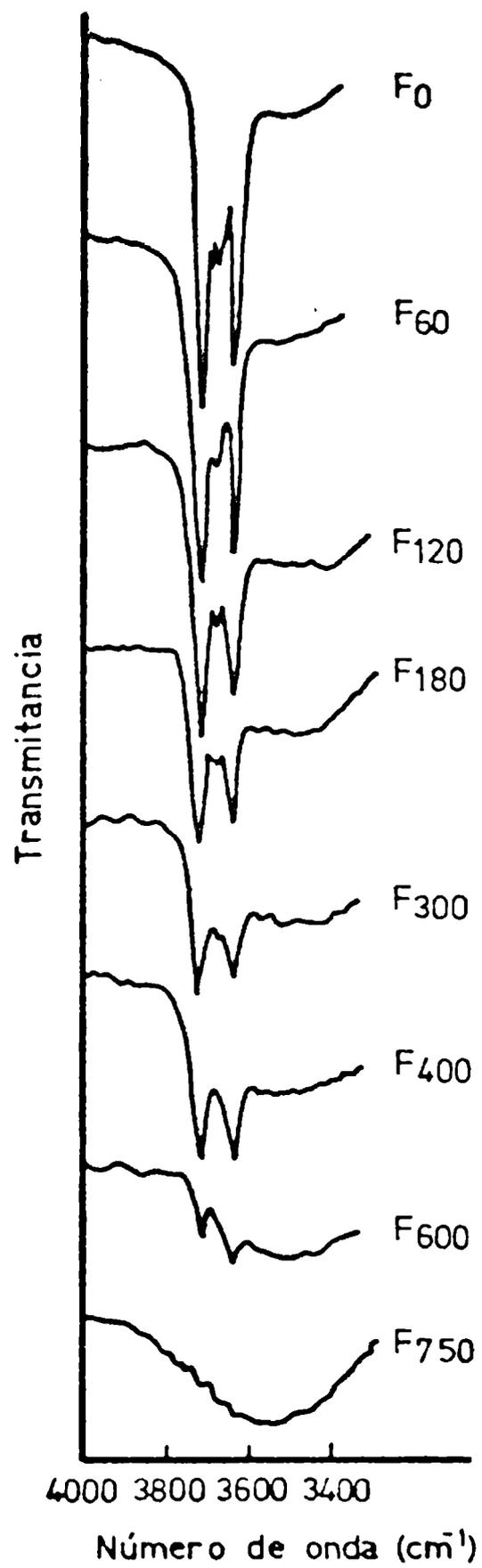


FIGURA 25: Bandas de absorción IR de los estiramientos -OH de las muestras F₀ a F₇₅₀.

de cohesión entre capas adyacentes. Esto se ve reflejado en las bajas absorciones a partir de 120 seg. de tratamiento para el estiramiento -OH(A) de 3720 cm^{-1} , del cual son responsables los puentes de H_2 interlaminares. La variación de la relación Abs 3640/Abs 3720 ocurre a semejanza de las caolinitas desordenadas naturales.

Se observó un crecimiento de la banda de -OH debida al H_2O que no es de red. Este agua aparece como una banda ancha centrada en 3500 cm^{-1} que crece continuamente, a tal punto que en la muestra F_{600} las bandas A y D aparecen a partir de esta banda. Esta absorción es debida al H_2O adsorbida, por la elevada superficie de las muestras tratadas. Sin embargo, según MILLER y OULTON (49) esta banda ancha que aparece entre 3600 y 3400 cm^{-1} puede ser debida en parte a -OH de muy distinta naturaleza. De acuerdo con estos autores podría existir una migración de protones (prototropía) que al interaccionar con otros oxhidrilos generan moléculas de agua que pueden perderse a temperaturas menores.

La FIGURA 26 muestra los espectros de la zona comprendida entre 200 y 1200 cm^{-1} . La observación inmediata indica la pérdida de degeneración en las bandas a medida que progresa el tiempo de tratamiento.

En la zona de deformaciones -OH, podemos verificar la rápida pérdida de definición del hombro debido a los -OH superficiales (basales) (940 cm^{-1}) mientras que la absorción a 915 cm^{-1} (I) debida a los -OH internos se va empequeñeciendo y ensanchando progresivamente, hasta casi desaparecer para la muestra F_{750} . Esto es concordante con lo que ocurre en la zona de los estiramientos O-H.

En la zona de los estiramientos Si-O podemos observar la desaparición acelerada de la vibración perpendicular a las capas del mineral (1105 cm^{-1} : E).

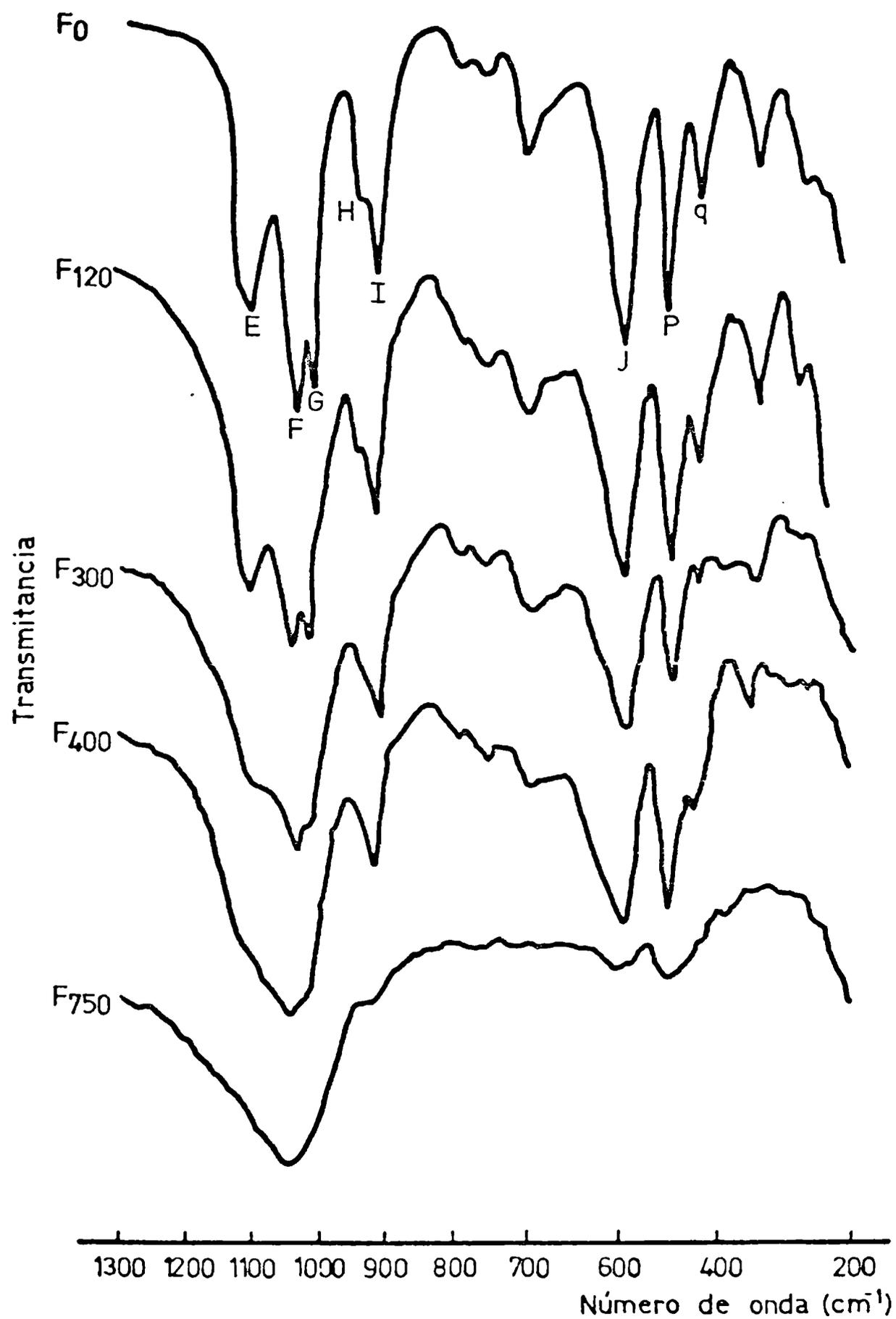


FIGURA 26: Espectros IR en el rango 1300 a 300 cm^{-1} para las muestras F₀, F₁₂₀, F₃₀₀, F₄₀₀ y F₇₅₀.

Esta banda es la más afectada por el tratamiento mecánico. Es además muy sensible a la molienda como lo han reconocido muchos autores, pues proviene de la vibración de oxígenos comunes a tetraedros y octaedros.

Al igual que para las vibraciones de -OH, la vibración de Si-O, perpendicular a las capas del mineral (E) es decir según el plano (001), indica que el deterioro estructural ocurre principalmente en la dirección de este eje (c) como se confirma por DRX.

La banda G persiste luego de tiempos prolongados de tratamiento, aun cuando los rayos X y el análisis térmico indican que la caolinita se ha transformado en un material no cristalino. La banda G puede por lo tanto indicar la cantidad de sílice total.

Se observa una apreciable disminución en la intensidad de la oscilación Si-O-Al(J) lo cual significa que el enlace entre las capas octaédrica y tetraédrica se deteriora rápidamente.

Las bandas de deformación Si-O de 435 y 475 cm^{-1} (P y Q) disminuyen lentamente con el tiempo de tratamiento. La banda P no desaparece aún a los tiempos de tratamiento más prolongados.

Los resultados observados fueron explicados en parte por MILLER y OULTON (49) considerando que existe un fenómeno de "prototropía", es decir, existe una migración de protones de sus posiciones originales en el cristal. Algunos de estos protones pueden alcanzar los campos de aquellos oxígenos que son comunes a las capas de tetraedros y octaedros perturbando sus vibraciones. Esto significa que los cambios que se suceden en el espectro son esencialmente debidos a esa migración de protones y no necesariamente a la destrucción del cristal.

En la FIGURA 27 se han superpuesto los estiramientos -OH de dos de los ma-

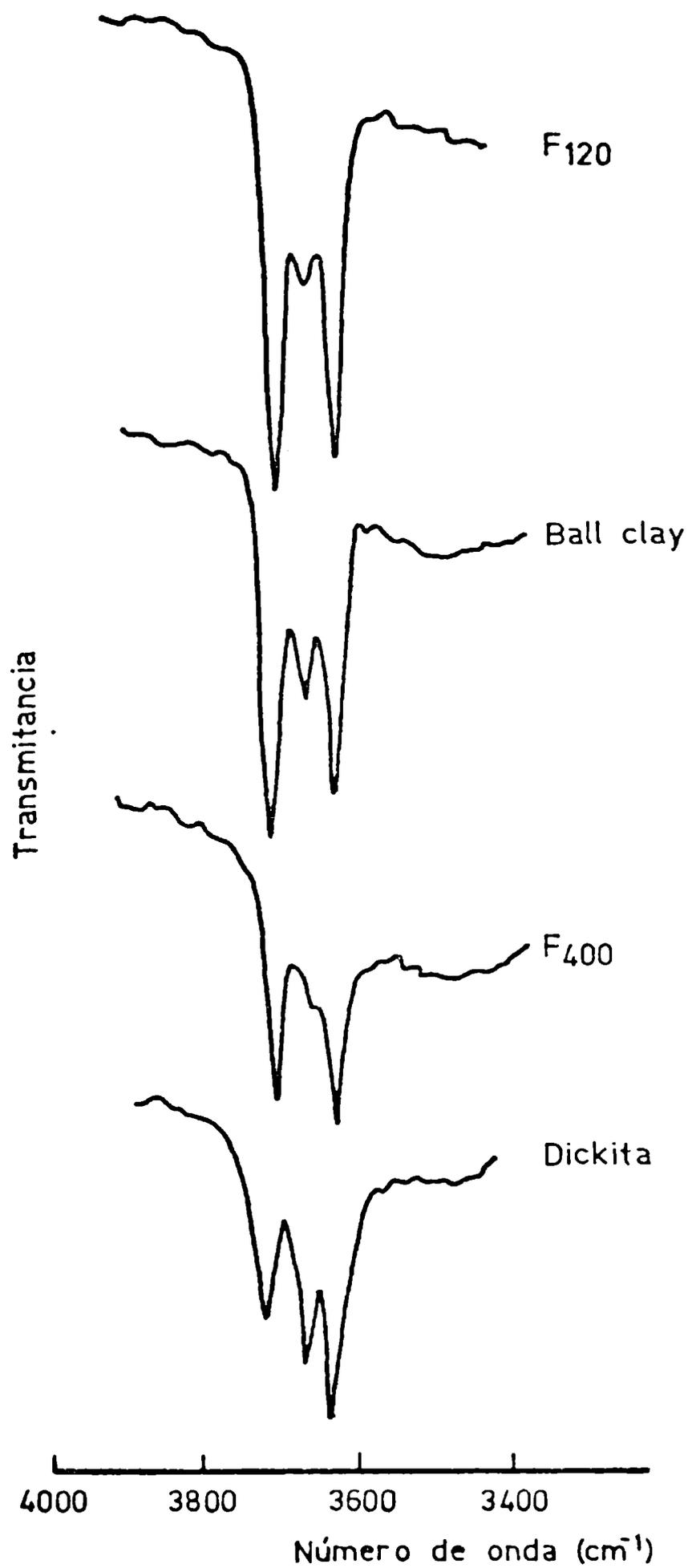


FIGURA 27: Comparación de los espectros IR de la zona de los estiramientos -OH para F₁₂₀, ball clay (desordenada), F₄₀₀ y dickita.

teriales tratados (F_{120} y F_{400}) y dos minerales naturales; una caolinita desordenada natural (Ball Clay) y una dickita. A partir de dichos espectros podemos concluir lo siguiente: En los primeros tiempos de tratamiento, existe una tendencia de los materiales tratados a generar espectros similares a una caolinita desordenada natural (Ball Clay). Se puede observar la similitud de los espectros de F_{120} y la Ball Clay; este hecho se confirma pues para F_{120} ha prácticamente desaparecido la absorción (muy débil) a 3700 cm^{-1} (B), mientras que la banda C (3680 cm^{-1}) ha sufrido un lógico aumento de intensidad; este fenómeno fue utilizado por LIETARD (51) para evaluar el grado de desorden en caolinitas naturales.

La muestra F_{400} posee una relación Abs 3640/Abs 3720 mayor a F_0 y se asemeja por este hecho al espectro de la dickita donde existe una inversión de las intensidades relativas de las bandas A y D con respecto a la caolinita (F_0). Esta inversión surge de la distinta secuencia de apilamiento de las capas sucesivas con respecto a las vacancias de Aluminio (BCBC....).

De lo expuesto y teniendo presente los resultados obtenidos por DRX, podemos concluir que el deterioro cristalino (amorfización) está acompañado además de un cambio en la estructura de la celda unidad que podemos considerar como pseudomonoclínica para las muestras tratadas. Esta estructura resulta del desplazamiento de las capas entre sí, de tal manera que una secuencia al azar del tipo BCCBCBC..... generada por el tratamiento mecánico, haría perder la estructura triclínica de F_0 . Esta pseudomonoclinicidad que es intermedia entre la estructura triclínica (caolinitas ordenadas) y monoclínica (dickita), fue definida por ROBERTSON (85) como la estructura propia de las caolinitas desordenadas naturales.

6.2.3. Actividad química

El objeto de estas experiencias fue observar la evolución de la reactividad del material en función del tiempo de tratamiento mecánico.

Se realizaron extracciones sobre todas las muestras tratadas, para dos concentraciones de ácido sulfúrico (0,4 y 0,8N). Las corridas se efectuaron a una temperatura de 150 °C y un tiempo fijo de reacción de 60 minutos.

La FIGURA 28 muestra el aumento de la extracción de aluminio en función del tiempo de tratamiento.

Se observa un aumento en la cantidad de aluminio extraído a medida que progresa el tiempo de tratamiento (θ). Los porcentajes extraídos siguen la misma ley para ambas concentraciones de ácido. Para F₇₅₀ se alcanza prácticamente disolución total (100 % de extracción) para ambas concentraciones.

Con el solo fin de comparar reactividades, se procedió a calcinar caolinita original (F₀) a 700 °C, durante 1 hora, y se la sometió a un tratamiento ácido similar. Los valores de extracción obtenidos fueron de: 96%(0,4N) y 100% (0,8N).

6.2.4. Microscopía electrónica (SEM, TEM)

En la FIGURA 29a pueden observarse las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Resulta claro el efecto del tratamiento en cuanto a la aparición de irregularidades en las partículas, principalmente el deterioro inicial en los bordes de las mismas. Estas van perdiendo su forma hexagonal original y a 300 s de tratamiento el sistema consiste en partículas con bordes redondeados y de superficies rugosas. En la FIGURA 29b puede observarse el mismo efecto en microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

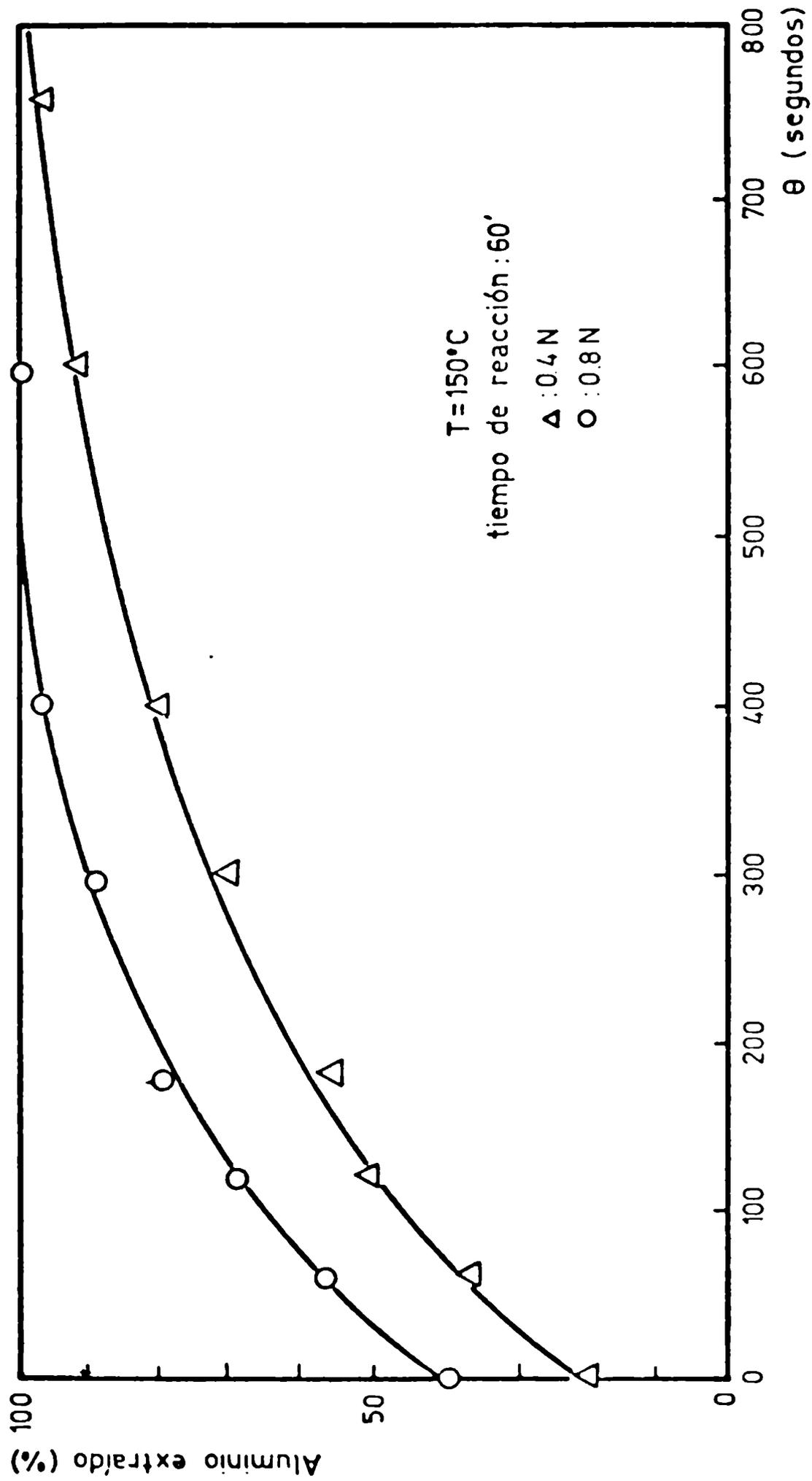


FIGURA 28: Variación de la conversión en función del tiempo de tratamiento, en iguales condiciones de disolución.

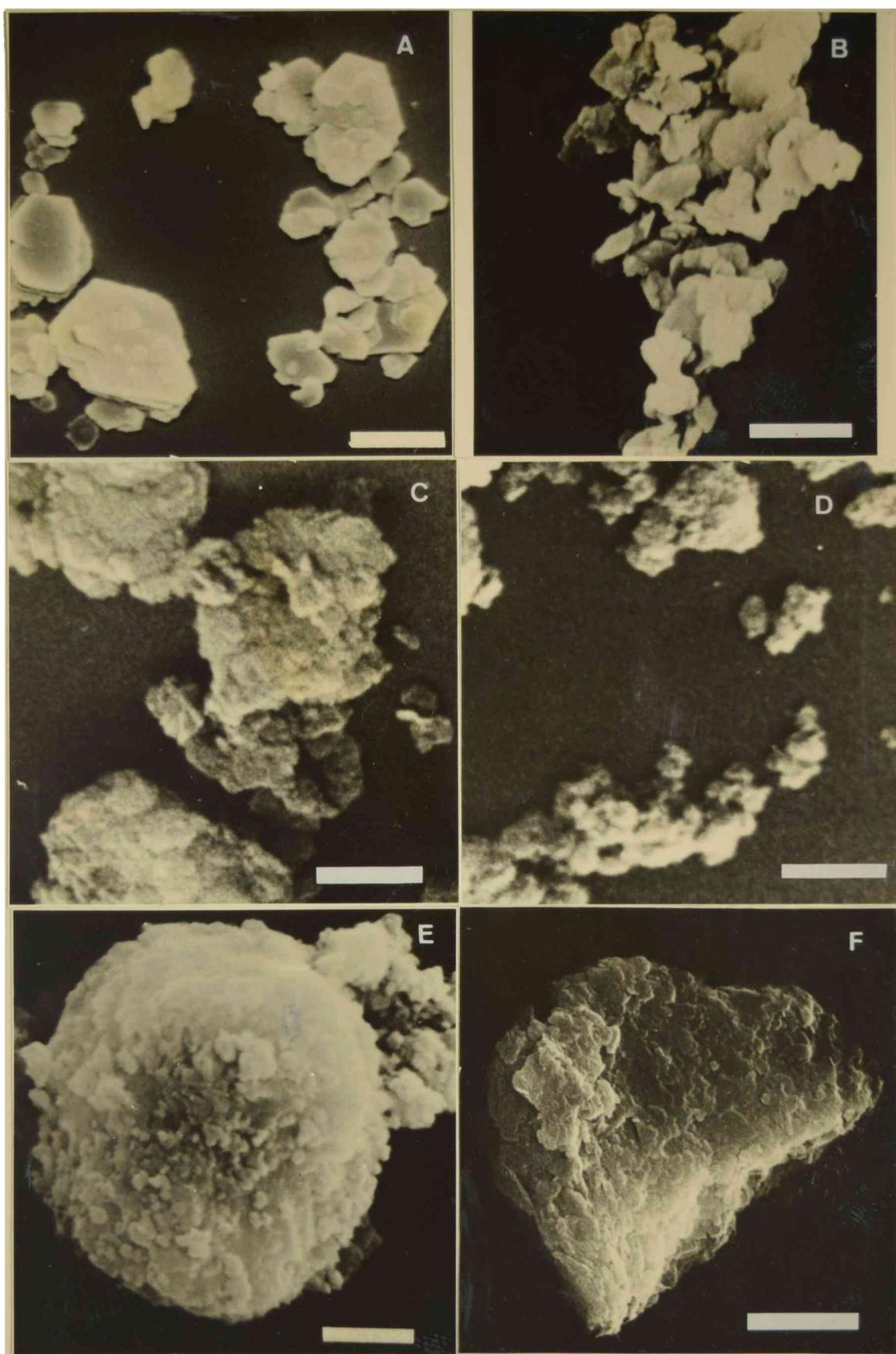


FIGURA 29a: Microscopía electrónica (SEM)

A : F_0 ; B : F_{60} ; C : F_{120} ; D : F_{300} ; E : F_{600} y

F : ball clay (la escala equivale a $1\mu\text{m}$).



FIGURA 29 b: Microscopía electrónica (TEM)

A : F_0 ; B : F_{60} ; C : F_{300} ;
(la escala equivale a 1 μm).

6.2.5. Conclusiones

Tanto las técnicas de DRX como espectrometría de IR muestran que el tratamiento mecánico conduce a la pérdida de cristalinidad del mineral. Es decir se observa la llamada "amorfización" de la estructura del sólido.

El molino realiza el tratamiento mecánico a través de fuerzas de impacto y fricción. Son estas fuerzas las que provocan el desorden estructural ya que conducen a la deformación y/o ruptura de la red cristalina. Este hecho se manifiesta por la disminución de las intensidades de los picos de DRX y la pérdida de degeneración en las bandas de IR.

Sin embargo, debemos tener en cuenta las características del material que estamos tratando, para poder realizar un análisis mas profundo de este fenómeno. La caolinita es un mineral de estructura en capas. Estas capas están constituidas por tetraedros de sílice y octaedros de alúmina y se encuentran unidas entre sí mediante enlaces del tipo puente de hidrógeno. Por lo tanto, podemos afirmar que no existe isotropía en cuanto a la asimilación de una fuerza ya sea de impacto o fricción, ya que existen direcciones según los ejes cristalográficos, donde dichos efectos pueden tener distinta intensidad.

El desplazamiento entre capas es el más factible ya que sólo deben vencerse las uniones del tipo electrostático que existe entre los -OH basales y los O de los tetraedros de la capa inmediata superior. Estos enlaces son realmente mas débiles que las uniones Si-O o Al-O.

Este fenómeno es reflejado por los RX a través del aumento del espaciado del plano 001(d_{001}). Este aumento es continuo a lo largo de todos los tiempos de tratamiento. Sin embargo los espectros de IR ponen de manifiesto este hecho a partir de la muestra F₃₀₀, que es cuando se incrementa la relación Abs 3640/Abs 3720. El descenso en el número de apilamientos ordenados (Mc)

con el tiempo de tratamiento indica que existe una disminución del número promedio de capas que forman un cristalito.

Dentro del desorden generalizado que va adquiriendo el material, debemos destacar los desplazamientos entre capas por el fenómeno más favorecido, es decir el desorden ocurre principalmente en el sentido del eje c.

Sin embargo dentro de la aleatoriedad de los desplazamientos de las capas entre sí, hemos encontrado que parte de ellos ocurren de tal manera que se asemejan al desorden que existe en las caolinitas naturales. Las técnicas de DRX e IR demuestran la similitud del desorden con el asignado por diversos autores a las caolinitas de baja cristalinidad. Este desorden se explica por la existencia de desplazamientos del eje b o por rotaciones de las capas entre sí y trae como consecuencia un cambio en la secuencia de vacancias octaédricas a lo largo del eje c. Este cambio en la secuencia de vacancias hace que la celda originalmente triclínica de la caolinita (F_0) tenga tendencia a ser monoclínica. Este fenómeno fue observado en caolinitas desordenadas naturales, cuya celda unidad es definida por BRINDLEY (85) como pseudomonoclínica, es decir intermedia entre triclínica (caolinita) y monoclínica (dickita).

6.3. DISOLUCION ACIDA Y CINETICA DE REACCION

6.3.1. Curvas de disolución

Para establecer la cinética de disolución se tomaron tres materiales: la caolinita original F_0 , y las tratadas durante 120 y 300 segundos (F_{120} y F_{300} , respectivamente). La F_{300} es la que posee la máxima superficie específica (BET), mientras que la F_{120} muestra un valor intermedio.

Las condiciones de disolución y el procedimiento de las corridas experimentales fueron descritos en el punto 5.3.2.

Las curvas conversión-tiempo de estos tres materiales a las tres temperaturas estudiadas pueden observarse en las FIGURAS 30 a 38.

Los materiales tratados mecánicamente, siguen siendo caolinita por su origen y características ya descritas, pero difieren en ciertas propiedades fisicoquímicas y texturales con el resultado de que han incrementado su reactividad frente al ácido sulfúrico, como puede observarse en las curvas de disolución obtenidas.

De las curvas de conversión-tiempo, podemos extraer las conversiones a un tiempo fijo (60 minutos) de reacción y comparar el aumento de actividad del sólido con el tiempo de tratamiento (TABLA 9).

Como puede observarse, los aumentos producidos en las conversiones son relevantes. Las curvas x vs. t para las muestras tratadas mecánicamente coinciden con la caolinita original F_0 a tiempos muy largos de reacción. Esto se deduce de la extrapolación de los datos de $\Delta x(x \text{ tratada} - x \text{ original})$ en función del tiempo (comparando curvas a iguales C y T).

Esto indica que las curvas cinéticas difieren a tiempos cortos de reacción, es decir la velocidad inicial de reacción es mayor para las muestras F_{120} y F_{300} por la activación sufrida. Esta última afirmación podría indicar que las

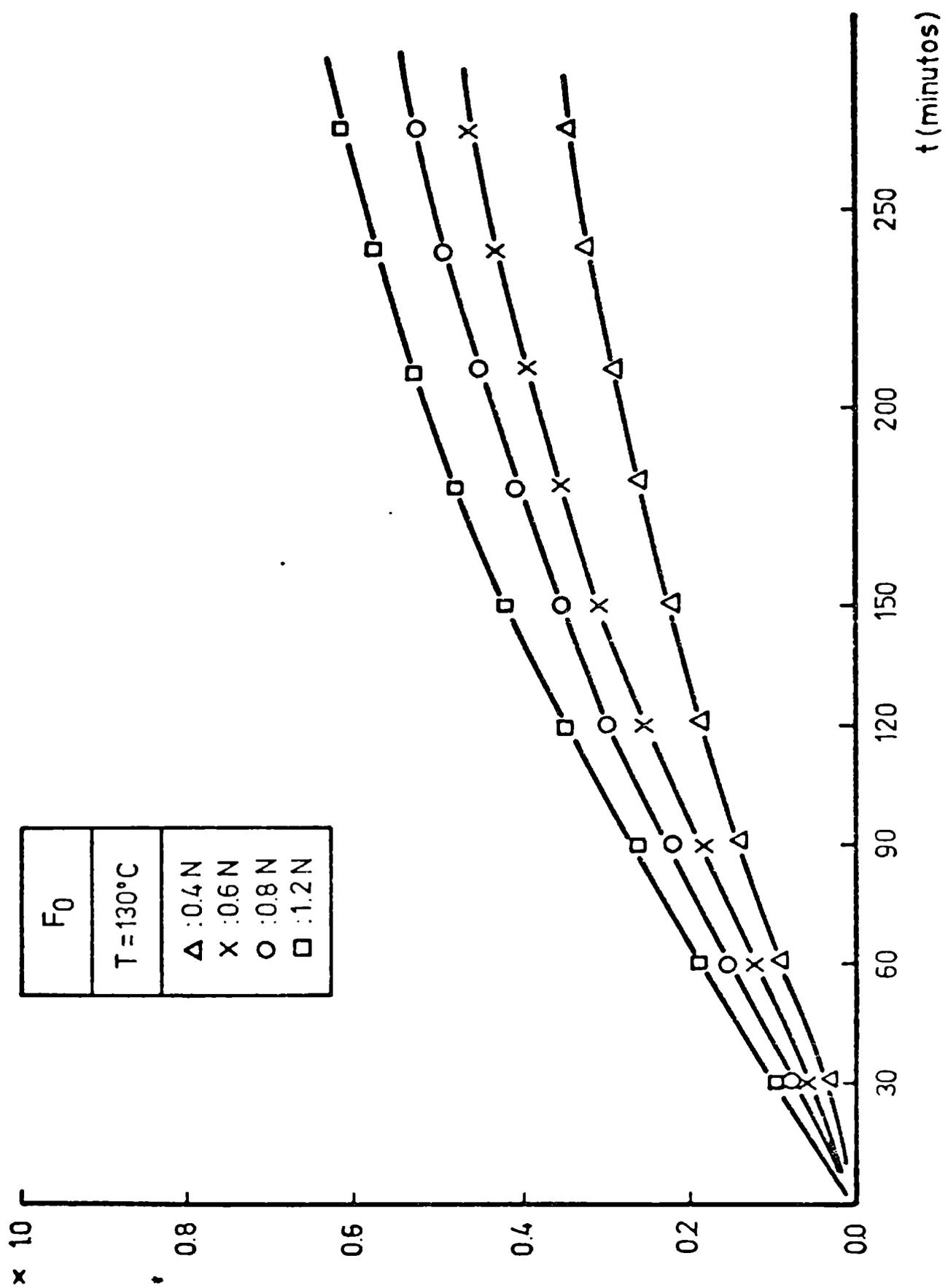


FIGURA 30

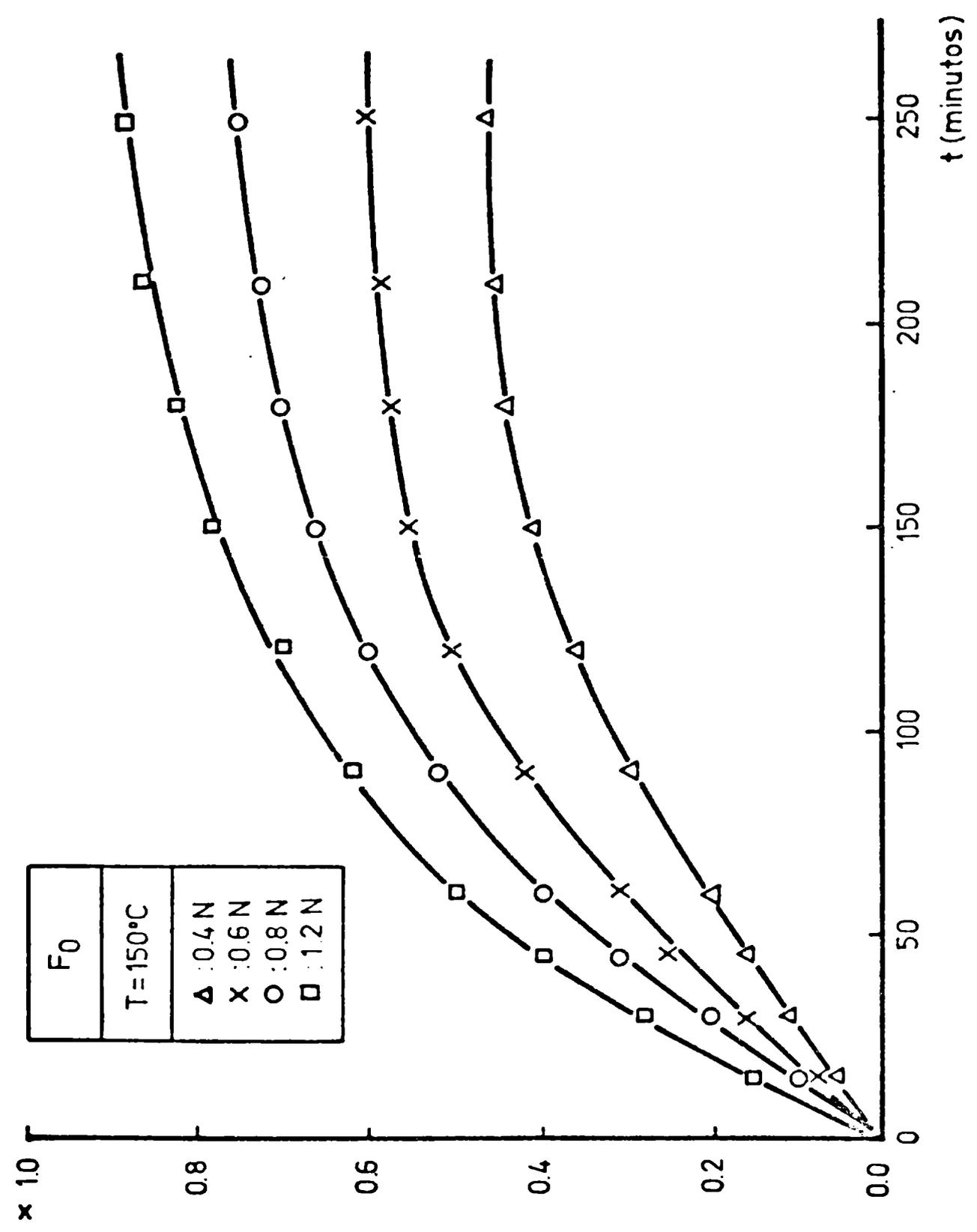


FIGURA 31

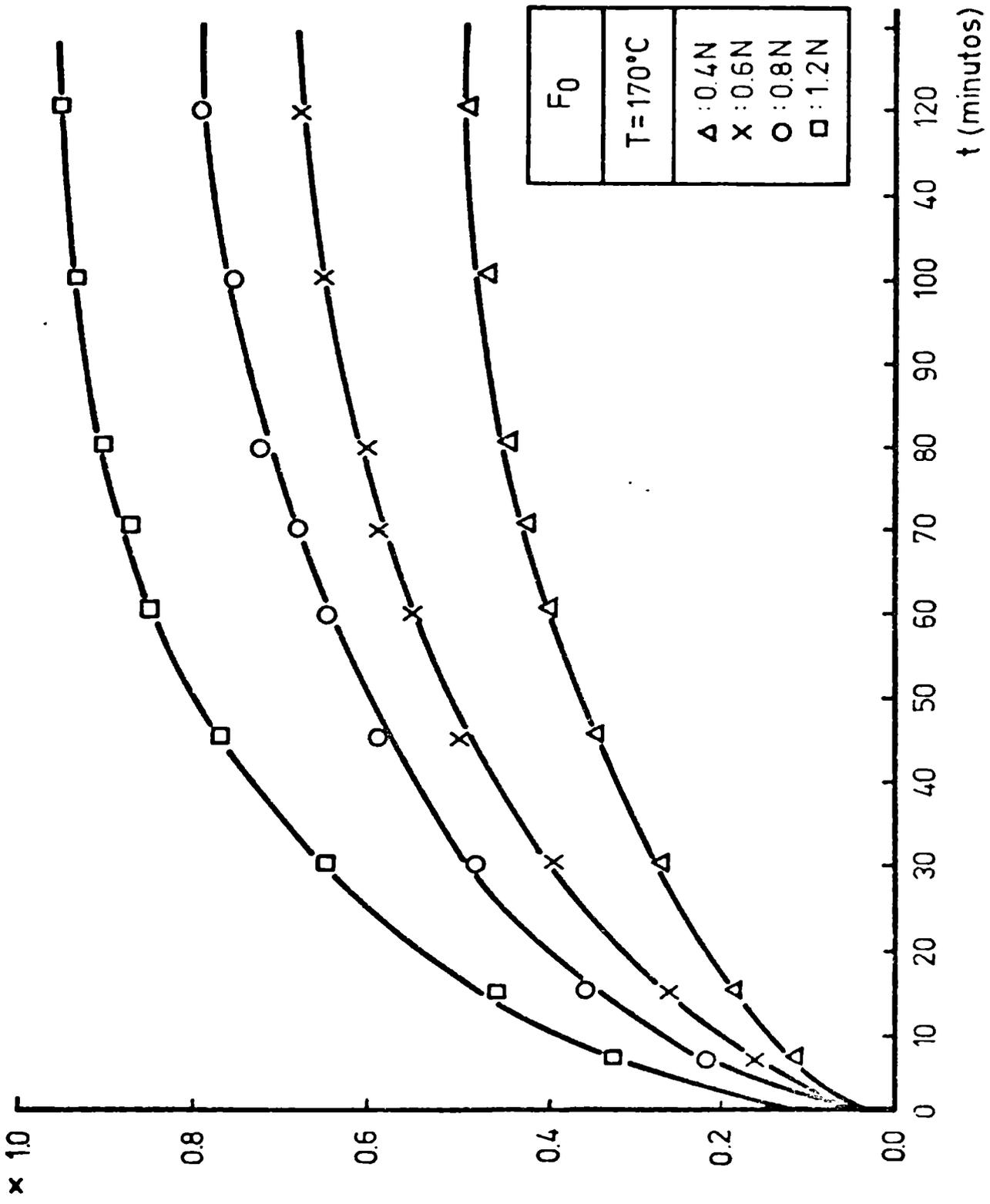


FIGURA 32

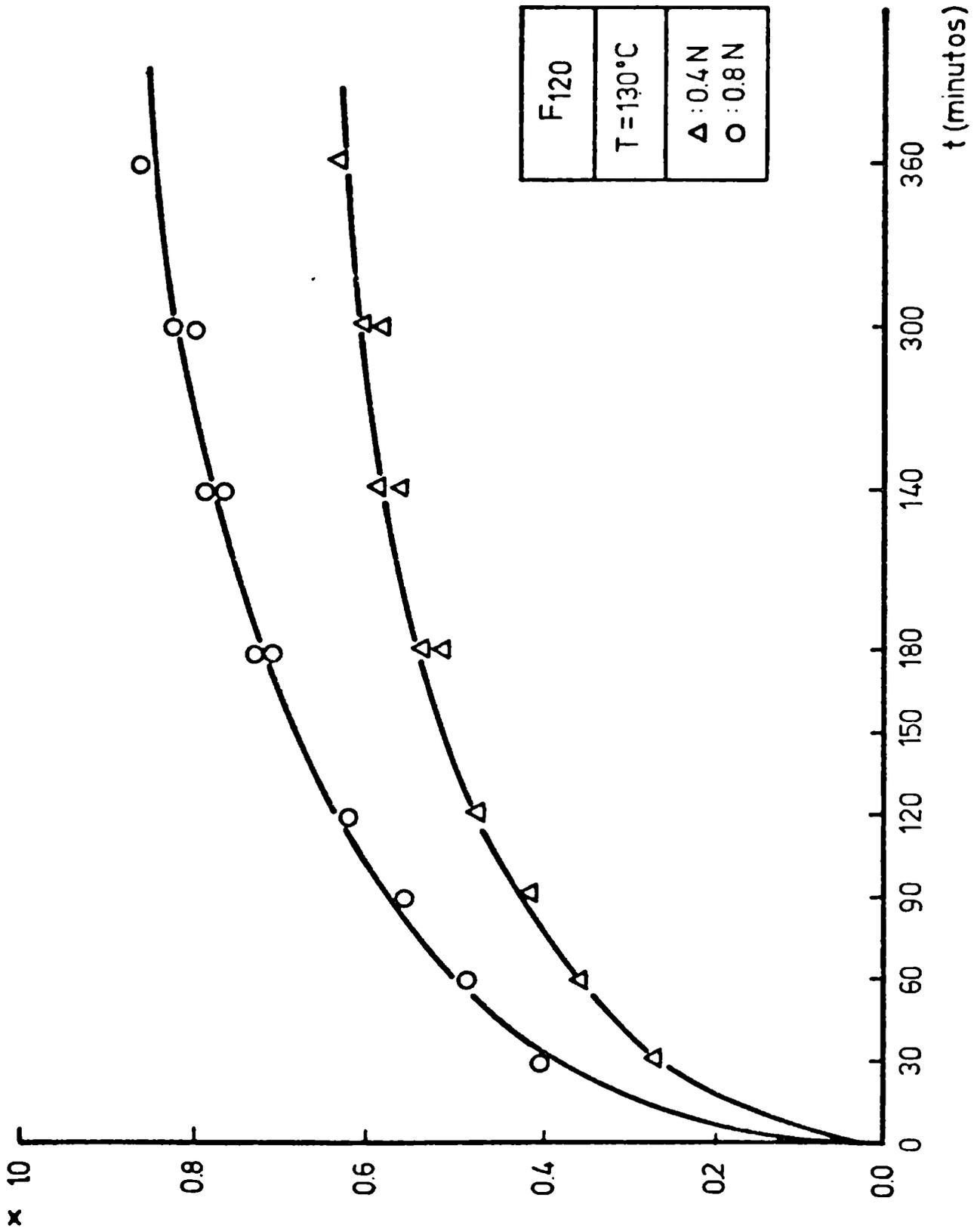


FIGURA 33

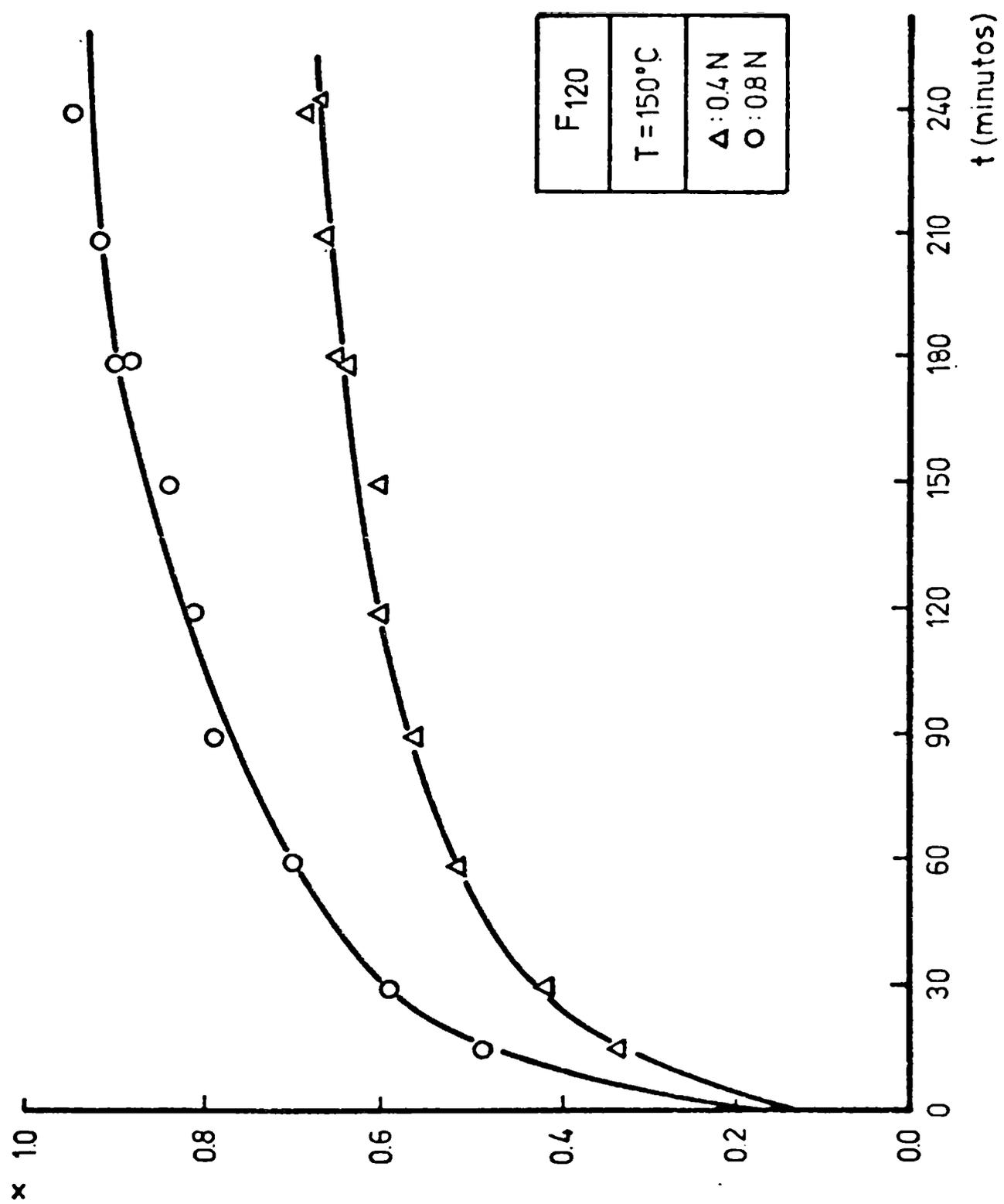


FIGURA 34

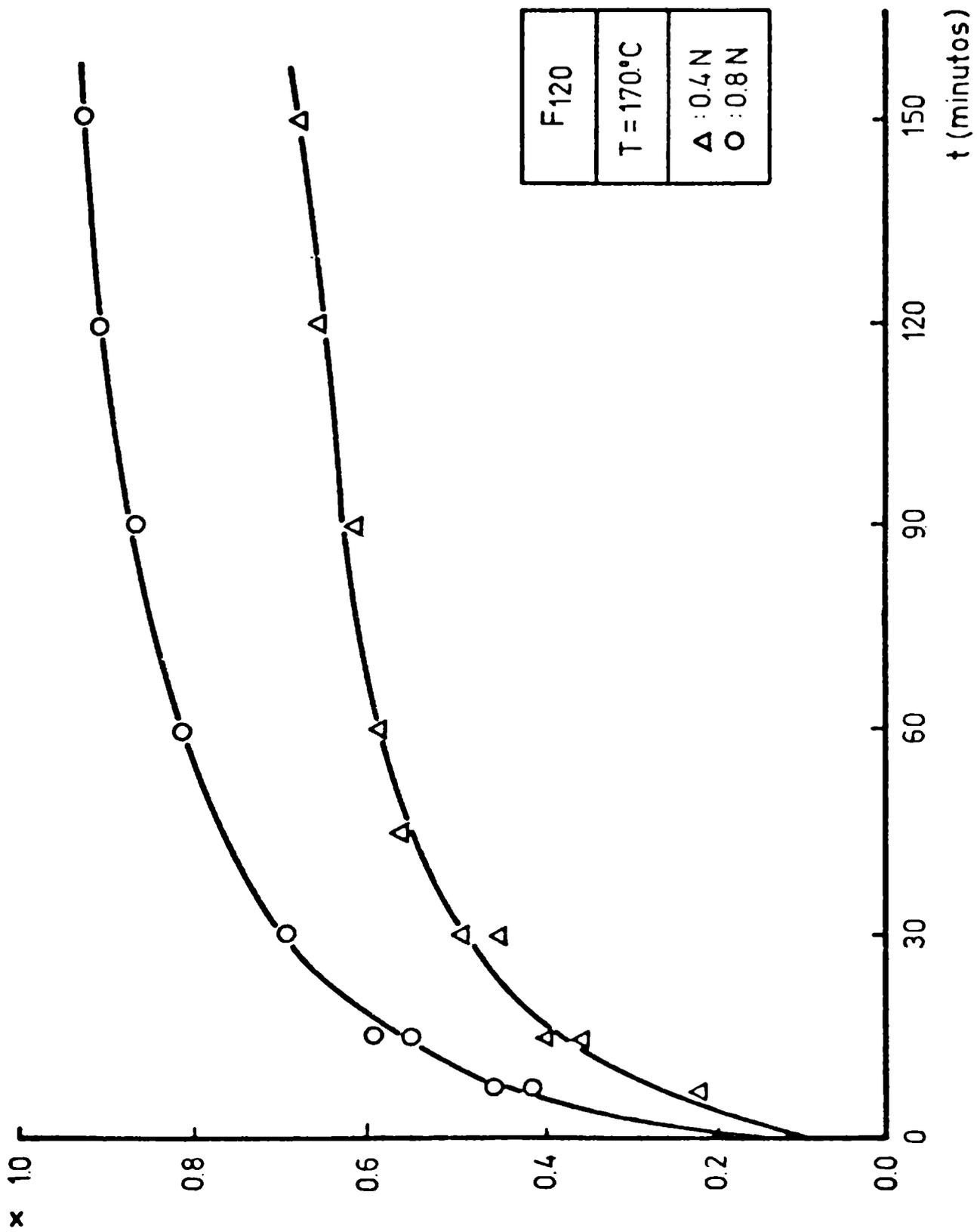


FIGURA 35

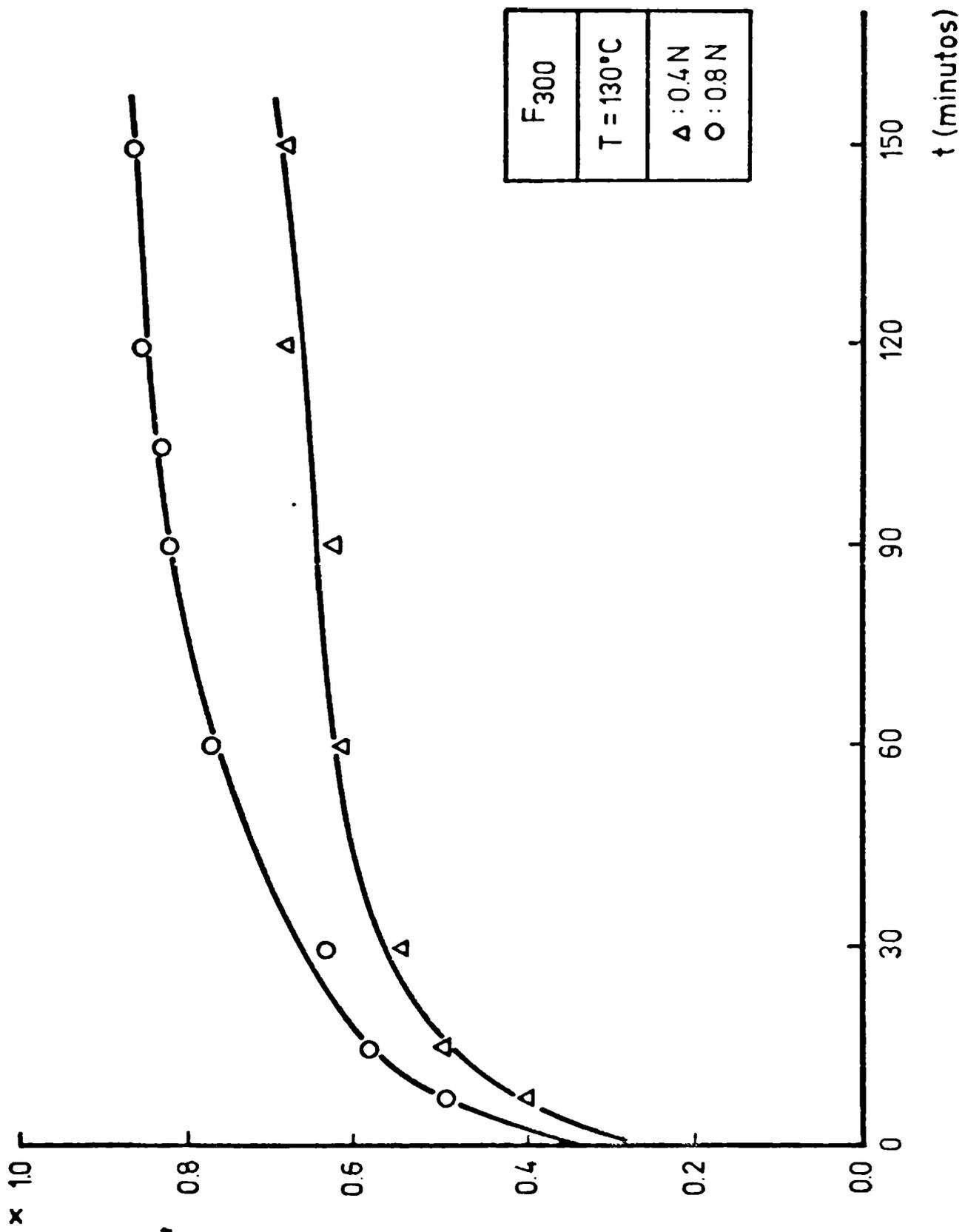


FIGURA 36

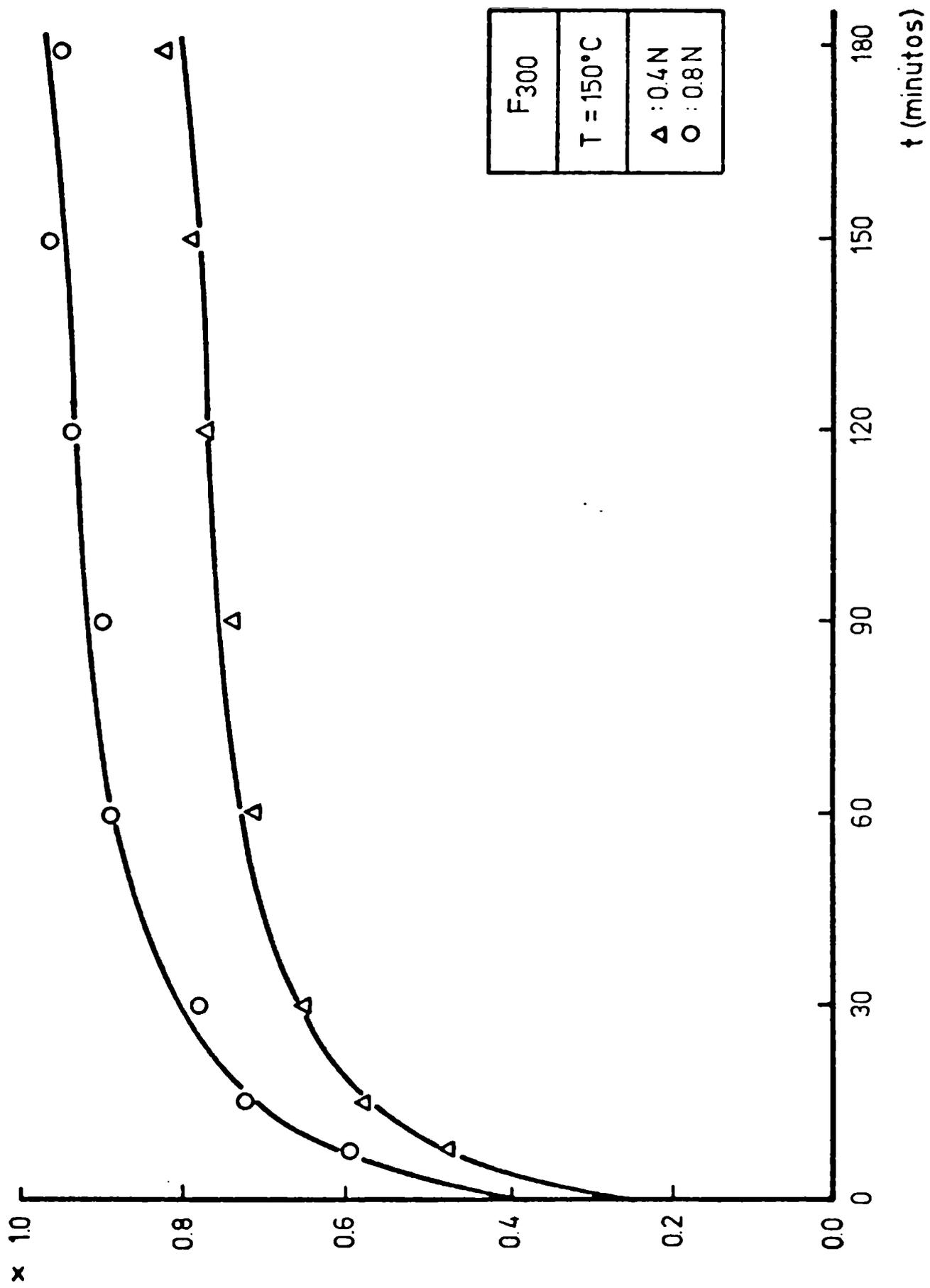


FIGURA 37

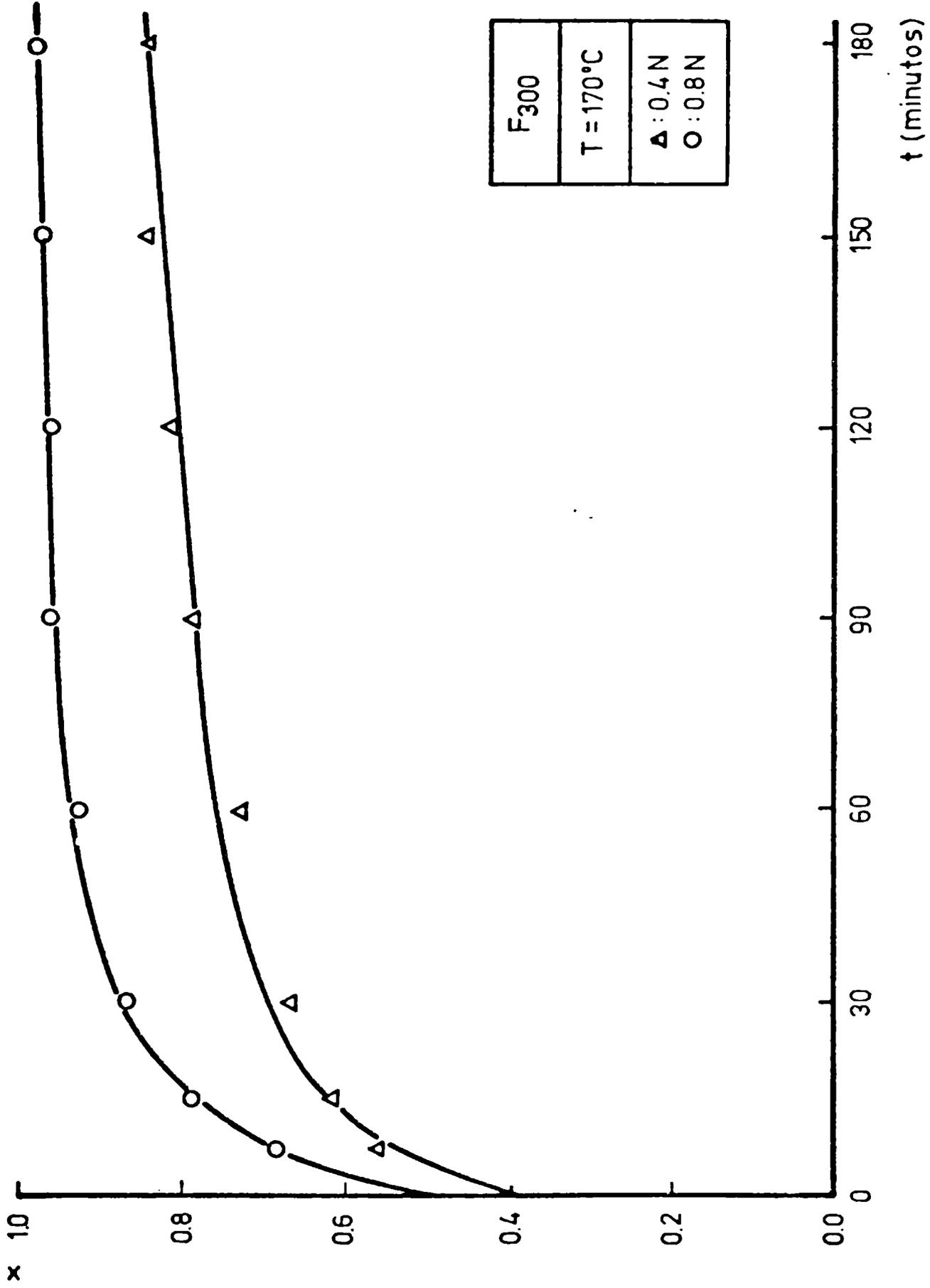


FIGURA 38

curvas de x vs. t de las caolinitas tratadas son el resultado de la suma de dos curvas, es decir de partículas totalmente "amorfizadas" que se consumen a tiempos cortos de reacción y de partículas intactas.

No se logró encontrar una ecuación que representara convenientemente las curvas de x vs. t , considerando a las caolinitas tratadas como mezclas de partículas totalmente "amorfizadas" y partículas intactas. Esto confirmaría el hecho que el tratamiento mecánico se extiende a todas las partículas.

El análisis cinético forzosamente debe involucrar a los tres materiales y en lo posible debe establecer las diferencias existentes entre ellos en base a los cambios estructurales y texturales que ha producido el tratamiento mecánico sobre ellos.

| MATERIAL | $X_{60}(0,8N)$ | | |
|-----------|----------------|-------|-------|
| | 130°C | 150°C | 170°C |
| F_0 | 0,16 | 0,40 | 0,65 |
| F_{120} | 0,50 | 0,70 | 0,82 |
| F_{300} | 0,77 | 0,89 | 0,94 |

TABLA 9: Conversiones obtenidas para los tres materiales en iguales condiciones de disolución.

6.3.2. Obtención de parámetros cinéticos

• Modelo de Nucleación y crecimiento

Este modelo se encuentra representado en su forma más general por la ecuación de HULBERT (69) de la forma:

$$\ln \frac{1}{1-x} = (kt)^m$$

La verificación de este modelo con las curvas de conversión-tiempo se realizó a través de la forma linealizada de esta ecuación:

$$\ln \cdot \ln \frac{1}{1-x} = m \cdot \ln k + m \cdot \ln t$$

que es la ecuación de una recta de la forma:

$$F(x) = a + by$$

donde $a = m \cdot \ln k$

$$b = m$$

La respuesta al modelo por parte de las curvas de conversión-tiempo se manifiesta por una buena linealización de los valores de $F(x) = \ln \cdot \ln \frac{1}{1-x}$ en función de $\ln t$.

A partir de las ordenadas al origen y las pendientes de las rectas se pueden obtener los parámetros m y k .

La constante k debe verificar la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

donde E es la energía de activación del proceso y A es una constante llamada factor de frecuencia cuyo significado se asimila a la frecuencia de choques entre dos moléculas reaccionantes en una reacción homogénea. Sin embargo en reacciones heterogéneas su significado físico no está bien definido.

La forma linealizada de la ecuación, es decir

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

permite calcular A y E , a partir del gráfico de $\ln k$ vs. $\frac{1}{T}$.

6.3.2.1. F_0

En base a las curvas conversión-tiempo para este material, se graficó $F(x)$

en función de $\ln t$ para las cuatro concentraciones de ácido sulfúrico utilizadas en la reacción.

En las FIGURAS 39 a 41 se observa la linealización obtenida para cada una de las temperaturas de reacción.

Los valores de la pendiente, es decir m , para todas las concentraciones y temperaturas son los siguientes:

| F_0 | m | | |
|--------------------|-------|-------|-------|
| | 130°C | 150°C | 170°C |
| conc. $H_2SO_4(N)$ | | | |
| 0,4 | 1,00 | 0,95 | 0,64 |
| 0,6 | 1,10 | 0,91 | 0,70 |
| 0,8 | 1,00 | 0,90 | 0,68 |
| 1,2 | 0,98 | 0,91 | 0,67 |
| \bar{m} | 1,02 | 0,92 | 0,67 |

TABLA 10: Valores del parámetro m obtenidos para F_0 .

Los valores de m hallados se mantienen prácticamente constantes para todas las concentraciones y para cada una de las temperaturas de reacción.

Se observa una disminución de m a medida que aumenta la temperatura, es decir con el aumento de la velocidad de reacción.

Con los valores de m hallados y las ordenadas al origen se calculan las constantes de velocidad de reacción k (min^{-1}).

La TABLA 11 muestra que la temperatura produce un aumento de k en aproximadamente un factor de 2 para 20°C. Es decir la velocidad de reacción se

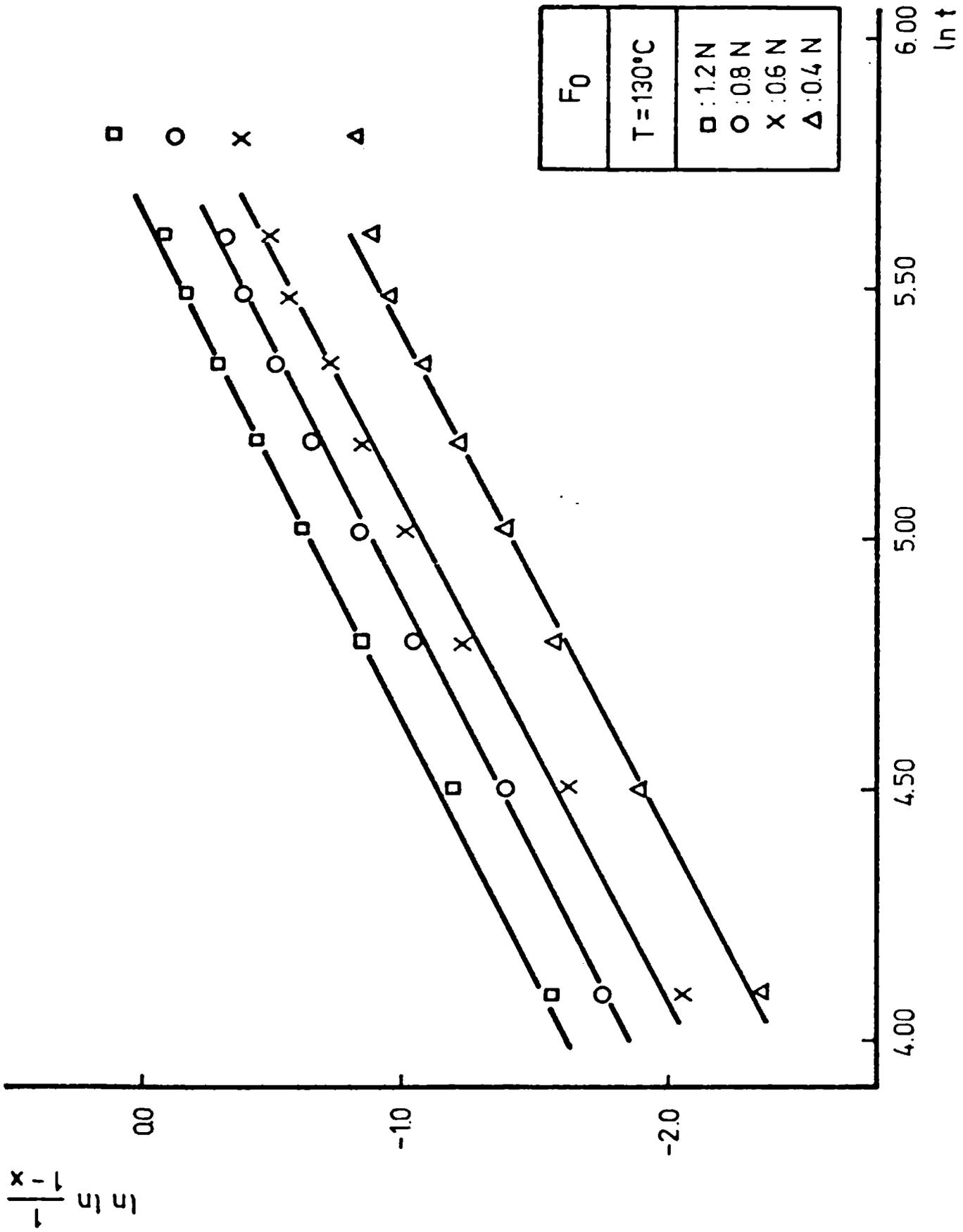


FIGURA 39

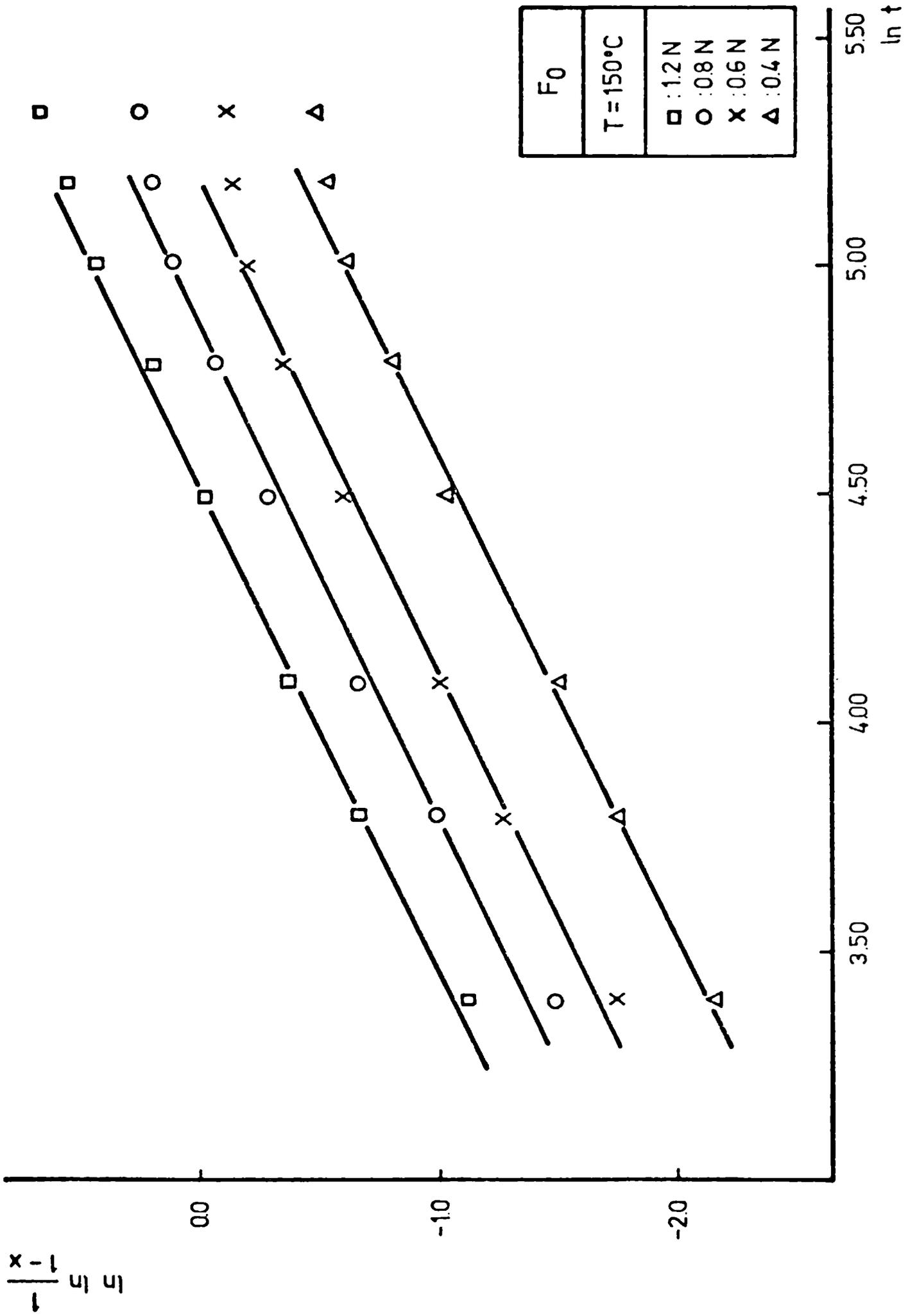


FIGURA 40

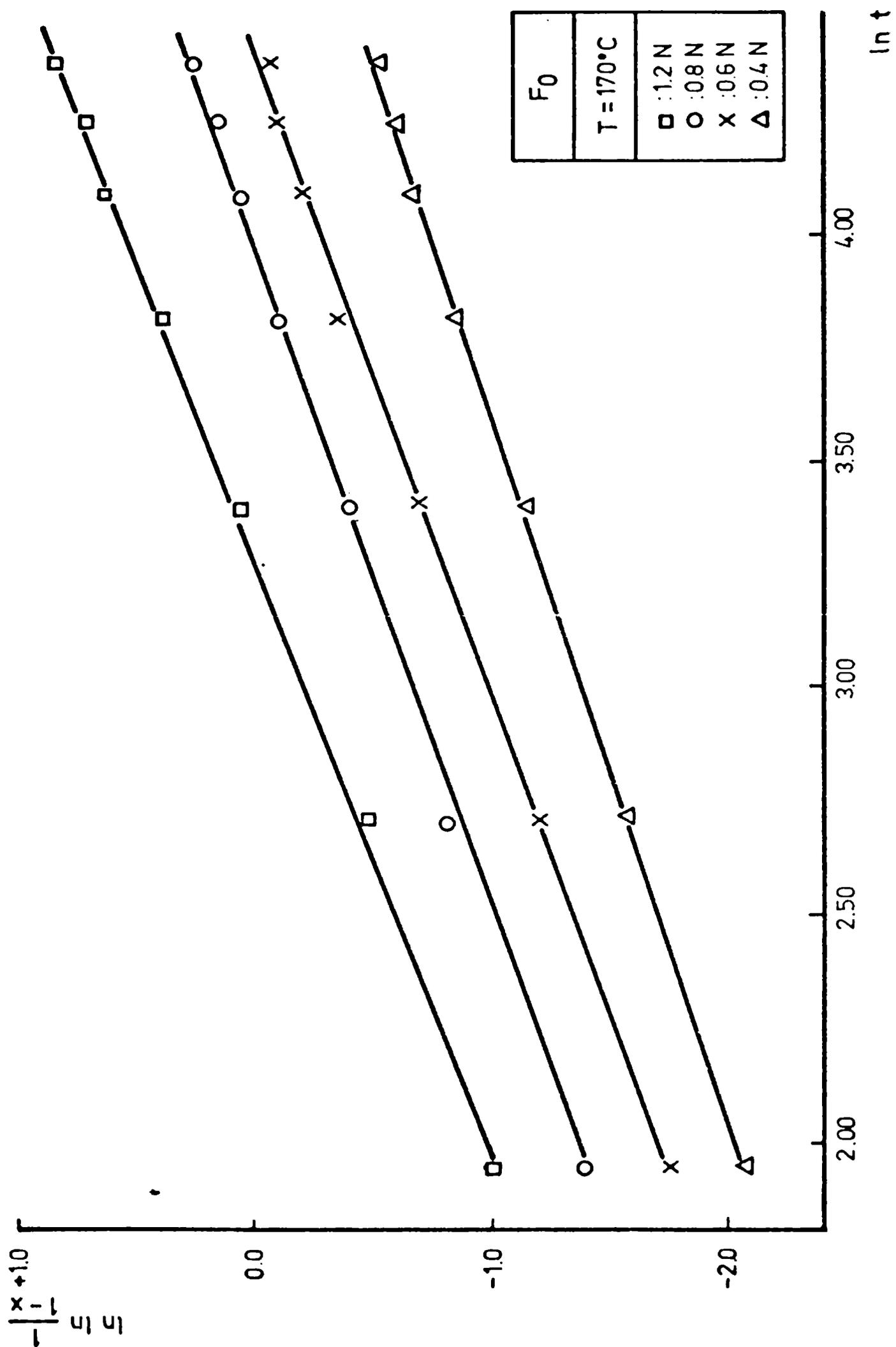


FIGURA 41

duplica (o más) por un aumento en 20% de la temperatura de reacción, a concentración de ácido constante.

La concentración del ácido produce un aumento de k , pero de magnitud inferior al efecto de la temperatura.

| | | conc. H_2SO_4 (normalidad) | | | |
|--------|-----|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | k (min^{-1}) | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
| T (°C) | 130 | $1,6 \times 10^{-3}$ | $2,5 \times 10^{-3}$ | $2,9 \times 10^{-3}$ | $3,6 \times 10^{-3}$ |
| | 150 | $3,4 \times 10^{-3}$ | $5,6 \times 10^{-3}$ | $8,0 \times 10^{-3}$ | $11,2 \times 10^{-3}$ |
| | 170 | $5,5 \times 10^{-3}$ | $12,2 \times 10^{-3}$ | $17,8 \times 10^{-3}$ | $35,8 \times 10^{-3}$ |

TABLA 11: Constantes de velocidad de reacción obtenidas para F_0 .

Con los valores de k y T , se procedió a verificar la ecuación de Arrhenius, en su forma linealizada.

En la FIGURA 42 se observa la gráfica de los valores de $\ln k$ vs. $\frac{1}{T}$. De la figura podemos deducir que las k obtenidas cumplen con la ecuación de Arrhenius, ya que se obtiene una muy buena linealización. Se obtienen cuatro rectas de $\ln k$ en función de $\frac{1}{T}$, y que corresponden a las cuatro concentraciones de ácido utilizadas. Por lo tanto se obtienen cuatro valores de energía de activación para esta reacción. Los valores obtenidos se muestran en la TABLA 12.

Estos valores se encuentran dentro del rango de energías de activación obtenidas en reacciones de disolución de minerales arcillosos. Mediante los valores de E es posible calcular la constante A de la ecuación de Arrhenius.

| conc. H_2SO_4 (normalidad) | E(Kcal/mol) |
|---------------------------------|-------------|
| 0,4 | 10,5 |
| 0,6 | 13,8 |
| 0,8 | 16,2 |
| 1,2 | 20,0 |

TABLA 12: Energías de activación obtenidas para F_0 .

Los valores hallados para F_0 son los siguientes:

| conc. H_2SO_4 (normalidad) | A | | | \bar{A} |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 130°C | 150°C | 170°C | |
| 0,4 | $7,27 \times 10^2$ | $8,35 \times 10^2$ | $7,71 \times 10^2$ | $7,78 \times 10^2$ |
| 0,6 | $6,81 \times 10^4$ | $6,80 \times 10^4$ | $7,09 \times 10^4$ | $6,90 \times 10^4$ |
| 0,8 | $1,55 \times 10^6$ | $1,65 \times 10^6$ | $1,55 \times 10^6$ | $1,58 \times 10^6$ |
| 1,2 | $2,15 \times 10^8$ | $2,07 \times 10^8$ | $2,28 \times 10^8$ | $2,17 \times 10^8$ |

TABLA 13: Valores del factor preexponencial hallados para F_0 .

Los valores de A se mantienen prácticamente constantes con la temperatura para cada una de las concentraciones de ácido. Sin embargo los valores de A aumentan seis órdenes de magnitud cuando pasamos de la concentración 0,4N a 1,2 N.

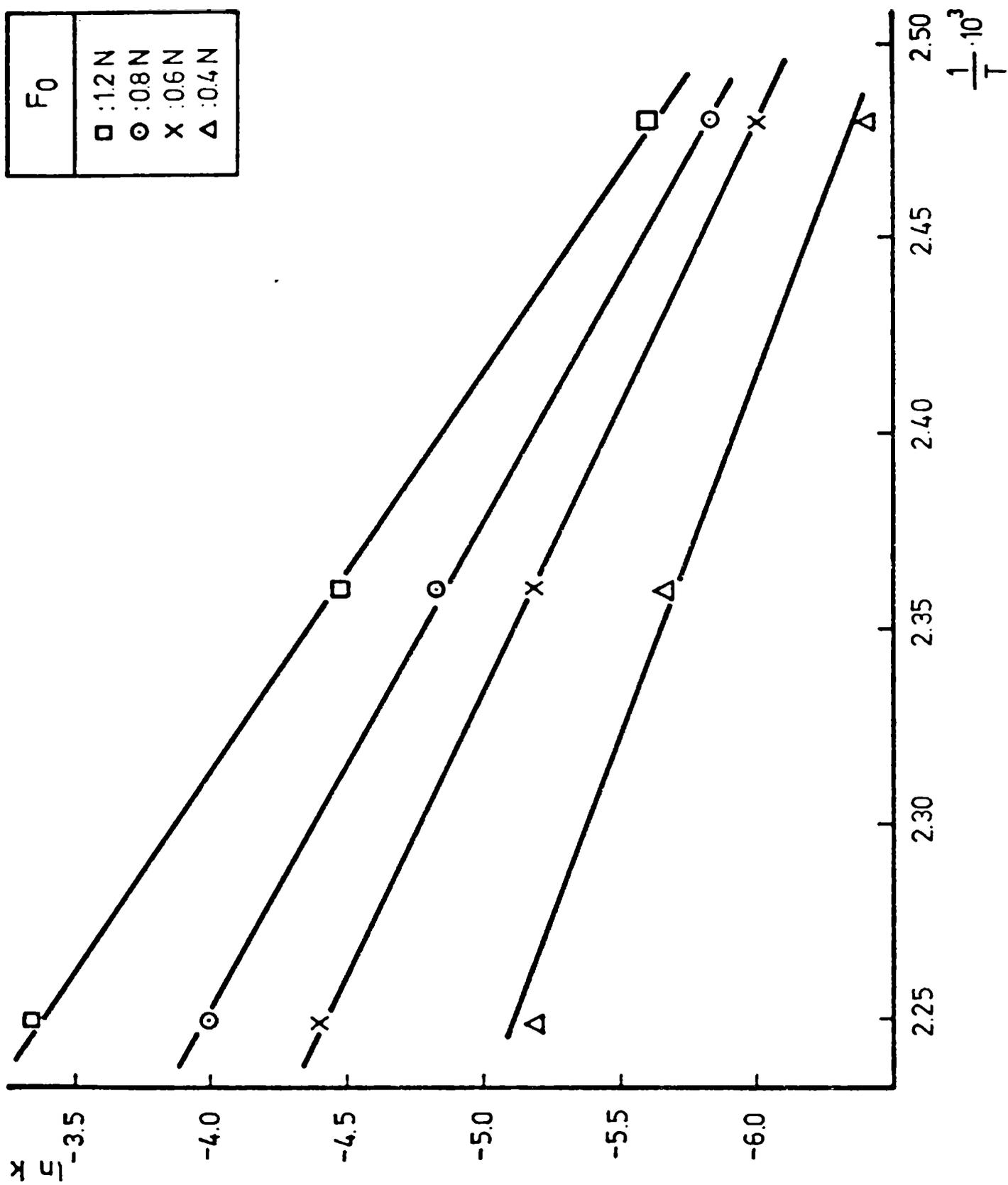


FIGURA 42

6.3.2.2. F_{120}

La representación de $F(x)$ vs. $\ln t$ para este material puede observarse en las FIGURAS 43 a 45, para las tres temperaturas de trabajo. Se observa una buena linealidad de los valores de $F(x)$ vs. $\ln t$.

Los valores de m hallados son los siguientes:

| conc. H_2SO_4 (normalidad) | m | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | 130°C | 150°C | 170°C |
| 0,4 | 0,51 | 0,45 | 0,49 |
| 0,8 | 0,50 | 0,45 | 0,49 |

TABLA 14: Valores del parámetro m obtenidos para F_{120} .

A diferencia de F_0 , este material posee un único valor de m ($\bar{m}=0,48$) para las dos concentraciones y las tres temperaturas de trabajo.

Con la ordenada al origen y los valores de m se obtienen las constantes de velocidad de reacción.

En la TABLA 15 se muestran los valores hallados para k .

El aumento de k con la concentración y la temperatura merece las mismas consideraciones que para F_0 .

En la FIGURA 46 se ha graficado $\ln k$ vs. $\frac{1}{T}$ para este material. Se obtienen dos rectas, que corresponden a las dos concentraciones de ácido. De las pendientes obtenemos dos valores de E que se muestran en la TABLA 16.

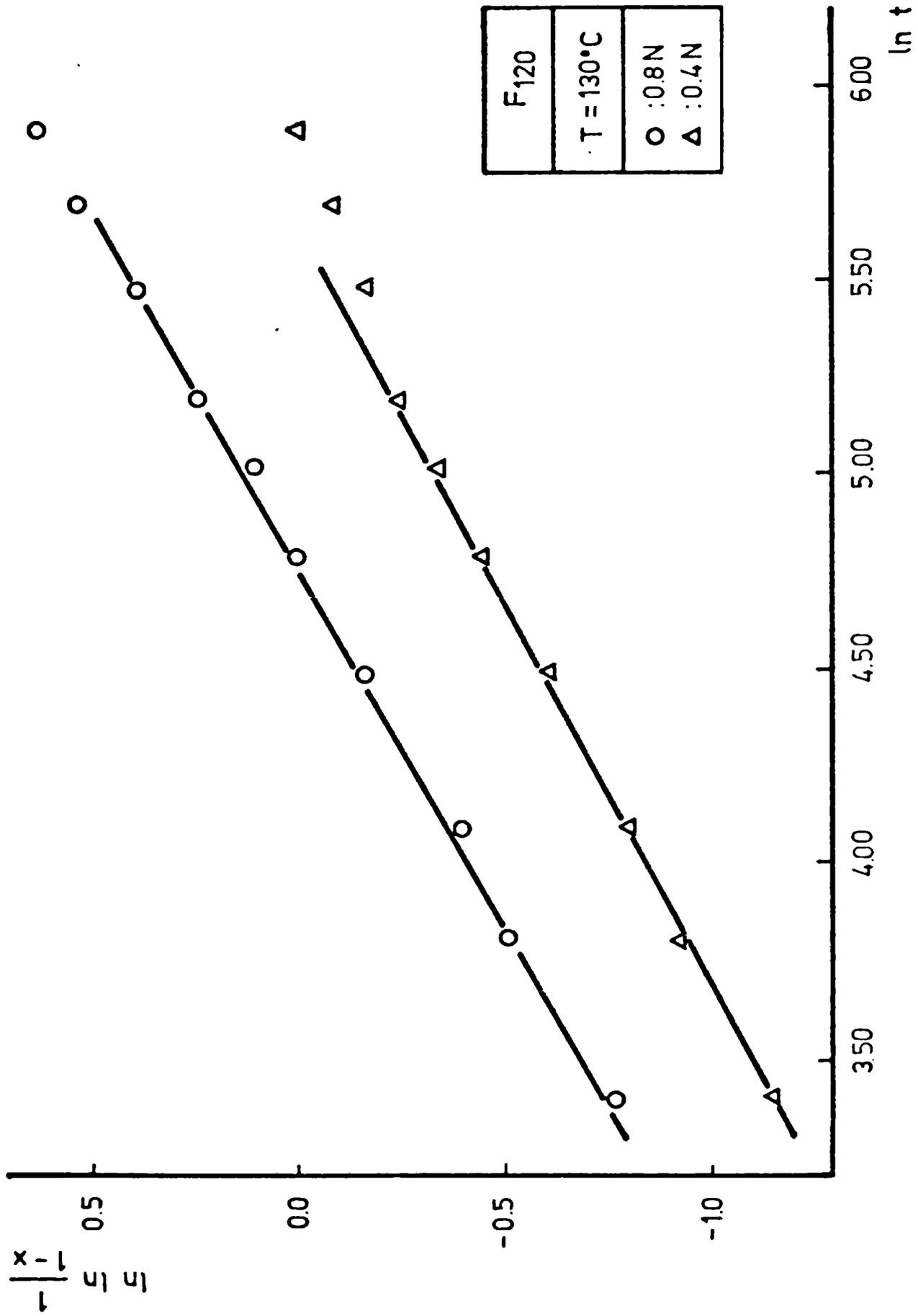


FIGURA 43

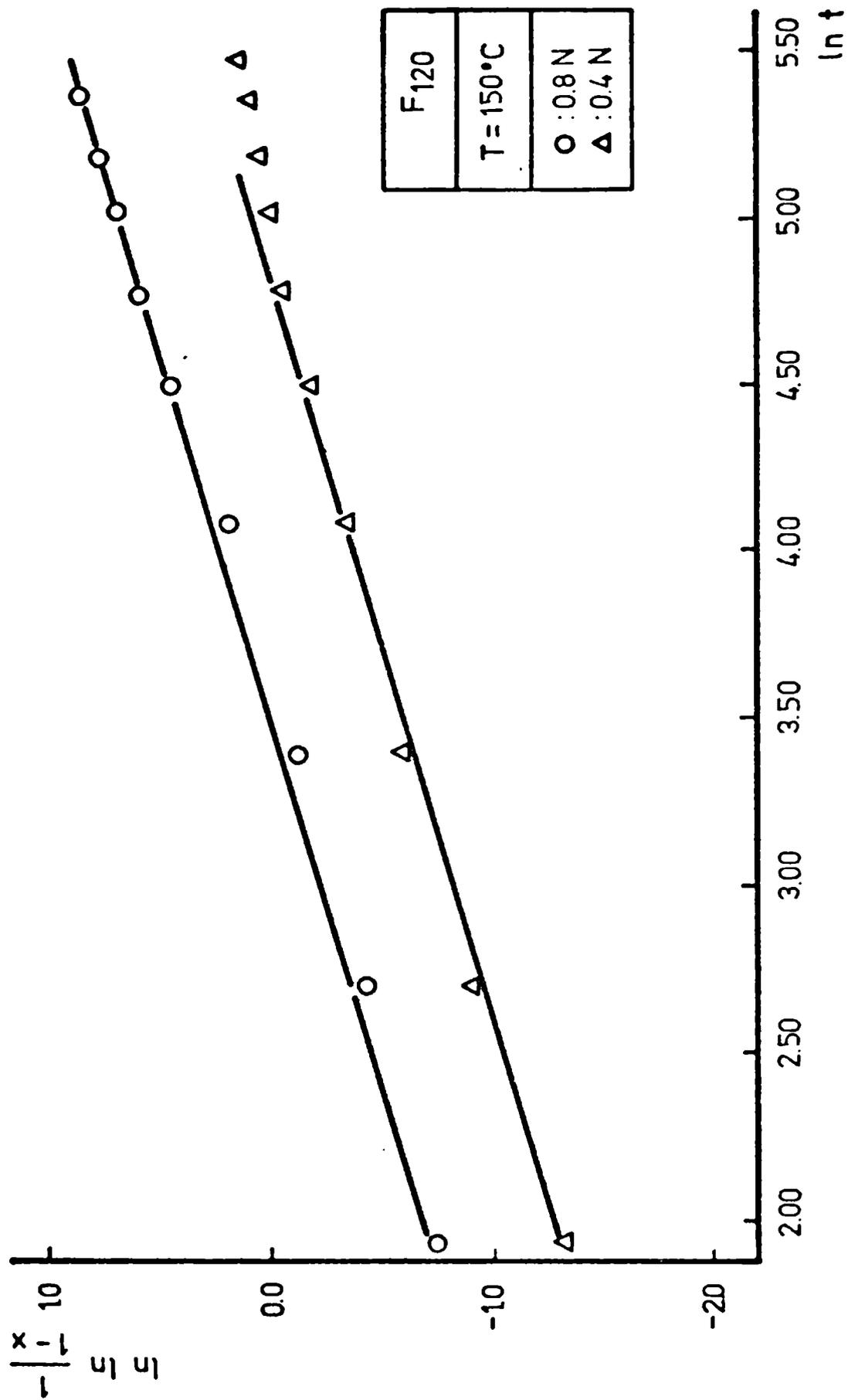


FIGURA 44

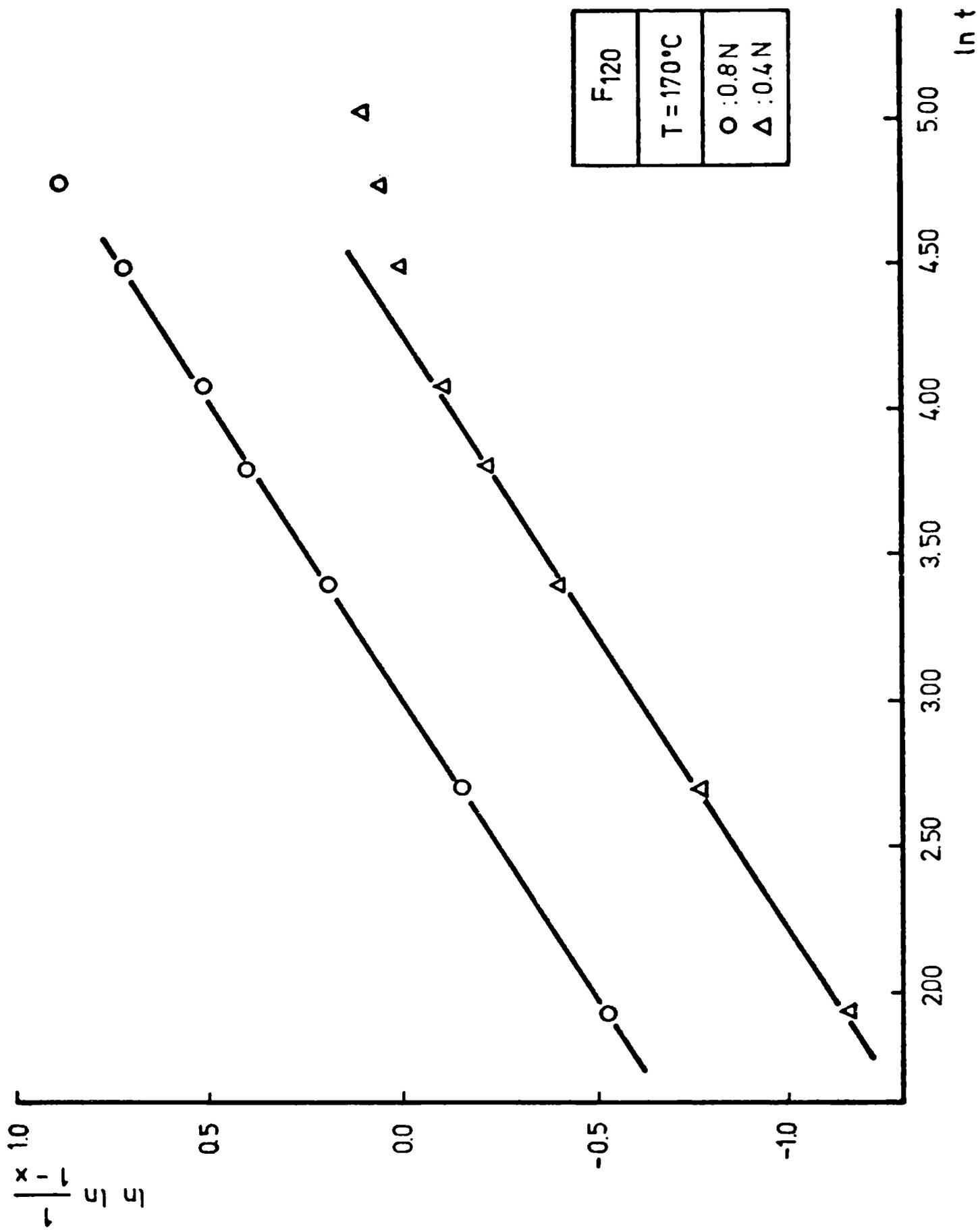
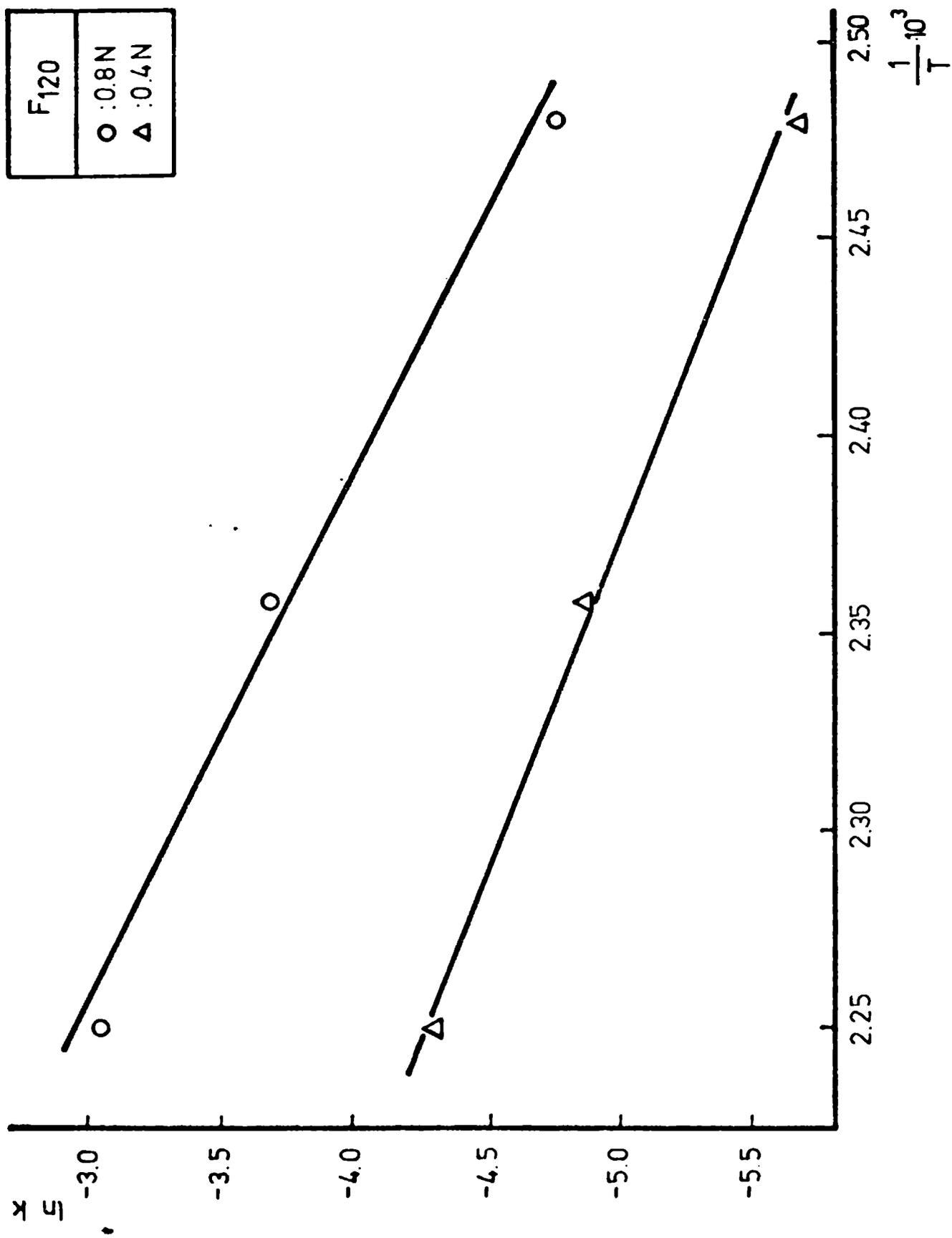


FIGURA 45



| F_{120} |
|-----------|
| ○ : 0.8N |
| △ : 0.4N |

FIGURA 46

| k(min ⁻¹) | | conc. de H ₂ SO ₄ (normalidad) | |
|-----------------------|-----|---|-----------------------|
| | | 0,4 | 0,8 |
| T(°C) | 130 | 3,8x10 ⁻³ | 8,2x10 ⁻³ |
| | 150 | 7,9x10 ⁻³ | 25,3x10 ⁻³ |
| | 170 | 13,7x10 ⁻³ | 47,7x10 ⁻³ |

TABLA 15: Constantes de velocidad de reacción obtenidas para F₁₂₀.

| Conc. H ₂ SO ₄ (normalidad) | E(Kcal/mol) |
|--|-------------|
| 0,4 | 12,0 |
| 0,8 | 15,3 |

TABLA 16: Energías de activación obtenidas para F₁₂₀.

Los valores del factor preexponencial hallados son los siguientes:

| conc. H ₂ SO ₄ (normalidad) | A | | | A |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 130°C | 150°C | 170°C | |
| 0,4 | 1,11x10 ⁴ | 1,14x10 ⁴ | 1,04x10 ⁴ | 1,10x10 ⁴ |
| 0,8 | 2,41x10 ⁴ | 3,66x10 ⁴ | 3,64x10 ⁴ | 3,23x10 ⁴ |

TABLA 17: Valores del factor preexponencial hallados para F₁₂₀.

Se observa poca variación de A con la temperatura. Los valores de A para 0,4 y 0,8 M tienen el mismo orden de magnitud.

6.3.2.3. F_{300}

En las FIGURAS 47 a 49, se dan las representaciones gráficas de $F(x)$ vs. $\ln t$ para este material. Se observa un buen ajuste a este modelo. Los valores de m obtenidos son los siguientes:

| conc. de H_2SO_4 (normalidad) | m | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 130°C | 150°C | 170°C |
| 0,4 | 0,33 | 0,33 | 0,29 |
| 0,8 | 0,37 | 0,37 | 0,41 |

TABLA 18: Valores del parámetro m obtenidos para F_{300} .

Al igual que para F_{120} , el valor de m para este material se mantiene prácticamente constante ($\bar{m}=0,35$). El valor de \bar{m} es inferior al obtenido para F_{120} .

Los valores de k hallados pueden observarse en la TABLA 19.

Se manifiesta un comportamiento de k con la concentración y la temperatura semejante al observado en F_0 y F_{120} .

Los valores de k para F_{300} son aproximadamente 5 veces mayores a los hallados para F_{120} .

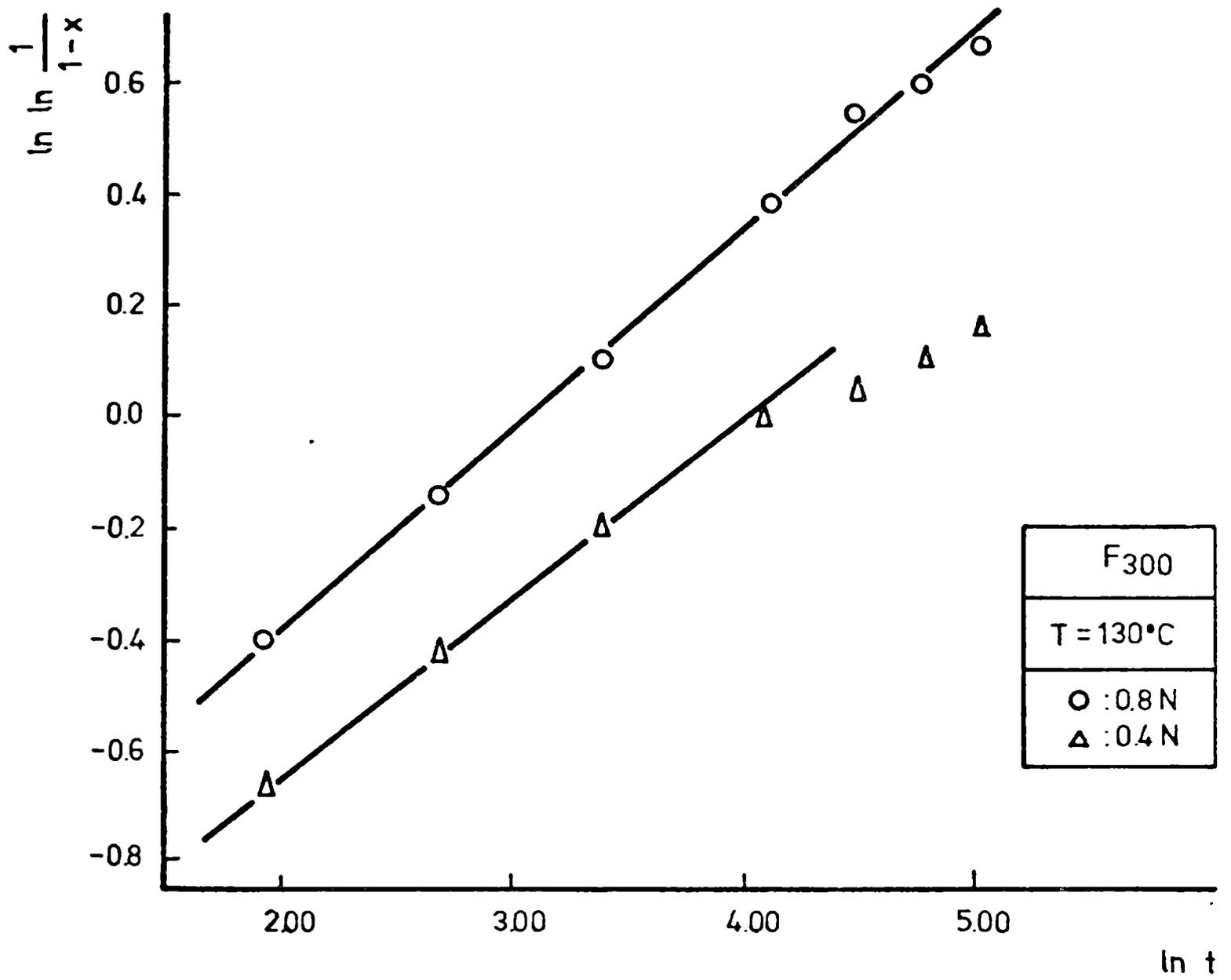


FIGURA 47

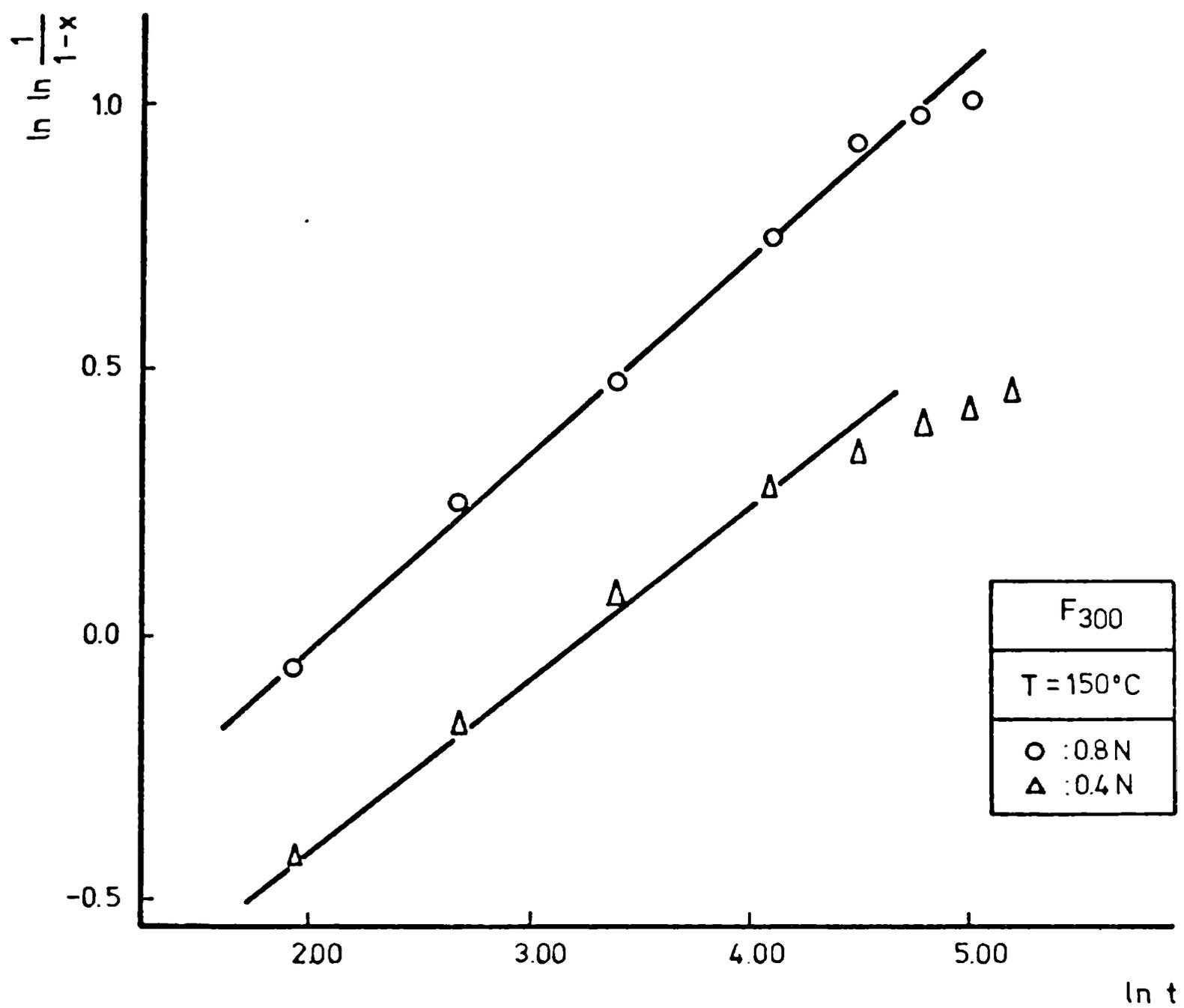


FIGURA 48

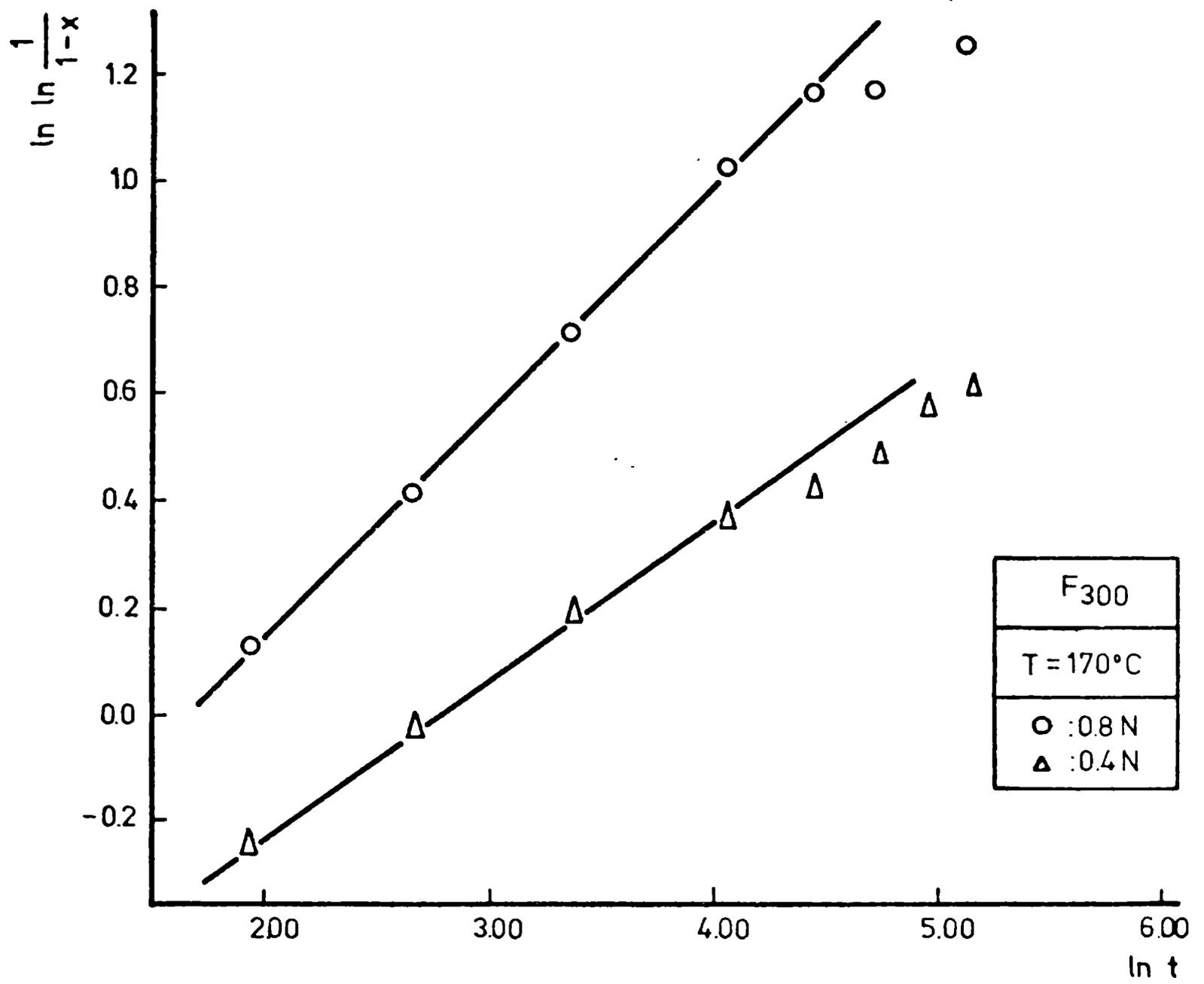


FIGURA 49

| k(min ⁻¹) | | conc. de H ₂ SO ₄ (normalidad) | |
|-----------------------|-----|---|------------------------|
| | | 0,4 | 0,8 |
| T(°C) | 130 | 1,89x10 ⁻² | 4,98x10 ⁻² |
| | 150 | 3,91x10 ⁻² | 12,48x10 ⁻² |
| | 170 | 6,12x10 ⁻² | 19,51x10 ⁻² |

TABLA 19: Constantes de velocidad de reacción obtenidas para F₃₀₀.

Los valores de k hallados cumplen con la ecuación de Arrhenius. En la FIGURA 50 se observan las rectas obtenidas a partir de los datos de lnk vs. $\frac{1}{T}$ para las dos concentraciones.

Los valores de E hallados son los siguientes:

| conc. de H ₂ SO ₄ (normalidad) | E(kcal/mol) |
|---|-------------|
| 0,4 | 10,4 |
| 0,8 | 12,0 |

TABLA 20: Energías de activación obtenidas para F₃₀₀.

Los valores de A calculados pueden observarse en la TABLA 21.

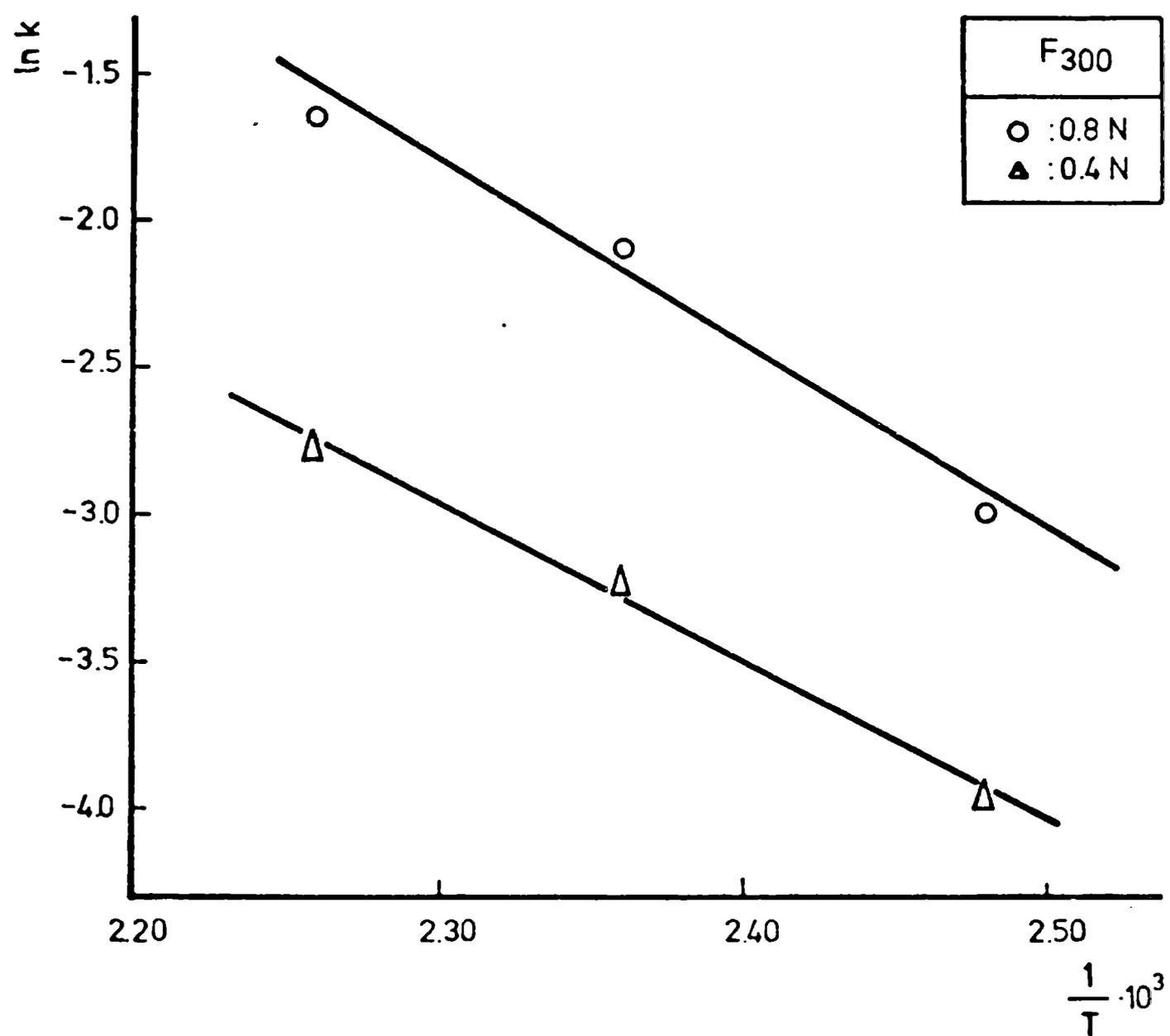


FIGURA 50

| conc. H_2SO_4 (normalidad) | A | | | \bar{A} |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 130°C | 150°C | 170°C | |
| 0,4 | $1,10 \times 10^4$ | $1,22 \times 10^4$ | $1,07 \times 10^4$ | $1,13 \times 10^4$ |
| 0,8 | $2,90 \times 10^4$ | $3,38 \times 10^4$ | $3,43 \times 10^4$ | $3,40 \times 10^4$ |

TABLA 21: Valores del factor preexponencial hallados para F_{300} .

Estos valores de A, no difieren mayormente de los hallados para F_{120} .

6.3.3. Análisis de los parámetros cinéticos obtenidos

El análisis y discusión de los parámetros cinéticos, se realizó teniendo en cuenta los tres materiales simultáneamente.

En la TABLA 22 se comparan los valores de m obtenidos para F_0 , F_{120} y F_{300} :

| | F_0 | | | F_{120} | F_{300} |
|-----------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| | 130°C | 150°C | 170°C | | |
| \bar{m} | 1,02 | 0,92 | 0,67 | 0,48 | 0,35 |

TABLA 22: Valores de m promedio para los materiales en estudio.

Para ninguno de los tres materiales se observa variación de m con la concentración de ácido sulfúrico.

Los materiales tratados mecánicamente (F_{120} y F_{300}) poseen un único valor de m, para las tres temperaturas de reacción utilizadas, mientras que para

F_0 se produce una disminución de m a medida que aumenta la temperatura, es decir en el mismo sentido en que aumenta la velocidad de reacción. Esta conclusión es general para los tres materiales ya que a medida que aumenta la velocidad de reacción se hace más pequeño el valor de m .

El significado físico de m es muy complejo, pues de él forman parte muchas variables del sistema. Entre las principales que contribuyen a su valor podemos mencionar las siguientes: mecanismo de reacción; velocidad de nucleación; geometría de los núcleos; estado de mezclado; tamaño de partícula, etc. Por lo tanto no es posible obtener conclusiones significativas a través del valor de m .

Sin embargo el hecho más destacable para estos materiales, es que m disminuye su valor con el aumento de la velocidad de reacción generada por el desorden estructural del sólido.

En la TABLA 23 se observan los valores del factor preexponencial A , de la ecuación de Arrhenius, para los tres materiales.

Los valores de A no varían mayormente con la temperatura, como lo exige el cumplimiento de la ecuación de Arrhenius. Se observa para F_0 un aumento muy grande de los valores de A cuando se aumenta la concentración. Los aumentos de A son de dos órdenes de magnitud en F_0 para cada salto de concentración.

Los valores de A hallados para F_{120} y F_{300} no difieren entre sí (a $C=cte$), mientras que se duplican o triplican cuando pasamos de una concentración de 0,4 a 0,8N para ambos materiales.

La variación tan grande del valor de A con la concentración para F_0 , puede explicar la obtención de cuatro energías de activación diferentes, ya que A y E se encuentran ligados a través de la ecuación de Arrhenius. Es eviden-

te que las diferencias en los valores de A generan distintas energías de activación según sea la concentración del ácido.

| CONCENTRACION (normalidad) | MUESTRA | A | | |
|-------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | 130°C | 150°C | 170°C |
| 0,4 | F ₀ | $7,27 \times 10^2$ | $8,35 \times 10^2$ | $7,71 \times 10^2$ |
| | F ₁₂₀ | $1,11 \times 10^4$ | $1,14 \times 10^4$ | $1,04 \times 10^4$ |
| | F ₃₀₀ | $1,10 \times 10^4$ | $1,22 \times 10^4$ | $1,07 \times 10^4$ |
| 0,6 | F ₀ | $6,81 \times 10^4$ | $6,80 \times 10^4$ | $7,09 \times 10^4$ |
| 0,8 | F ₀ | $1,55 \times 10^6$ | $1,65 \times 10^6$ | $1,55 \times 10^6$ |
| | F ₁₂₀ | $2,41 \times 10^4$ | $3,66 \times 10^4$ | $3,64 \times 10^4$ |
| | F ₃₀₀ | $2,90 \times 10^4$ | $3,88 \times 10^4$ | $3,43 \times 10^4$ |
| 1,2 | F ₀ | $2,15 \times 10^8$ | $2,07 \times 10^8$ | $2,28 \times 10^8$ |

TABLA 23: Valores del factor preexponencial para los tres materiales en estudio.

Sin embargo los ΔE se hacen cada vez menores a medida que aumentamos el tiempo de tratamiento, ya que para F₁₂₀ y F₃₀₀ los valores de A no difieren en gran medida. Este fenómeno puede observarse en la siguiente tabla, donde se muestran las E obtenidas:

| | | | | |
|-----------|------|------|------|------|
| | 0,4N | 0,6N | 0,8N | 1,2N |
| F_0 | 10,5 | 13,8 | 16,2 | 20,0 |
| | | | | |
| F_{120} | 12,0 | - | 15,3 | - |
| | | | | |
| F_{300} | 10,4 | - | 12,2 | - |
| | | | | |

TABLA 24: Valores de energía de activación para los tres materiales en estudio.

GALWEY (86) estudió y recopiló datos de reacciones donde se observa este tipo de interrelación entre los valores de A y E. La influencia efectiva en el cambio de uno de los parámetros de Arrhenius es correspondido (compensado) con un cambio en el otro. Este fenómeno se conoce como "efecto de compensación", y aparece cuando varía la concentración de alguno de los agentes reaccionantes por efecto de la temperatura.

En general, las reacciones que ocurren sobre superficies poseen un comportamiento cinético mucho más complicado que los procesos homogéneos. En las reacciones heterogéneas la influencia de las etapas (de reacción) que preceden a la más lenta, generan situaciones de equilibrio en la superficie que puede ejercer algún control sobre los valores aparentes de A y E.

El efecto de compensación se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\ln A' = B + \mu E' \quad (7)$$

donde B y μ son constantes y A' y E' son valores denominados aparentes, pues se encuentran ligados mediante esta expresión y son los que se obtienen experimentalmente.

Verificaremos la ecuación (7) con los valores hallados para F_0 . Los valores de A' y E' utilizados son los siguientes:

| CONCENTRACION (N) | \bar{A}' | $\ln\bar{A}'$ | \bar{E}' |
|----------------------|--------------------|---------------|------------|
| 0,4 | $7,78 \times 10^2$ | 6,66 | 10,5 |
| 0,6 | $6,90 \times 10^4$ | 11,14 | 13,8 |
| 0,8 | $1,58 \times 10^6$ | 14,27 | 16,2 |
| 1,2 | $2,17 \times 10^8$ | 19,19 | 20,0 |

TABLA 25: Valores de A y E de F_0 utilizados para verificar la ecuación (7).

La recta obtenida puede observarse en la FIGURA 51. La linealidad entre $\ln A$ y E es muy buena ($\gamma^2=0,9999$).

Los valores hallados para las constantes son los siguientes:

$$B = -7,11$$

$$\mu = 1,31$$

Así, la expresión que representa el fenómeno de efecto de compensación para F_0 es de la forma:

$$\ln A' = -7,11 + 1,31E'$$

Para los materiales F_{120} y F_{300} sólo poseemos valores de A' y E' para dos concentraciones de ácido. Por lo tanto no podemos verificar la correspondencia con la ecuación (7) para estas muestras. Sin embargo cualitativamente se

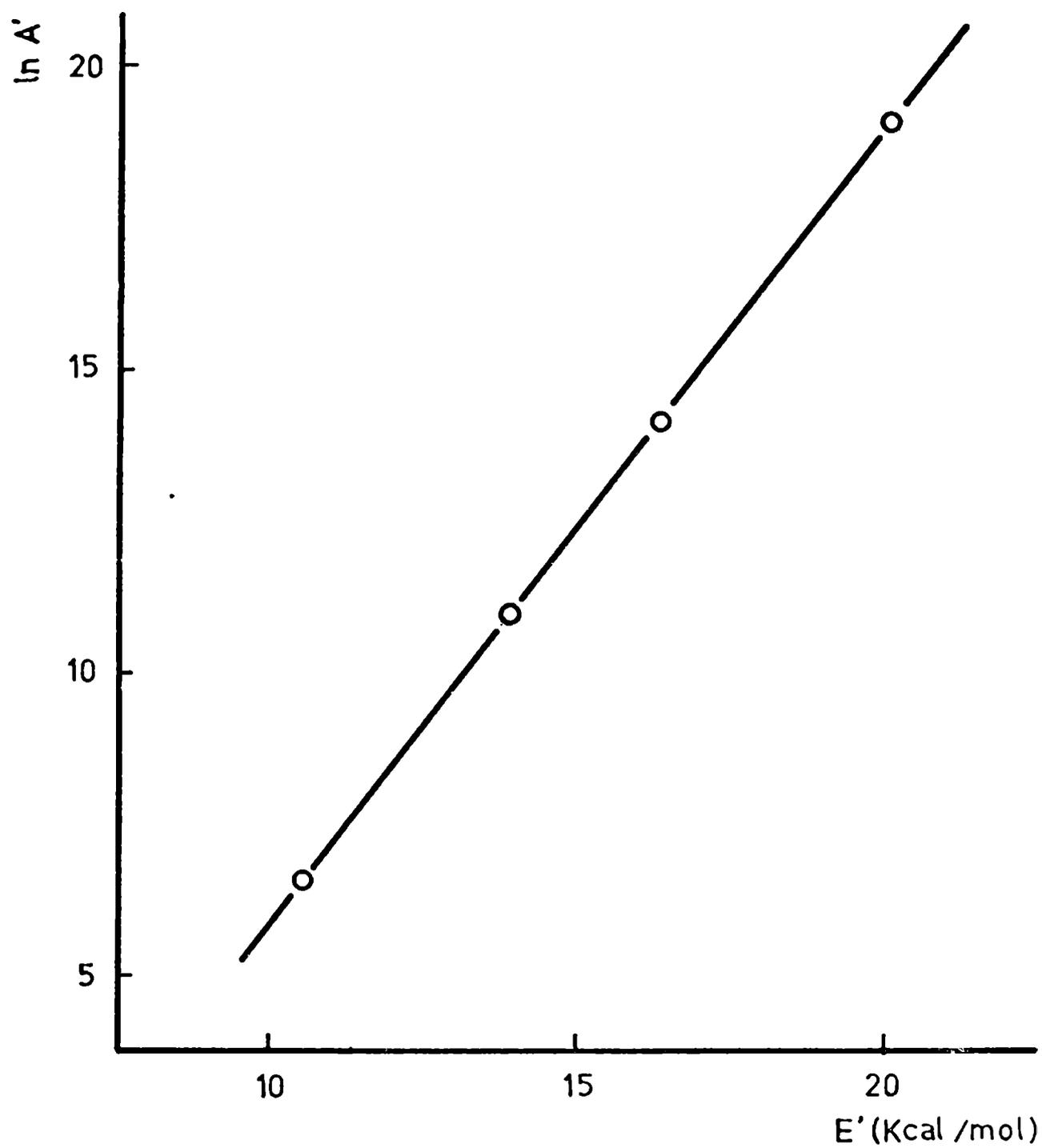


FIGURA 51: Relación entre el factor preexponencial y la energía de activación según la ecuación (7).

observa que los $\Delta E'$ son menores, al igual que las diferencias entre los valores de A' . Esto sugiere que en este caso (F_{120} y F_{300}), el efecto de compensación no es tan relevante como en el caso de F_0 .

Para F_0 hemos verificado que existe un efecto de compensación entre A' y E' :

Los valores de E' varían con la concentración del ácido (FIGURA 42). Sin embargo dada la interrelación entre A' y E' debemos decir que la concentración ejerce su influencia en el factor preexponencial A' . Es decir la concentración forma parte de A' , según una ley a determinar. Los aumentos en los valores de A' por influencia de la concentración se traducen en un aumento en los valores de energía de activación.

Buscaremos una expresión para la ecuación de Arrhenius que incluya la concentración formando parte del factor preexponencial y que represente el sistema (F_0).

Desarrollo

Supongamos dos concentraciones C_0 y C_1 ; tendremos:

$$\ln A'_0 = B + \mu E'_0 \quad \text{a } C_0$$

$$\ln A'_1 = B + \mu E'_1 \quad \text{a } C_1$$

restando miembro a miembro

$$\Delta \ln A' = \mu \Delta E' \quad (8)$$

La constante A de Arrhenius es de la forma:

$$A' = A f(C)$$

$$\Delta \ln A' = \Delta [\ln A \cdot f(C)]$$

$$\Delta \ln A' = \Delta [\ln A + \ln f(C)]$$

$$\Delta \ln A' = \Delta \ln A + \Delta \ln f(C)$$

pero $\Delta \ln A = 0$ ya que A debe ser la misma independientemente de la concentración.

con (8):

$$\Delta \ln A' = \Delta \ln f(C) = \mu \Delta E'$$

$$\Delta \ln A' = f(C_1) - \ln f(C_0)$$

$$\Delta \ln A' = \frac{f(C_1)}{f(C_0)} = \mu \Delta E'$$

$$\Delta \ln A' = 1,31 \Delta E' = \ln \frac{f(C_1)}{f(C_0)}$$

$$1,31 [E'_1 - E'_0] = \ln \frac{f(C_1)}{f(C_0)}$$

Tomemos el caso de ser $f(C) = C$; tendremos

$$1,31 [E'_1 - E'_0] = \ln \frac{C_1}{C_0}$$

En la FIGURA 52 se ha graficado $1,31 (E'_1 - E'_0)$ vs. $\ln(C_1/C_0)$; utilizando las concentraciones de ácido empleadas y las E' obtenidas para c/u de ellas.

La representación gráfica se realizó en base a los datos de la TABLA 26.

Hemos obtenido un buen ajuste; por lo tanto, sería

$$1,31 [E'_1 - E'_0] = 11,3 \ln \frac{C_1}{C_0}$$

$$\Delta \ln A' = \mu \Delta E' = 11,3 \ln \frac{C_1}{C_0}$$

y

$$\ln A'_1 - \ln A'_0 = 11,3 \ln C_1 - 11,3 \ln C_0$$

Si $C_0 = 1$ es decir concentración unidad (1,0 normal) tenemos que:

$11,3 \ln C_0 = 0$ y $A'_0 = A$; entonces:

$$\ln A'_1 = 11,3 \ln C_1 + \ln A$$

$$A'_1 = A(C_1)^{11,3} \quad (9)$$

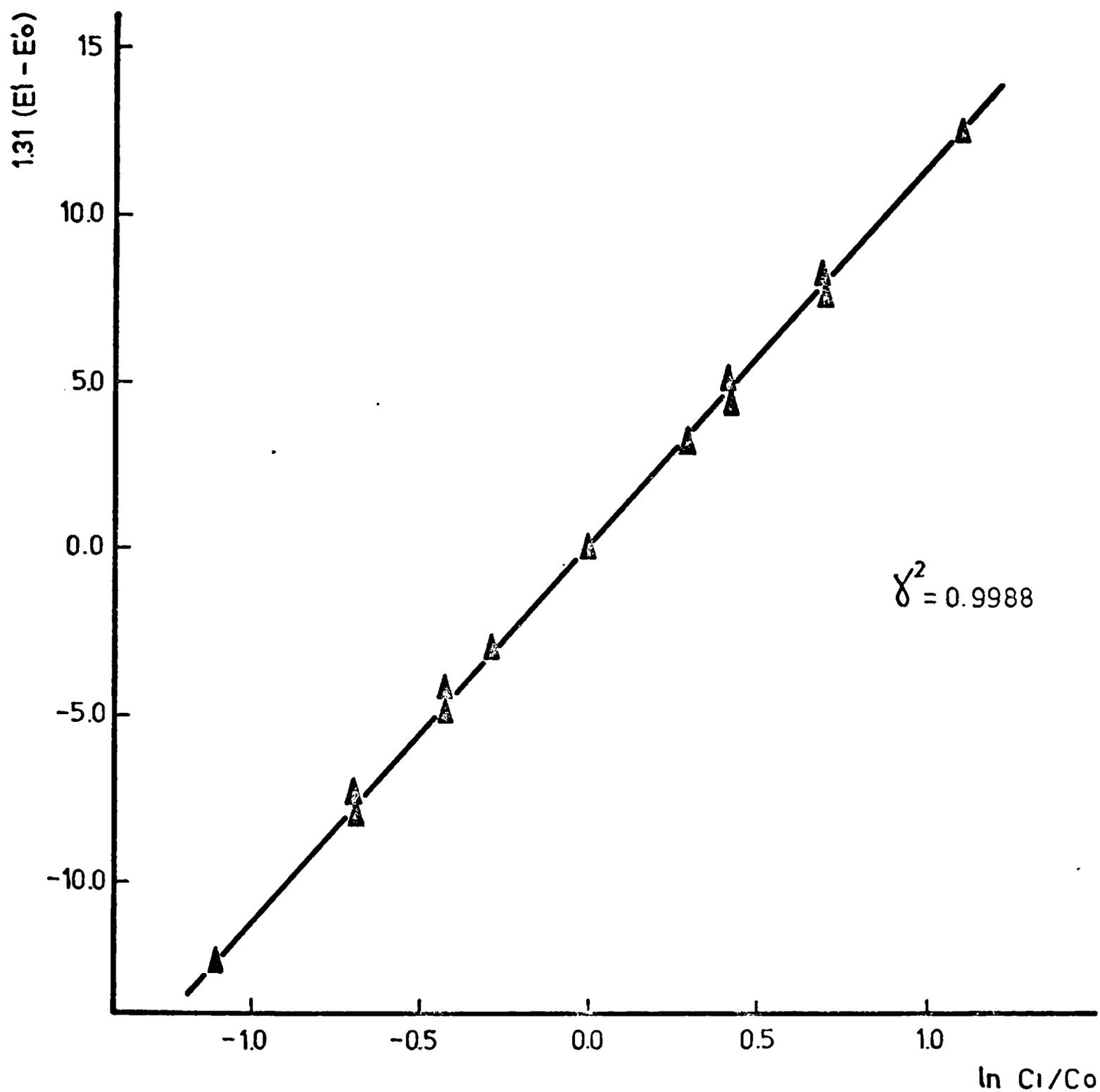


FIGURA 52: Valores de $1,31 \Delta E'$ en función de las relaciones entre las concentraciones de ácido sulfúrico utilizadas.

Donde A es el factor preexponencial a concentración unidad (1N). Por lo tanto la ecuación (9) es una recta del tipo $y = ac$ donde $a = A$

| $1,31[E_1' - E_0']$ | C_1/C_0 (N/N) | $\ln C_1/C_0$ |
|---------------------|-----------------|---------------|
| - 4,32 | 0,4/0,6 | -0,42 |
| - 7,47 | 0,4/0,8 | -0,69 |
| -12,46 | 0,4/1,2 | -1,10 |
| - 8,11 | 0,6/1,2 | -0,69 |
| - 4,99 | 0,8/1,2 | -0,42 |
| - 3,15 | 0,6/0,8 | -0,29 |
| 4,99 | 1,2/0,8 | 0,41 |
| 4,34 | 0,6/0,4 | 0,41 |
| 0,00 | - | 0,00 |
| 8,12 | 1,2/0,6 | 0,69 |
| 12,45 | 1,2/0,4 | 1,10 |
| 3,14 | 0,8/0,6 | 0,29 |
| 7,47 | 0,8/0,4 | 0,69 |

TABLA 26: Valores utilizados en la FIGURA 52.

Verificamos con los datos experimentales la relación (9).

| \bar{A} Experimental | C(N) | $C^{11,3}$ |
|------------------------|------|------------------------|
| $7,94 \times 10^2$ | 0,4 | $3,186 \times 10^{-5}$ |
| $6,93 \times 10^4$ | 0,6 | $3,12 \times 10^{-3}$ |
| $1,51 \times 10^6$ | 0,8 | $8,034 \times 10^{-2}$ |
| $2,09 \times 10^8$ | 1,2 | $7,848 \times 10^0$ |

TABLA 27: Valores experimentales utilizados para verificar la ecuación (9).

Se obtiene una buena correlación ($\gamma^2 = 0,999996$).

El valor de $A = 2,64 \times 10^7$ (C=1N)

Las constantes de velocidad de reacción halladas responden a la ecuación de Arrhenius de la forma:

$$k = A'e^{-E/RT}$$

siendo

$$A' = AC^{11,3}$$

entonces:

$$k = AC^{11,3} e^{-E'/RT} \quad (10)$$

Podemos verificar la validez de esta expresión recalculando A con los valores experimentales hallados de k, E', y C. Los valores obtenidos se observan en la TABLA 28. La introducción de k en el cálculo verifica el valor de A'_0 hallado mediante la ecuación (9). Este valor de A es el esperado ya que es intermedio entre los valores de A' hallados para 0,8N y 1,2 N.

La ecuación (10) muestra que existe una relación del tipo potencial entre k y C. Si graficamos los valores de k obtenidos experimentalmente en función de la concentración, verificaremos la existencia de una ley potencial entre k y C como se observa en la FIGURA 53.

En la FIGURA 54 se han graficado las constantes de velocidad de reacción para F_{120} y F_{300} en función de la concentración. Observamos que para estos materiales el comportamiento de k con la concentración es similar al hallado para F_0 .

| T(°C) | C(N) | k(min ⁻¹) | $A = \frac{k}{C^{11,3} e^{-E'/RT}}$ |
|-------|------|-----------------------|-------------------------------------|
| 130 | 0,4 | $1,6 \times 10^{-3}$ | $2,28 \times 10^7$ |
| | 0,6 | $2,5 \times 10^{-3}$ | $2,19 \times 10^7$ |
| | 0,8 | $2,9 \times 10^{-3}$ | $1,93 \times 10^7$ |
| | 1,2 | $3,6 \times 10^{-3}$ | $2,74 \times 10^7$ |
| 150 | 0,4 | $3,4 \times 10^{-3}$ | $2,62 \times 10^7$ |
| | 0,6 | $5,6 \times 10^{-3}$ | $2,18 \times 10^7$ |
| | 0,8 | $8,0 \times 10^{-3}$ | $2,06 \times 10^7$ |
| | 1,2 | $11,2 \times 10^{-3}$ | $2,64 \times 10^7$ |
| 170 | 0,4 | $5,5 \times 10^{-3}$ | $2,42 \times 10^7$ |
| | 0,6 | $12,2 \times 10^{-3}$ | $2,28 \times 10^7$ |
| | 0,8 | $17,8 \times 10^{-3}$ | $1,93 \times 10^7$ |

TABLA 28: Valores del factor preexponencial (A) para una concentración 1N, utilizando la ecuación (10).

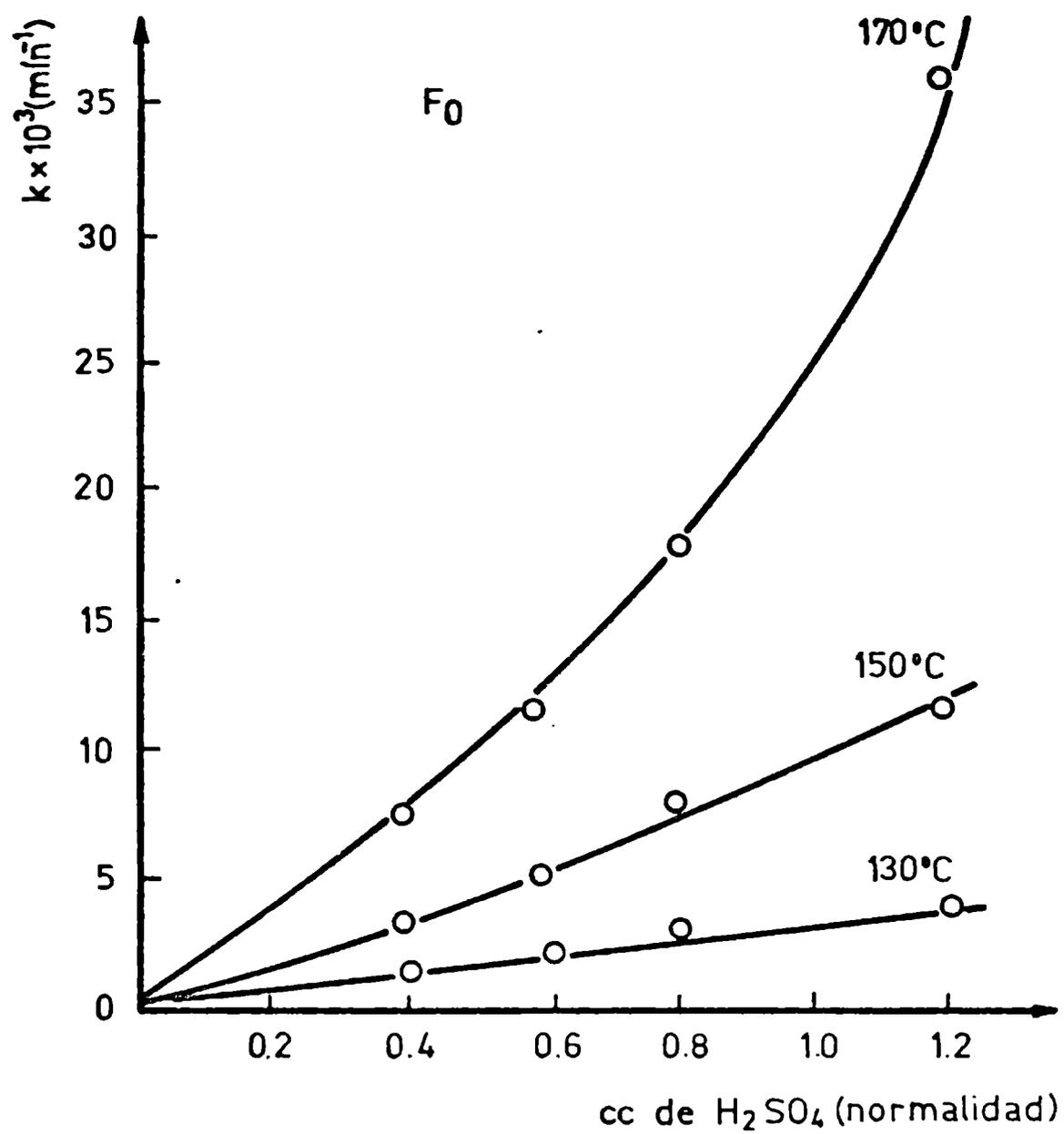


FIGURA 53: Constantes de velocidad de reacción en función de la concentración de ácido sulfúrico para F_0 .

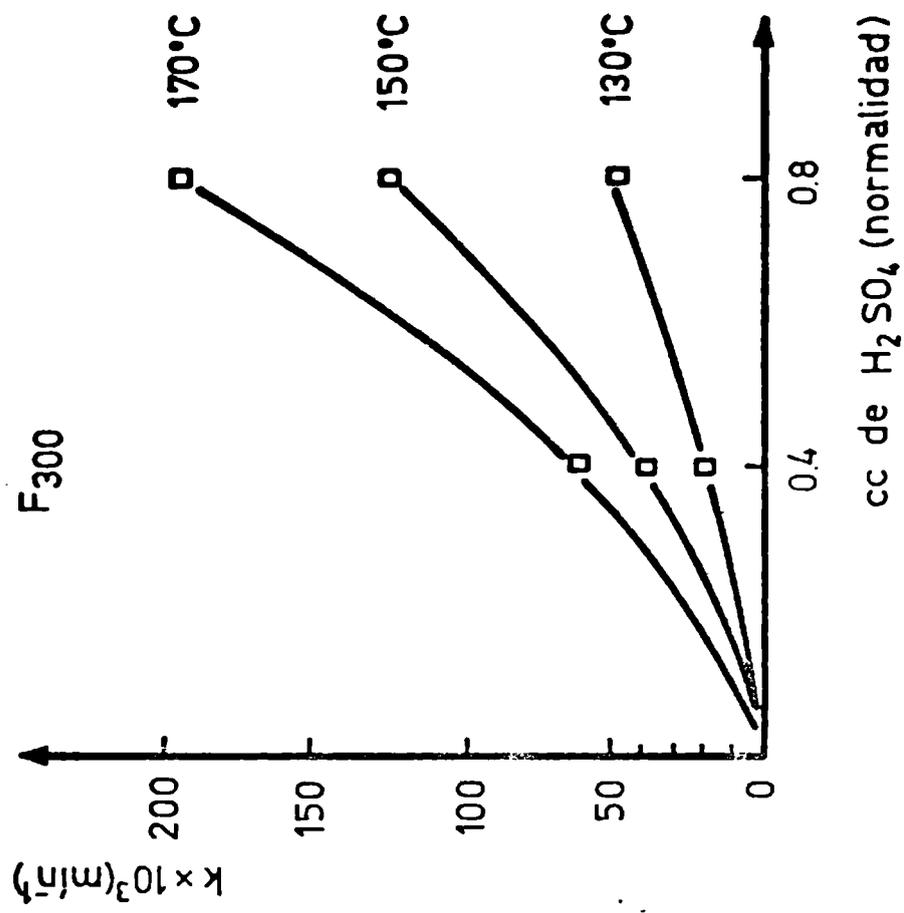
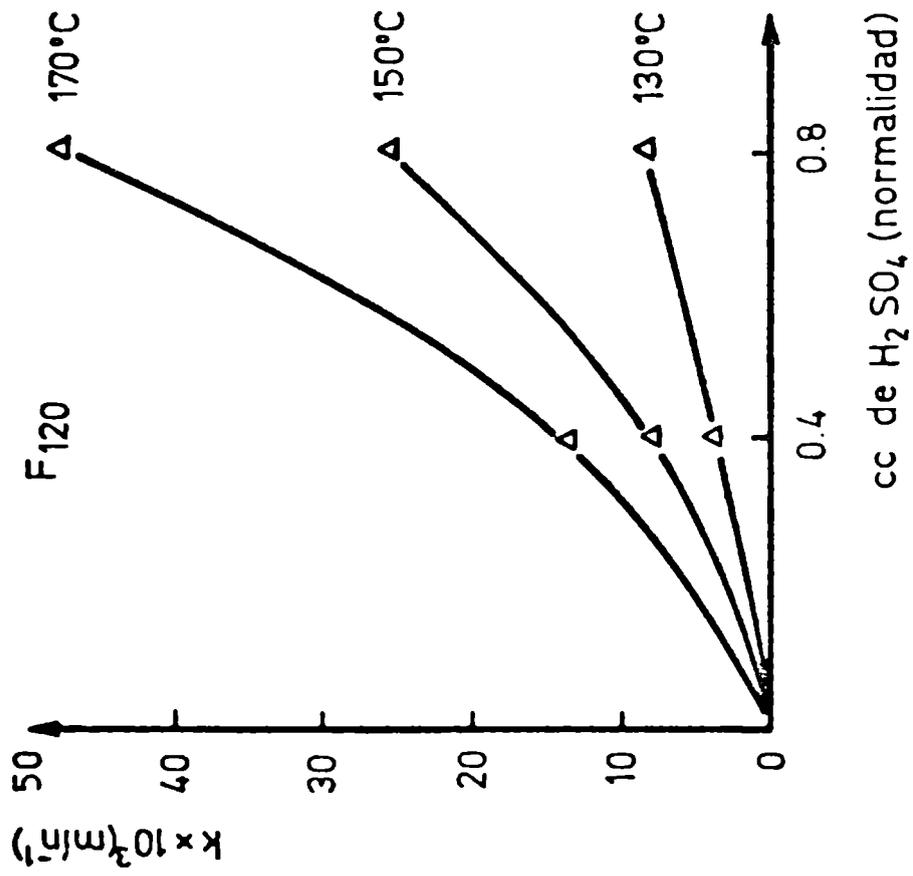


FIGURA 54: Constantes de velocidad de reacción en función de la concentración de ácido sulfúrico para F_{120} y F_{300} .

6.3.4. Correlación entre parámetros cinéticos y tratamiento mecánico

En el capítulo (6.2.) hemos estudiado cómo influye el tiempo de tratamiento mecánico en la disolución ácida de estos materiales. Hemos comprobado un aumento creciente de la reactividad del sólido (FIGURA 28), que se manifiesta en los porcentajes de aluminio extraídos.

Paralelamente se conocen en profundidad las alteraciones fisicoquímicas y estructurales que ocurren en el sólido debidas al tratamiento a que es sometido.

Podremos relacionar ahora, un parámetro cinético como es la constante de velocidad de reacción con el tratamiento mecánico.

En la FIGURA 55 se han graficado las constantes de velocidad de reacción (k) en función del tiempo de tratamiento θ . En la gráfica se observa que el tratamiento mecánico influye marcadamente en las constantes de velocidad de reacción y éstas aumentan siguiendo una ley de tipo potencial con el tiempo de tratamiento θ . Sin embargo, el tiempo de tratamiento mecánico no es una variable válida, que se pueda tomar como parámetro. El tiempo de tratamiento θ , depende de muchas variables que difícilmente puedan reproducirse, en sistemas similares. Es decir el tiempo θ sólo define el estado estructural del sólido para las condiciones de tratamiento mecánico utilizados en este trabajo.

Buscaremos entonces una variable tal que defina el estado estructural del mineral, independientemente del método o camino utilizado para alcanzar dicho estado de desorden.

La superficie específica determinada por el método BET es utilizada por muchos autores como variable, en la comparación de reactividad de sólidos cuya superficie específica ha sido aumentada por molienda. Se calcularon, en-

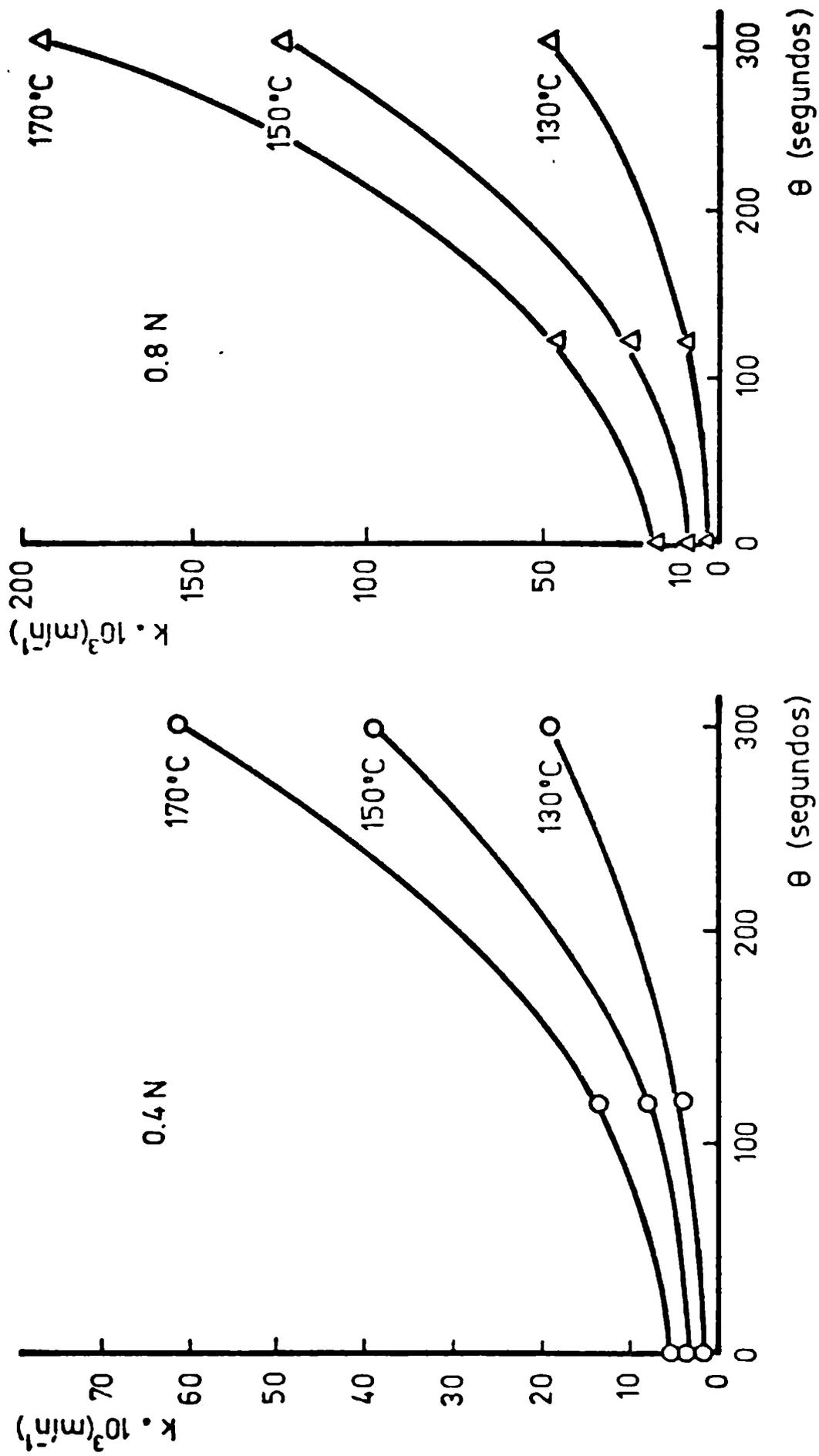


FIGURA 55: Constantes de velocidad de reaccion en función del tiempo de tratamiento mecánico (θ).

tonces, las constantes de velocidad de reacción por unidad de superficie (BET) expuesta al reactivo ácido ($k[\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}]$). Estos cálculos se realizaron para los tres materiales F_0 ($17 \text{ m}^2/\text{g}$); F_{120} ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) y F_{300} ($47 \text{ m}^2/\text{g}$). Las constantes de velocidad de reacción por m^2 resultantes, como así también las relaciones que se plantearon entre ellas, no guardaron ninguna proporcionalidad con el aumento de superficie específica (BET) observada en estos materiales.

Vemos así que la $S_g(\text{BET})$ no es una variable válida que represente el grado de tratamiento mecánico alcanzado. La superficie específica determinada por adsorción de N_2 (BET) no representa la superficie real del sólido expuesta al ácido, ya que la molécula de N_2 no detecta microporos que son accesibles al reactivo ácido (H^+) y contribuyen por lo tanto a la superficie de reacción.

Debemos elegir una propiedad que defina realmente al estado estructural del sólido. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) parece ser una propiedad adecuada, puesto que las dislocaciones y defectos superficiales, medidos a través de la densidad de cargas superficiales residuales, es un parámetro que define más exactamente el estado estructural del sólido. Podemos asimilar el valor de la CIC a la cantidad de sitios activos superficiales que existen en el sólido, y proponer que son estos sitios activos los responsables del aumento de la reactividad química del sólido frente al reactivo ácido.

En primer lugar, se ha de obtener una expresión matemática que relacione el tiempo de tratamiento θ con la CIC. Ha de hallarse una ecuación que represente la curva de la FIGURA 15 (ver 6.1.6.).

Por regresión de los datos experimentales, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{100}{100 - \text{CIC} + 15} = (a\theta)^b$$

donde a y b son constantes a determinar. Se ha estimado un valor de 100 para la CIC máxima alcanzable a tiempos de tratamiento muy largos. El valor 15 corresponde a la CIC inicial (F_0).

Tomando logaritmos a ambos miembros, tenemos:

$$\ln \ln \frac{100}{115 - \text{CIC}} = b \ln a + b \ln \theta$$

que es una expresión del tipo $y = A + BX$, donde $A = b \ln a$; $B = b$ y $x = \ln \theta$, utilizando los valores de θ en segundos y de CIC en meq/100g.

En la FIGURA 56 se ha graficado esta expresión, observándose un buen ajuste de los valores experimentales. Los parámetros de la recta obtenida son los siguientes:

Ordenada al origen ($b \ln a$) = 5,40

Pendiente = 0,86

Mediante los valores hallados podemos escribir la expresión final

$$\ln \frac{100}{115 - \text{CIC}} = (1,90 \times 10^{-3} \theta)^{0,86}$$

$$\ln \frac{100}{115 - \text{CIC}} = 4,60 \times 10^{-3} \theta^{0,86}$$

$$\theta = 5,26 \times 10^2 \left[\ln \frac{100}{115 - \text{CIC}} \right]^{1,16} \quad (11)$$

Hemos supuesto 100 como el valor máximo que alcanza la capacidad de intercambio. Es decir que a tiempos de tratamiento (θ) muy grandes existe un valor de $(\text{CIC})_\infty$ que hemos supuesto de 100 meq/100g. Iteraremos la función(11) a fin de establecer la exactitud del valor propuesto:

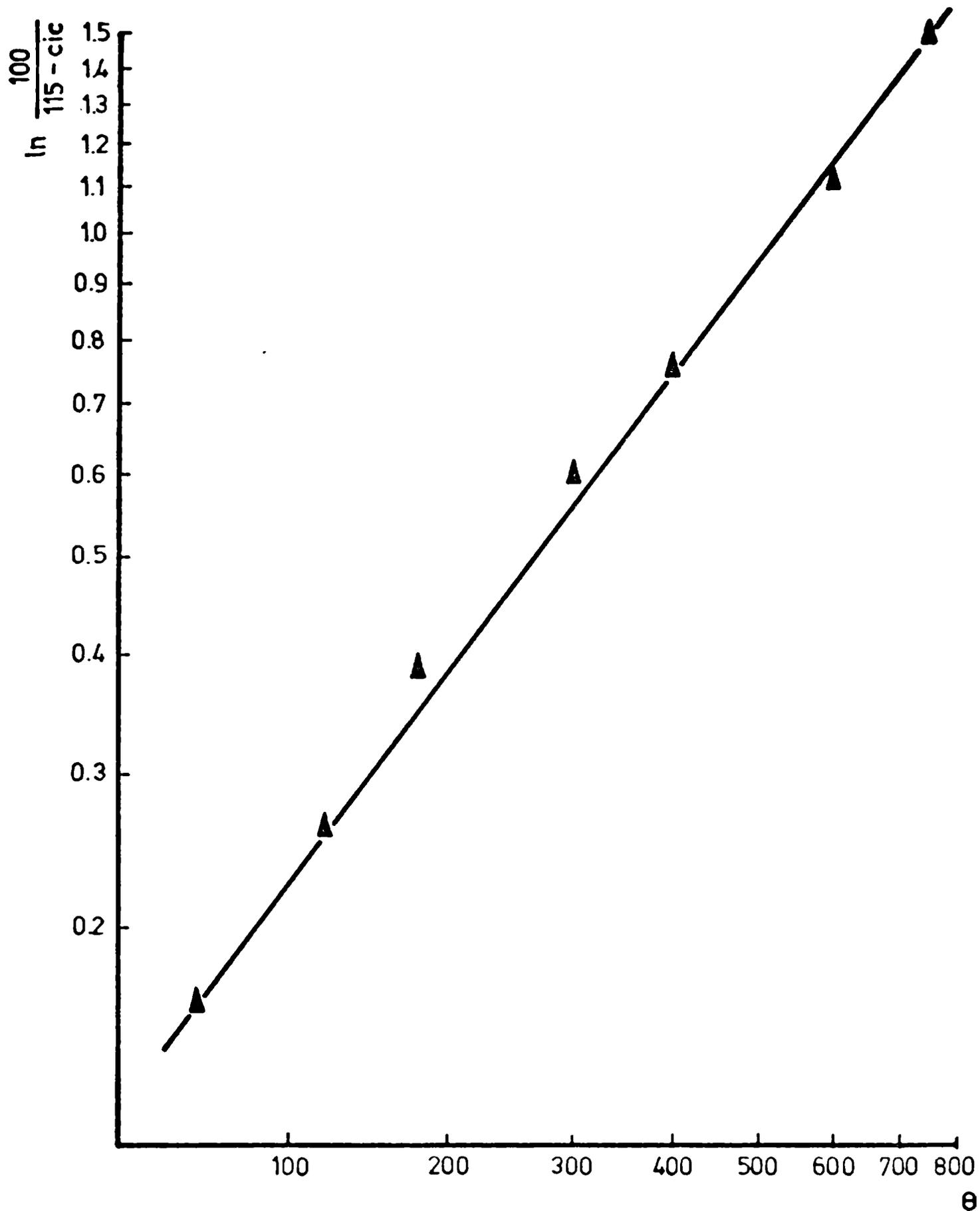


FIGURA 56: Relación entre $\ln \frac{100}{115 - \text{CIC}}$ y el tiempo de tratamiento mecánico (θ).

$$\ln \frac{(CIC)_{\infty}}{(CIC)_{\infty} + 15 - CIC} = (a\theta)^b$$

$$\frac{(CIC)_{\infty} + 15 - CIC}{(CIC)_{\infty}} = e^{-(a\theta)^b}$$

$$\frac{(CIC)_{\infty}}{15 - CIC} = \frac{1}{e^{-(a\theta)^b} - 1}$$

Mediante esta última expresión y con los valores de CIC, a, b y θ encontramos los siguientes valores para $(CIC)_{\infty}$:

| θ | CIC | $(CIC)_{\infty}$ |
|----------|-----|------------------|
| 60 | 30 | 104 |
| 120 | 38 | 93 |
| 180 | 47 | 97 |
| 300 | 60 | 97 |
| 400 | 68 | 97 |
| 600 | 83 | 101 |
| 750 | 92 | 101 |

El valor medio $(CIC)_{\infty} = 99$, por lo cual podemos considerar que la ecuación (11) es una expresión apropiada para relacionar θ y CIC.

Se ha de buscar ahora una expresión matemática que represente las curvas de la FIGURA 55, que muestran la variación de $k(\text{min}^{-1})$ en función de θ .

Proponiendo una expresión de la forma

$$k = k_0 + f(\theta)$$

donde k_0 son las constantes de velocidad de reacción para F_0 , o sea el mineral sin tratar mecánicamente. Para $f(\theta) = w\theta^z$; donde w y z son constantes.

$$k = k_0 + w\theta^z$$

$$\ln(k-k_0) = \ln w + z \ln \theta$$

Introduciendo la expresión (11) de θ hallada en función de la CIC, tenemos:

$$\ln(k-k_0) = \ln w + z \ln \left[5,26 \times 10^2 \left(\ln \frac{100}{115-CIC} \right)^{1,16} \right]$$

La regresión lineal de la ecuación dará rectas de sólo dos puntos. Pero aún así se podrá verificarla dada la gran cantidad de datos experimentales. En la TABLA 29 se pueden observar los valores de z y w hallados a partir de todos los valores disponibles.

La expresión final hallada es de la forma:

$$k = k_0 + 4,64 \times 10^{-7} \left[5,26 \times 10^2 \left(\ln \frac{100}{115-CIC} \right)^{1,16} \right]^{2,1}$$

En una forma reducida:

$$k = k_0 + 0,24 \left[\ln \frac{100}{115-CIC} \right]^{2,4} \quad (12)$$

En la TABLA 30 se muestran los valores experimentales utilizados para el cálculo de k mediante la ecuación (12) y la comparación de los valores obtenidos con los k experimentales.

| T(°C) | C(N) | CIC($\frac{\text{meq}}{100\text{g}}$) | $\ln k$ | $\ln(k-k_0)$ | $\ln w$ | w | z |
|-------|------|---|---------|--------------|---------|-----------------------|-----|
| 130 | 0,4 | 15 | -6,44 | -∞ | -16,2 | $9,2 \times 10^{-9}$ | 2,1 |
| | | 38 | -5,57 | -6,12 | | | |
| | | 60 | -3,97 | -4,06 | | | |
| | 0,8 | 15 | -5,84 | -∞ | -15,9 | $12,4 \times 10^{-8}$ | 2,3 |
| | | 38 | -4,80 | -5,24 | | | |
| | | 60 | -3,00 | -3,06 | | | |
| 150 | 0,4 | 15 | -5,68 | ∞ | -15,6 | $16,8 \times 10^{-8}$ | 2,2 |
| | | 38 | -4,84 | -5,40 | | | |
| | | 60 | -3,24 | -3,33 | | | |
| | 0,8 | 15 | -4,83 | -∞ | -13,4 | $15,2 \times 10^{-7}$ | 2,0 |
| | | 38 | -3,68 | -4,06 | | | |
| | | 60 | -2,08 | -2,15 | | | |
| 170 | 0,4 | 15 | -5,20 | -∞ | -14,2 | $6,8 \times 10^{-7}$ | 2,0 |
| | | 38 | -4,29 | -4,80 | | | |
| | | 60 | -2,79 | -2,89 | | | |
| | 0,8 | 15 | -4,03 | -∞ | -12,2 | $50,3 \times 10^{-7}$ | 1,9 |
| | | 38 | -3,04 | -3,51 | | | |
| | | 60 | -1,63 | -1,73 | | | |

TABLA 29: Cálculo de las constantes w y z.

| T (°C) | C(N) | $k_0 \times 10^3$ | CIC ($\frac{\text{meq}}{100\text{g}}$) | $5,26 \times 10^{-2} \left[\ln \frac{100}{115 - \text{CIC}} \right]^{1,16}$ | k_E (exp) | k_C (calc.) | k_C/k_E |
|--------|------|-------------------|--|--|-----------------------|-----------------------|-----------|
| 130 | 0,4 | 1,6 | 38 | 111 | $3,8 \times 10^{-3}$ | $10,8 \times 10^{-3}$ | 2,8 |
| | | | 60 | 290 | $1,9 \times 10^{-2}$ | $7,0 \times 10^{-2}$ | 3,7 |
| | 0,8 | 2,9 | 38 | 111 | $8,2 \times 10^{-3}$ | $12,0 \times 10^{-3}$ | 1,5 |
| | | | 60 | 290 | $5,0 \times 10^{-2}$ | $7,2 \times 10^{-2}$ | 1,4 |
| 150 | 0,4 | 3,4 | 38 | 111 | $7,9 \times 10^{-3}$ | $12,6 \times 10^{-3}$ | 1,6 |
| | | | 60 | 290 | $3,9 \times 10^{-2}$ | $7,2 \times 10^{-2}$ | 1,8 |
| | 0,8 | 8,0 | 38 | 111 | $25,3 \times 10^{-3}$ | $17,2 \times 10^{-3}$ | 0,7 |
| | | | 60 | 290 | $12,5 \times 10^{-2}$ | $7,7 \times 10^{-2}$ | 0,6 |
| 170 | 0,4 | 5,5 | 38 | 111 | $13,7 \times 10^{-3}$ | $14,7 \times 10^{-3}$ | 1,1 |
| | | | 60 | 290 | $6,1 \times 10^{-2}$ | $7,4 \times 10^{-2}$ | 1,2 |
| | 0,8 | 17,8 | 38 | 111 | $47,7 \times 10^{-3}$ | $27,0 \times 10^{-3}$ | 0,6 |
| | | | 60 | 290 | $19,5 \times 10^{-2}$ | $8,7 \times 10^{-2}$ | 0,4 |

TABLA 30: Cálculo de las constantes de velocidad de reacción (k_C) mediante la ecuación (12) y comparación con las halladas experimentalmente (k_E)

Se puede aceptar que existe una buena concordancia entre los valores de k calculados mediante la expresión (2) y los experimentales si tenemos en cuenta que estamos relacionando dos parámetros de características muy diferentes: por un lado la constante de velocidad de reacción que representa la cinética de disolución y por otro uno netamente textural como es la CIC.

Estos resultados permiten proponer una asimilación del proceso a la imagen física dada por el modelo cinético de control por nucleación y crecimiento.

En las reacciones heterogéneas con productos sólidos, los núcleos de estos productos deben alcanzar un tamaño crítico de estabilidad termodinámica que permita su posterior crecimiento. Es así que las sucesivas etapas que componen un proceso tal pueden resumirse en:

- Aporte difusional de reactivos a la interfase de reacción.
- Reacción química (rotura de enlaces químicos y eventual establecimiento de nuevos).
- Difusión de las moléculas de producto hasta los núcleos de tamaño inferior al tamaño crítico o en crecimiento.
- Nucleación de producto (es decir, el proceso por el cual los núcleos de producto alcanzan tamaño crítico).
- Crecimiento de los núcleos y difusión de los productos de reacción hacia fuera de la zona de la interfase de reacción.

El sistema que se está considerando, nos permite simplificar esta imagen, ya que no existe velocidad de nucleación, puesto que considera que todos los núcleos (representados por los sitios activos superficiales) están presentes en el momento de iniciarse el proceso. Además, dado que los iones Al^{+++} son estables como entes individuales en la solución, no existen limitaciones

cinéticas por el pequeño tamaño de los núcleos de producto.

De todas maneras, a los efectos del estudio cinético se debe considerar que el movimiento de la interfase de reacción está regido por la velocidad de crecimiento de la fase producto, aunque ésta, en realidad, desaparezca de la zona de reacción por difusión hacia el seno de la solución.

Estas consideraciones nos permiten reducir este sistema al esquema siguiente:

- i) - Difusión de los H^+ hacia la superficie.
- ii) - Intercambio $H^+ \rightleftharpoons Al^{+++}$
- iii) - Hidratación y difusión de los Al^{+++} hacia la solución.

De las tres etapas posibles, la única que responde a un mecanismo representable por la nucleación y crecimiento de la fase producto es la de hidratación y difusión de los Al^{+++} hacia la solución, ya que de estar controlado el proceso por las etapas i) ó ii), su cinética debería responder a ecuaciones representativas de control difusional o por reacción química, respectivamente.

La difusión de los iones Al^{+++} hacia la solución entonces, controlaría la disponibilidad de superficie sólida "fresca" para la continuación de la reacción.

6.3.5. Conclusiones

- El modelo cinético de control por nucleación de productos, propuesto por Hulbert, se cumple para los tres materiales estudiados. La reacción estará representada, entonces, por una expresión cuya forma general es:

$$\ln \frac{1}{1-x} = (kt)^m$$

- La reacción se inicia en los sitios activos o preferenciales que posee el sólido. A partir de ellos se produce la disolución del Al^{+++} , formándose huecos en el sólido que crecen continuamente, determinando el avance de la interfase de reacción.

- Esta velocidad de avance de interfase estará controlada por la velocidad de difusión del Al^{+++} hacia la solución, de tal manera de dejar superficie sólida disponible para el ataque del H^+ , cuya difusión es relativamente rápida.

- Los sitios activos o preferenciales de ataque en el sólido se encuentran inicialmente presentes en los tres materiales. Para las muestras tratadas mecánicamente la cantidad de estos sitios ha sido aumentada considerablemente. Esto hace crecer la velocidad de reacción.

- En los materiales tratados mecánicamente (F_{120} y F_{300}), la cantidad de sitios activos estaría en "exceso" frente a los H^+ ; por lo tanto la concentración del ácido no influirá mayormente en los valores de A. Mientras que para F_0 la concentración del ácido (H^+) es relevante en cuanto a su influencia en el factor de frecuencia A, dado que la baja cantidad de sitios activos haría que el número de H^+ sobre la superficie controle la creación de nuevos huecos (núcleos) por avance de la interfase de reacción. Esto explicaría el aumento de A con la concentración y la aparición del efecto de compensación entre A

y E.

- En los materiales F_{120} y F_{300} este efecto se encuentra muy disminuído por las razones ya explicadas.
- Matemáticamente, nuestra reacción responde a un modelo de nucleación y crecimiento como es el de Hulbert. La imagen física de la disolución no es muy diferente a considerar la nucleación de producto y su crecimiento. La diferencia física es que los núcleos están inicialmente presentes en forma de sitios activos, a partir de los cuales crecen en forma de huecos por el avance de la interfase de reacción. Estos huecos se generan por la disolución del Al^{+++} y aumentan su tamaño controlados por la difusión de producto (Al^{+++}) a la solución.
- A similitud de los núcleos, estos huecos no pueden desaparecer por inestabilidad termodinámica por tamaño crítico, por ello sólo tenemos velocidad de avance de la interfase.
- El aumento de las constantes de velocidad de reacción, acompañado de una aparente disminución de la energía de activación, se justifica entonces por las alteraciones provocadas en la estructura y que se incrementan a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento mecánico.
- La capacidad de intercambio catiónico parece ser una propiedad que relaciona con buena aproximación los parámetros cinéticos con el estado estructural de estos materiales.

6.4. ALTERACIONES EN LA ESTRUCTURA POR EL ATAQUE ACIDO

6.4.1. Espectrometría de infrarrojo

Con el objeto de obtener conclusiones desde el punto de vista estructural que permitan dilucidar el mecanismo de la reacción caolinita -H₂SO₄, se realizó un estudio por IR de los residuos sólidos de F₀, obtenidos luego de la reacción. Para ello se prepararon pastillas de BrK con residuos de distinto grado de ataque (conversión), además de la caolinita original (F₀) sin atacar.

En las FIGURAS 57 y 58 se han superpuesto los espectros de IR de los residuos sólidos ordenados según conversiones crecientes.

Analizando estas figuras puede observarse la progresiva desaparición de las bandas de la caolinita original, restando en el residuo sólido solamente sílice amorfa.

En la FIGURA 58 se han representado las bandas correspondientes a los estiramientos de oxhidrilos. Estas bandas disminuyen su intensidad más aceleradamente a partir de una conversión de aproximadamente 0,70 hasta convertirse en una banda ancha centrada en 3500 cm⁻¹ que corresponde al H₂O adsorbida por el gel de sílice.

Las intensidades de algunas bandas características fueron evaluadas cuantitativamente mediante el cálculo del coeficiente de absorción paralelo (K).

El cálculo de este coeficiente de absorción incluye el área de la banda y el peso de la pastilla de BrK.

En el APENDICE II se desarrollan los métodos de evaluación cuantitativa de bandas de IR. Se eligieron en primer término cuatro bandas, todas ellas de la zona de las deformaciones. Los enlaces a que corresponden son los siguientes:

Al-OH (915 cm^{-1} ; I), Si-O-Al (540 cm^{-1} ; J) Si-O (475 cm^{-1} ; P) y Si-O (692 cm^{-1} ; O). Es de aclarar que sólo la banda Si-O centrada en 475 cm^{-1} aparece también en el espectro del gel de sílice.

En la FIGURA 59 se han representado gráficamente los valores de K en función de la conversión para las cuatro bandas estudiadas. Para los enlaces Al-OH y Si-O-Al se observa un aumento de la intensidad en una primera etapa para luego disminuir abruptamente a partir de un 0,75 de conversión.

Los enlaces Si-O mantienen constante su intensidad para luego disminuir a partir del mismo valor de conversión 0,75.

Se evaluaron además dos picos que corresponden al enlace Si-O que se encuentran a números de onda mayores, es decir en la zona de los estiramientos. El pico centrado en 1004 cm^{-1} (F) corresponde a la vibración paralela a las capas (0° basales). La banda de 1105 cm^{-1} (E) es atribuida a la vibración perpendicular a las capas (en el sentido del eje c). Según GASTUCHE (87) la banda de 1100 cm^{-1} aparece ensanchada en el espectro de la sílice amorfa (FIGURA 57) como producto de la degeneración de la vibración paralela centrada en 1004 cm^{-1} ; es decir se corre hacia frecuencias más altas.

La evaluación de estas bandas se realizó mediante la expresión de absorción dada por MILLER (40), por lo dificultosa que resultaba la estimación de $\Delta\nu$ 1/2. La relación de absorancias (R) de estas dos bandas está representada en la FIGURA 60. Se observa que esta relación permanece aproximadamente constante hasta un valor de 0,70 de conversión, a partir del cual descende bruscamente.

6.4*2. Difracción por rayos X

Se realizó un estudio por difracción de rayos X de las muestras atacadas, en forma cualitativa. En la FIGURA 61 se han superpuesto los diagramas obte-

nidos. En ellos se puede observar la disminución gradual de las intensidades de las reflexiones que corresponden a los distintos planos. La muestra de máxima conversión (0,94) sólo posee dos reflexiones que corresponden a los planos (001) y (002), pero muy disminuídas en intensidad y definición respecto a las de la muestra original. La reflexión que corresponde al plano (002) se ha desdoblado en dos picos.

Se observa además que entre los ángulos $2\theta=20^\circ$ y $2\theta=30^\circ$ aparece muy aumentado el fondo continuo debido a la presencia de sílice amorfa.

6.1.3. Microscopía electrónica (SEM,TEM)

En la FIGURA 62 pueden observarse las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) de la caolinita (F_0) con diferentes grados de ataque ácido (conversión).

La muestra de mayor conversión ($x \approx 0,95$) fue tratada con solución de NaOH 0,05N a temperatura ambiente de manera de eliminar selectivamente el gel de sílice que recubría originariamente estas partículas. Mediante este tratamiento es posible observar el "esqueleto" remanente luego de una extracción casi total del aluminio.

Las partículas con ataque intermedio ($x \approx 0,50$) muestran que la disolución no es igualmente intensa en toda su superficie. Existen efectivamente sitios preferenciales de ataque donde la disolución conduce a la formación de "huecos" en el sólido. De esta manera las partículas no conservan su forma hexagonal original.

Este hecho concordaría con la imagen física propuesta para el proceso de disolución, en lo que respecta a su iniciación en sitios especialmente activos, cuya densidad superficial podría aumentarse por tratamiento mecánico.

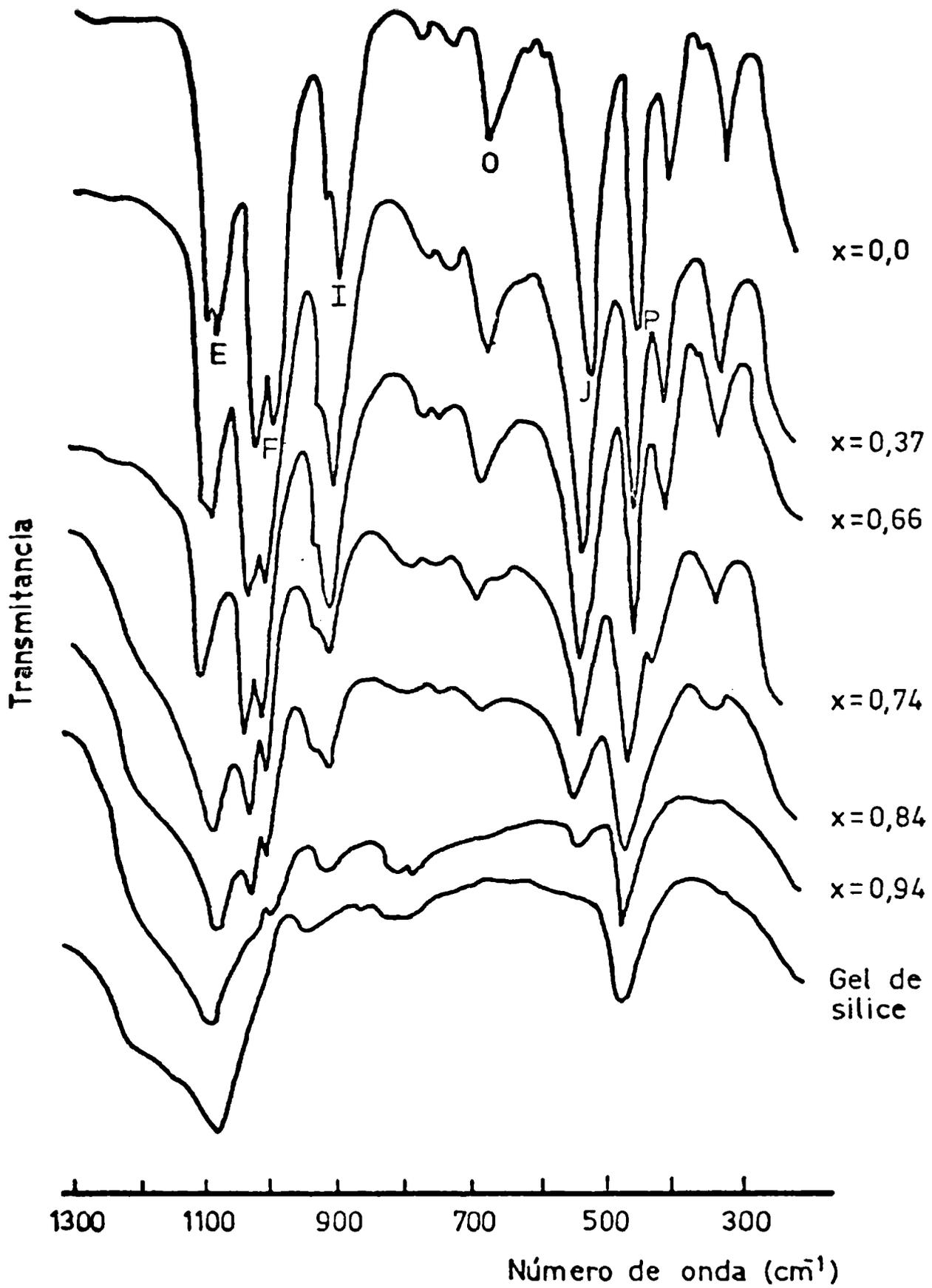


FIGURA 57: Evolución de los espectros IR de la caolinita con el grado de ataque y espectro del gel de sílice, entre 1300 y 300cm⁻¹.

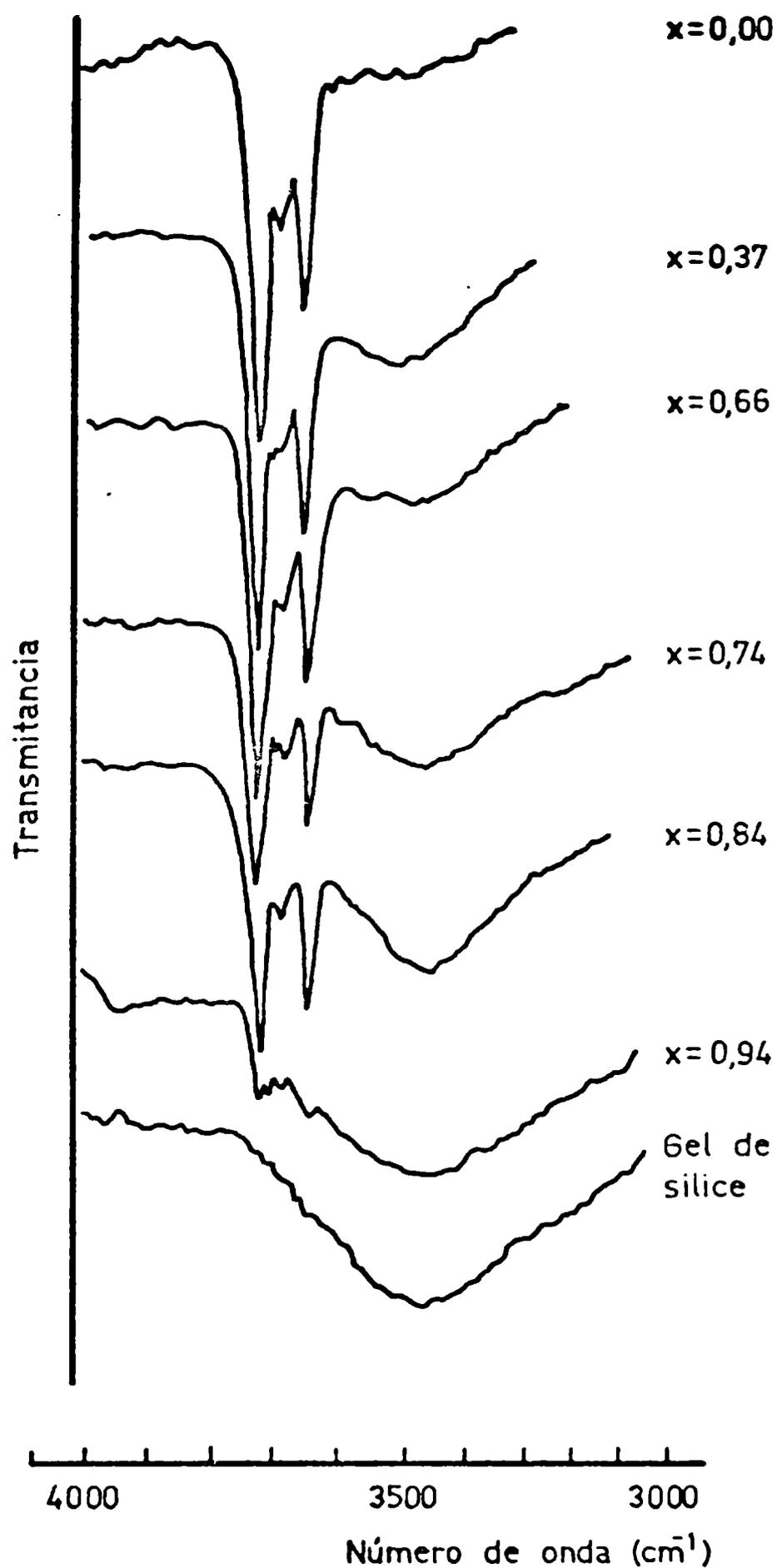


FIGURA 58: Evolución de los espectros IR de la caolinita con el grado de ataque, entre 4000 y 3000 cm⁻¹.

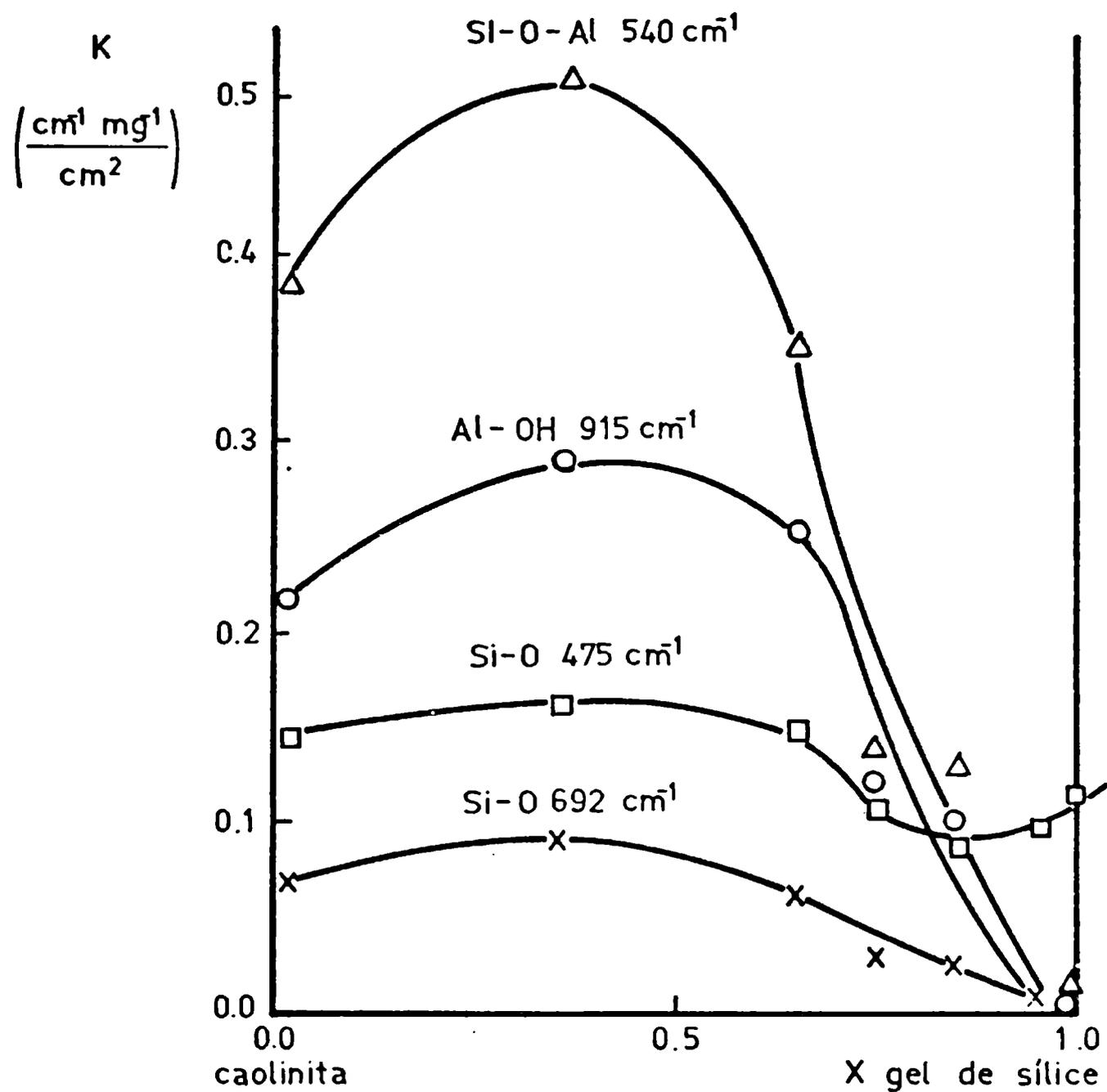


FIGURA 59: Coeficiente de absorción paralelo (K) en función de la conversión para las principales bandas de IR de la caolinita.

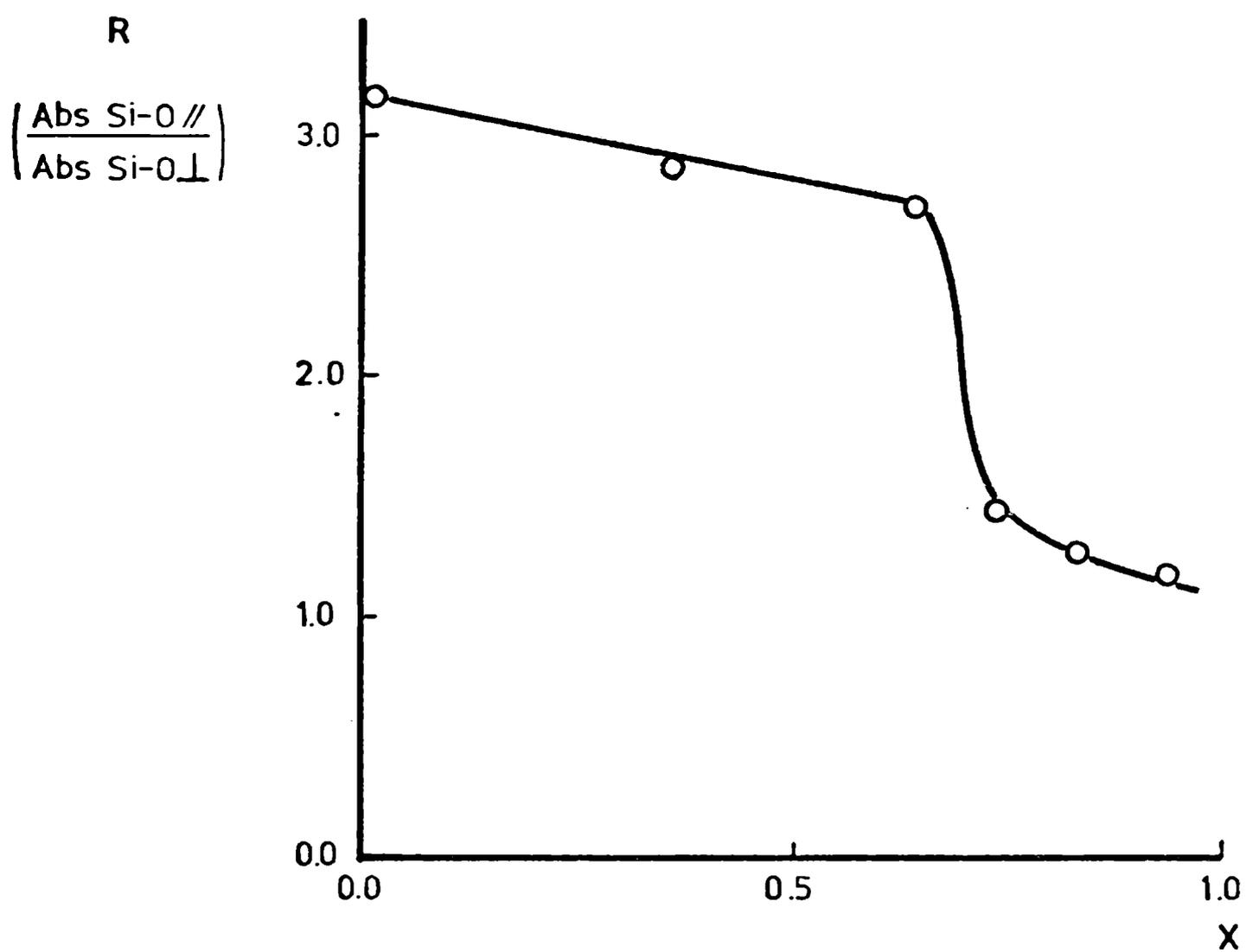


FIGURA 70: Cociente de las absorciones F/E, de los enlaces Si-O, en función de la conversión (x).

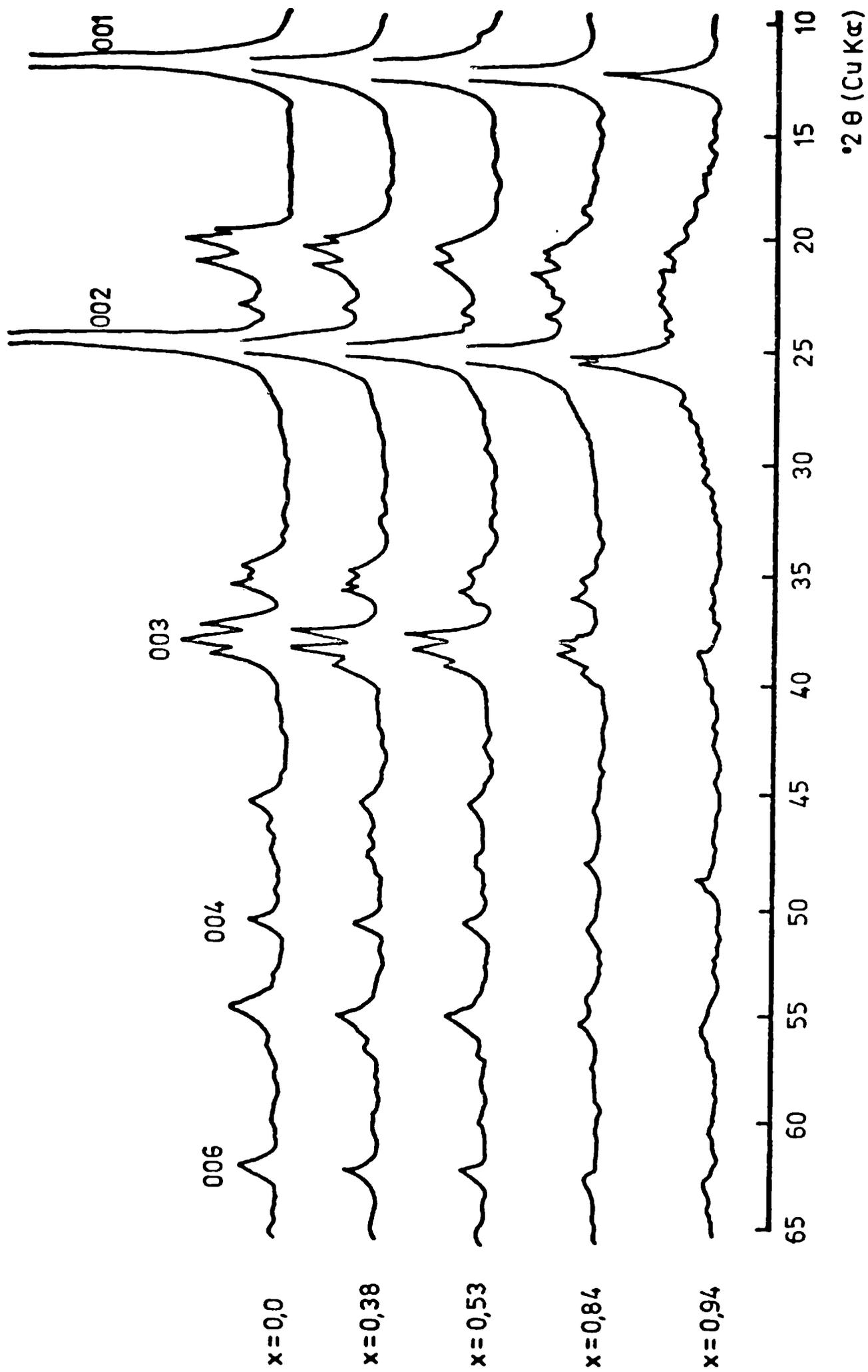


FIGURA 61: Evolución de los difractogramas de Rx de la caolinita con la conversión (x).

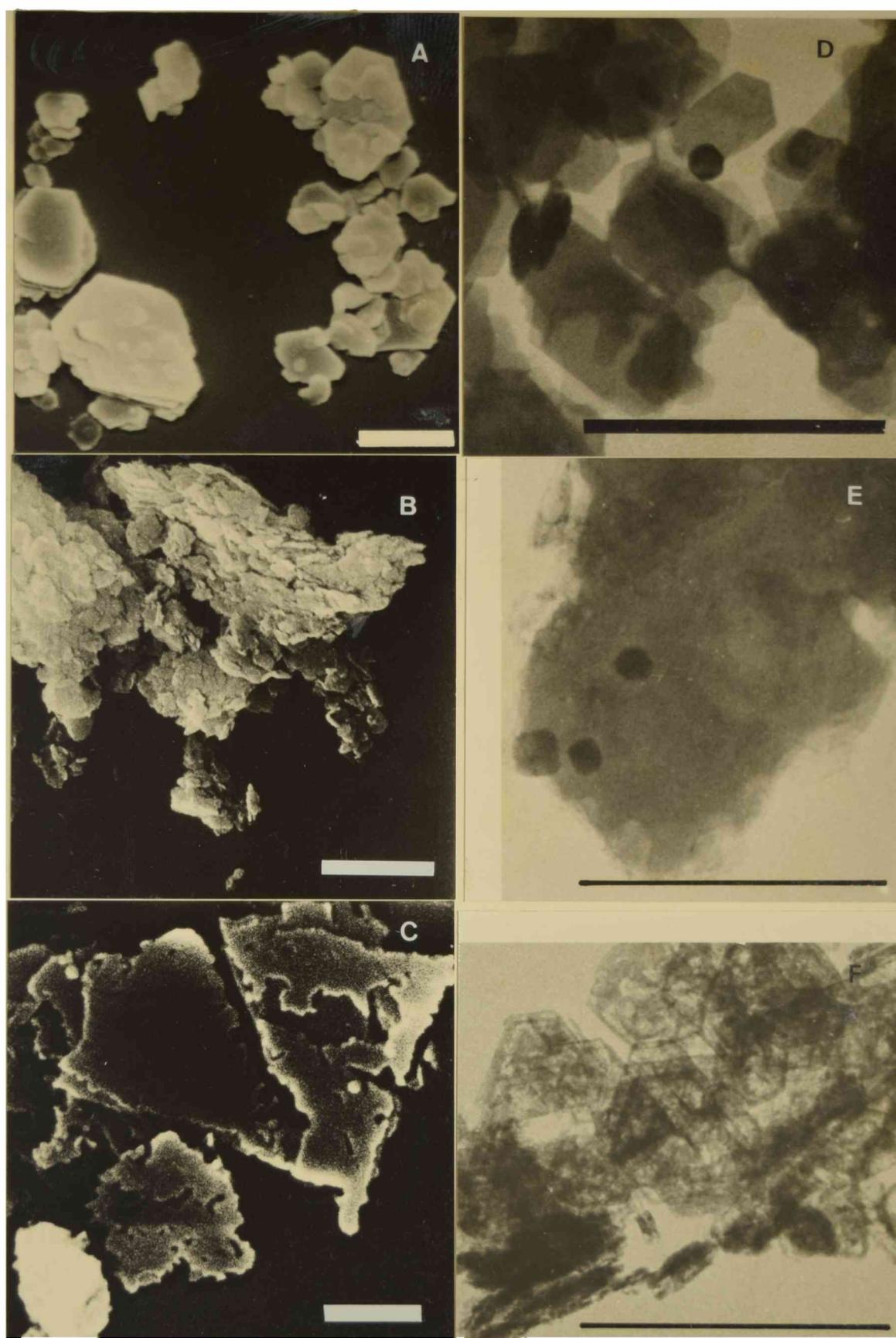


FIGURA 62: Microscopía electrónica (la escala equivale a 1 μm).

SEM - A: F_0 ; B: $x= 0,50$; C: $x= 0,95$ (NaOH)

TEM - D: F_0 ; E: $x= 0,65$; F: $x= 0,90$ (NaOH)

6.4.4. Conclusiones

En la FIGURA 59, se observó que para conversiones inferiores a 0,5, hay un aumento del coeficiente de absorción paralelo (K), para todas las bandas evaluadas. Este aumento es más intenso para aquellos enlaces donde interviene el aluminio.

Sería lógico esperar un decrecimiento gradual de la intensidad de las absorciones de que son responsables estos enlaces a medida que aumenta la conversión. Sin embargo, debemos considerar que durante la disolución existe una eliminación de átomos (Al) de la superficie del cristal que provoca un aumento de los sitios de dispersión de la radiación infrarroja. Se produce además la separación de las capas del mineral entre sí (delaminación). Este fenómeno contribuye al aumento de K ya que se incrementa la superficie expuesta a la radiación infrarroja.

La intensidad creciente de la banda E (FIGURA 57) indica que el gel de sílice aparece gradualmente con el aumento en la conversión. La banda E representa la aparición de sílice como producto de reacción, mientras que la banda F, da idea de la cantidad de caolinita sin reaccionar. El cociente de las absorciones de las bandas F y E (F/E) (FIGURA 60) debería disminuir con el aumento de conversión, a semejanza de una curva extracción vs. tiempo. Sin embargo este cociente permanece prácticamente constante hasta conversiones del orden de 0,7 , para luego caer abruptamente.

Las bandas de estiramientos -OH (FIGURA 58) muestran que la disminución de intensidades no es gradual con el aumento de conversión, sino que éstas disminuyen rápidamente a partir de conversiones cercanas a 0,8.

Para todas las bandas evaluadas, se debería esperar aun en forma cualitativa un aumento progresivo de las absorciones debidas al gel de sílice en

detrimento de las absorciones propias de la caolinita. Sin embargo, en todos los casos se observó un "derrumbe" estructural que ocurre cuando se alcanzan conversiones cercanas a 0,70.

De lo expuesto y con referencia a la espectrometría de infrarrojo, podemos concluir que la evolución de las distintas bandas tomadas en consideración, no reflejan fielmente el progreso de la reacción en cuanto a la cantidad de aluminio extraído. Por lo tanto, no es posible asimilar los cambios que ocurren en las bandas de absorción con las curvas cinéticas de conversión-tiempo. Con respecto a la difracción de RX. (FIGURA 61), la reflexión (001) persiste aún cuando todo el aluminio ha sido extraído, es decir no existen octaedros de aluminio (AlO_6). La disminución de la intensidad de la reflexión (001) no ocurre proporcionalmente al aumento de conversión, sino que es más acentuada en las primeras etapas de la reacción. El mismo criterio debemos aplicar a la reflexión (006) cuya posición permanente constante durante todo el ataque. Es posible que al final del ataque (altas conversiones $> 0,9$), para muchos cristales que han sido profundamente atacados, las capas (001) que aún permanezcan produzcan difracción a los RX. Otra posibilidad es admitir que existe un reemplazo de los aluminios por iones hidronio. De esta forma quedaría un esqueleto, formado por tetraedros de sílice y octaedros de $O^=$ y H_3O^+ .

7. CONCLUSIONES FINALES

Las conclusiones obtenidas del presente trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

- El tratamiento mecánico, produce la aglomeración de partículas inicialmente dispersas. Estos aglomerados se forman por la elevada energía superficial que adquieren las partículas y deben su superficie específica (BET) a la creación de microporos generados durante el tratamiento.
- El molino produce sólo efectos mecanoquímicos, ya que se mantiene constante la composición química de estos materiales a lo largo de todos los tiempos de tratamiento.
- No existen efectos térmicos durante el tratamiento mecánico. Aparte la capacidad de intercambio catiónico, alcanza valores sólo comparables con los minerales del grupo de las esmectitas.
- El tratamiento mecánico produce la disminución de las temperaturas del máximo del pico endotérmico de ATD y de los ΔH de deshidroxilación.
- La disminución de la temperatura del pico endotérmico de ATD de 590 °C, se observa también en las caolinitas desordenadas naturales.
- Los oxhidrilos de la red de la caolinita pierden su condición inicial, ya que el tratamiento hace que se encuentren más débilmente ligados y se pierdan en un continuo, a temperaturas cada vez menores.
- Las técnicas de DRX, IR y SEM, muestran un deterioro estructural progresivo con el tiempo de tratamiento θ .
- Parte del desorden estructural se puede explicar por la existencia de desplazamientos del tipo $\pm b/3$ o traslaciones $\pm 2\pi/3$. Esto se ha observado por DRX en la zona de las reflexiones (hkl) con $k \neq 3n$.
- Tanto por DRX como espectrometría de IR, se observa que el deterioro es-

tructural ocurre principalmente en el sentido del eje c.

- El tratamiento mecánico produce sobre la estructura de la caolinita los siguientes efectos:

a) Aumento del espaciado del plano (001) de 7,15 a 7,20 Å.

b) Disminución del tamaño de cristal, y en consecuencia del número de apilamientos ordenados según el eje c (Mc), de 60 a 25.

c) Aumento de la relación de absorbancias en el infrarrojo de las bandas de 3640 y 3720: Abs 3640/Abs3720.

d) Disminución del índice de cristalinidad de Hinckley.

Estos hechos muestran una disminución de las fuerzas interlaminares y un desorden que crece con θ . Estos fenómenos se observan en las caolinitas naturales de baja cristalinidad (desordenadas).

- El tratamiento mecánico modifica la secuencia de vacancias octaédricas, de tal manera que la celda unidad primitivamente triclínica de la caolinita, adquiere características de pseudomonoclinicidad.

- En las primeras etapas del tratamiento mecánico, los materiales tratados son similares a las caolinitas desordenadas naturales.

- La caolinita tratada durante 60 segundos (F_{60}) es muy similar en su difractograma a una "ball clay" (natural) por la proximidad de sus índices de Hinckley.

- El molino produce la "activación mecánica" de los materiales, que se traduce en un aumento considerable en los porcentajes de aluminio extraído por disolución ácida.

- Para la ecuación cinética propuesta por Hulbert, se observa una disminución del parámetro m, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento θ .

- Se observa una aparente disminución de las energías de activación para la

reacción de disolución en los materiales con mayor tiempo de tratamiento.

- Para F_0 existe un efecto de compensación en los valores aparentes del factor preexponencial y la energía de activación.

- La concentración del ácido afecta notablemente los valores de A para F_0 .

El factor de frecuencia (A) varía como una función elevada a la 11,3.

- La CIC, es un parámetro que puede utilizarse para definir el estado estructural de estos materiales que han sido tratados mecánicamente.

- La CIC es una propiedad mediante la cual es posible estimar la velocidad de disolución de estos materiales en las condiciones utilizadas en este estudio.

- El modelo cinético de Hulbert se cumple para los tres materiales (F_0 , F_{120} y F_{300}).

- La reacción se inicia en sitios activos o preferenciales que posee el sólido y está controlada por la difusión del ion Al^{+++} a la solución.

- El tratamiento mecánico aumenta considerablemente el número de sitios activos ya que incrementa la concentración de defectos del sólido. En consecuencia las constantes de velocidad de reacción aumentan con el tiempo de tratamiento θ .

- El aumento de superficie específica (medida por el método BET) que se produce por la activación mecánica, no genera un aumento proporcional en las constantes de velocidad de reacción (k). Por consiguiente el aumento de la velocidad de reacción no es atribuible al simple hecho de haber aumentado la superficie (BET) expuesta al reactivo ácido.

- Por espectrometría de IR se puede observar que el ataque ácido produce el "derrumbe" estructural de la caolinita cuando se alcanza una conversión cercana a 0,75.

- Los planos (001) y (002) (DRX) persisten aún cuando se alcanzan conversiones cercanas a 1,0.
- A altas conversiones ($>0,90$) es posible admitir la existencia de un esqueleto de tetraedros de sílice y octaedros de H_3^+O .
- La evolución de las bandas de absorción en el IR y de los picos de DRX, no reflejan fielmente el progreso de la reacción en cuanto a la cantidad de aluminio extraído.

Antonio Ayala

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) Singer, F. y Singer, S.S., "Cerámica Industrial", Vol.1. Edit. URMO(1976).
- (2) Aliprandi, G., "Materiaux réfractaries et céramiques techniques".Editions Septima, Paris (1979).
- (3) Kingery, W., "Introduction to Ceramics". John Wiley & Sons, Inc, New York (1960).
- (4) Searle, A. "The Chemistry and Physics of clay and another ceramic materials". Ed. Benn Ltd., London (1960).
- (5) Norton, F.H., "Elements of Ceramics". Addison-Wesley Press, Inc., (1952).
- (6) Millot, G., "Géologie des Argiles" Masson et Cie, Paris (1963).
- (7) Cooper, J.D., "Clay Minerals, facts and problems". U.S. Bureau of Mines, Washington, Bull. 650. (1971).
- (8) Petzold, A., Wissenschaft Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen (Weimar) 13(3), 343-50 (1966).
- (9) Carroll, D., and Starkey, H.C., Clays and Clay Minerals. 19(5), 321-33 (1971).
- (10) Komarow, W.S., Poworozmiuk, L.E., Piushchewskil, I.V., and Zonow, G., Informes de la Academia de Ciencias, USSR 9(7), 450-9(1965).
- (11) Gould, E., Ind. Eng. Chem. 37, 797 (1945).
- (12) Edwards, J. "The Aluminium Industry". Mc. Graw-Hill (1930).
- (13) Henn, J.J., Johnson, P.W., Earle, B.A. III, and Peters, E, "An evaluation of two lime-sinter processes". U.S. Bur.of Mines, Report of Investig. 7299 (Sept. 1969).
- (14) Walthall, J.H., Philip, M., and Stiplin, M.M. Jr., "Production of Alumina from clay". Trans. AIChE 41, 25 (1945).
- (15) Bakr, D.Y., and Abd-El-Wahab, Sprechsaal für Keramik Glas-Email Silikate

23, 923-8 (1963).

- (16) Peters, F.A., Johnson, P.W., and Kirby, R.C., "Five Hydrochloric Acid Processes". U.S. Bur. of Mines, Report of Investig. 6133 (1962).
- (17) Peters, F.A., Johnson, P.W. and Kirby, R.C., "An evaluation of three sulfuric acid processes". U.S. Bur. of Mines, Report of investig. 6229 (1963).
- (18) Safwat, A., and Bakr, M.Y., *Sprechsaal für Keramik Glas-Email Silikate* 98, 11(1965).
- (19) Brime, C. Sancho, J.P., and Verdeja, F., Proc. 4th. Int. Congr. for the Study of Bauxites, Alumina and Aluminium, Athens, Vol. 3, 18-30 (1978).
- (20) Hamer, C.A.; Quon, D.H.H., and Winer, A.A., Proc. 4th. Int. Congr. for the Study of Bauxites, Alumina and Aluminium, Athens, Vol. 3, 96-107(1978).
- (21) Butyagin, P. Yu., "Kinetics and Nature of Mechanochemical Reactions". Russian Chemical Reviews, 40(11), 901-15(1971).
- (22) Boldyrev, V.V., and Avvakumov, E.G., "Mechanochemistry of inorganic Solids" Russian Chemical Reviews, 40(10), 847-59(1971).
- (23) Schrader, R., Kutzer, H., Hoffman, B., *Tonind. Ztg.* 94(10), 410 (1970).
- (24) Scott, T.R., "The recovery of alumina from its ores by a sulfuric acid process". *Extractive Metallurgy of Aluminium* 1, 305-32(1963).
- (25) Brindley, G.W., and Porter, R.D., *Am. Mineral.* 63, 554-62 (1978).
- (26) Bailey, S.W., *Am. Mineral.* 48, 1196-1209 (1963).
- (27) Newnham, R.E., *Min. Mag.* 32, 683 (1961).
- (28) Bailey, S.W., *Am. Mineral.* 60, 175-87 (1975).
- (29) Plancon, A., and Tchoubar, C., *Clays and Clay Minerals* 25, 430-50(1977).
- (30) Brindley, G.W., and Robinson, K., *Trans. Faraday Soc.* 42B, 198-205(1946).
- (31) Murray, H.H., *Am. Mineral.* 39, 97-108(1954).

- (32) Zvyagin, B.B., "Electron Diffraction Analysis of Clay Mineral Structures". Plenum Press, New York. (1967).
- (33) Noble, F.R., Clay Minerals 9, 71-81 (1971).
- (34) Johns, W.D., and Murray, H.H., "Empirical Crystallinity Indexes for kaolinite, Program Abstracts". Geological Society of America, Pittsburgh Meeting. Nov. 2-4 (1959).
- (35) Ormsby, W.C., Shartsis, J.M., and Woodside, K.H., J. Amer. Ceram. Soc. 45(8), 361-6 (1962).
- (36) Hinckley, D.W., Clays and Clay Minerals 13, 229 (1963).
- (37) Farmer V.C., "Infrared Spectra of Minerals". Mineralogical Society, London p. 341(1974).
- (38) Stubican, V., and Roy, R., Am. Mineral. 46, (1) 32 (1961).
- (39) Jacobs, H., Thèse. Université Catholique de Louvain. Louvain-la-Neuve, Belgique (1971).
- (40) Miller, J.G., J. Phys. Chem. 65(5), 800-4(1961).
- (41) Keeling, P.S., Trans. Brit. Ceram. Soc. 64(3), 137-51(1965).
- (42) Elsass, F., and Oliver, D., Clay Minerals 13(3), 299-309(1978).
- (43) Launer, J.P., Am. Mineral. 37, 764 (1952).
- (44) Farmer, V.C., and Russell, J.D., Spectrochimica Acta 22, 389-98 (1966).
- (45) Rouxhet P.G., Samudacheata N., Jacobs H. and Anton, O., Clay Minerals 12, 171-9 (1977).
- (46) Farmer, V.C., and Russell, J.D.; "Proc. 15th Int. Conf. Clays and Clay Minerals, Pittsburgh"; 121-42 (1966).
- (47) Parker, T.W., Clay Minerals 8, 135-41(1969).
- (48) Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S., and Inczedy, J., Clays and Clay Minerals 25, 451-6 (1977).

- (49) Miller, G.S. and Oulton, T.D., *Clays and Clay Minerals* 20, 389-90 (1972).
- (50) Barrios, A., Plancon, A., Cruz, M.I., and Tchoubar, C., *Clays and Clay Minerals* 25, 422-9 (1979).
- (51) Lietard, O., "Contribution a l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins". Thèse, Institut National Polytechnique de la Lorraine (1977).
- (52) Burton, T.G.; "Changes in the State of Solids due to Milling Processes". *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 44, 37-41 (1966).
- (53) Schrader, R. and Jacob, G., *Chem. Technik*, 18, 414(1966).
- (54) Wang, F.F. Y.; "Treatise on Materials Science and Technology" Vol. 9., Academic Press, (1976).
- (55) Giaque, W.F., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3192(1949).
- (56) Schrader, R. and Hoffman, B., *Z. Phys. Chem.* 369, 41(1969).
- (57) Jamieson, J.C., and Goldsmith, J.R., *Am. Mineral.* 45, 778 (1968).
- (58) Schrader, R., *Abhandl. Deutsch. Akad. Wissenschaften, Berlin, Kl. Chem. Geol., Biol.*, 5, 49 (1966).
- (59) Takahashi, H.; *J. Chem. Soc. Japan*, 32, 235 (1959); 32, 381 (1959).
- (60) Miller, J.G., and Oulton, D.T., *Clays and Clay Minerals* 18, 313-23(1970).
- (61) Touray, J.C., "La Dissolution Des Minéraux. Aspects cinétiques". Masson et Cie., Paris (1979).
- (62) Delmon, B., "Introduction á la cinétique hétérogène". Ed. Technip, Paris (1969).
- (63) Verhoeven, W., et Delmon, B.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 10, 3065-73(1966).
- (64) Gastuche, M.C., et Vielvoye, L., *Memories présentés a la Societé Chimique de France* 4216-21 (1960).
- (65) Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, 7, 1103-12 (1939).

- (66) Avrami, M., *Ibíd.* 8, 212-24(1940).
- (67) Avrami, M., *Ibíd.* 9, 177-84(1941).
- (68) Erofe'ev, B.V., *Comptes Rendus Acad. Sci. USSR* 52, 511-14(1946).
- (69) Hulbert, S., *J. Brit. Ceram. Soc.* 6(1), 11 (1969).
- (70) Fusco, A.J.V.; "Estudio cinético de la reacción entre hidróxido de aluminio y ácido sulfúrico". Tesis (654), UNLP (1977).
- (71) Fusco, A.J.V., Avanza, J.R. y Cunningham, R.E., *Rev. Latinoam. Ing. quím. quím. apl.* 8, 37-49 (1978).
- (72) Fusco, A.J.V., Destéfanis, H.A., y Avanza, J.R., *Rev. Latinoam. Ing. quím. quím. apl.* 10, 61-75(1980).
- (73) Osthaus, B.B., *Clays and Clay Minerals* 3 (27), 404-17(1954).
- (74) Osthaus, B.B., *Ibíd.* 4 301-21 (1956).
- (75) Maurel, P., et Levillain, C., *Bull. Minéral* 103, 336-43 (1980).
- (76) Kline, W.E., and Fogler, H.S., *Chem. Eng. Sci.* 36, 871-84(1981).
- (77) Novak, I., and Cicel, B., *Clays and Clay Minerals* 26(5), 341 (1978).
- (78) Sharp, J.H.; Brindley, G.W., and Narahari Achar, B., *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 379 (1966).
- (79) King, W.E., and Jones, W.S., *Chem. Eng. Sci.* 36(11), 1841-8(1981).
- (80) Gastuche, M.C., Delmon, B. et Vielvoye, L., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1, 60 (1960).
- (81) Hulbert, S., *Clays and Clay Minerals* 8, 337(1970).
- (82) Cunningham, R.E. y Lombardi, J.L., "Fundamentos del diseño de reactores" Eudeba. (1972).
- (83) Merck, A.G., "Métodos complexométricos de valoración con titriplex" 3ra. ed., Darmstadt, p. 18(1969).
- (84) Scherrer, P., *Göttinger Nachrichten* 2, 8 (1918).

- (85) Robertson, R.H.S., Brindley, G.W., and Mackenzie, R.C., *Am. Mineral.* 39, 118-39 (1954).
- (86) Galwey, A.K., *Adv. Catal.* 26, 247 (1977).
- (87) Gastuche, M.C., and Fripiat, J.J., "Science of Ceramics" 1, 121-38(1962).
- (88) Arnaud, P., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5, 1037-52 (1961).
- (89) Bourgin, D.G., *Phys. Rev.* 29, 794(1927); 32,237 (1928).
- (90) Ramsay, D.A., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 72 (1952).
- (91) Fuchtbauer, H., *Phys. Z.* 21, 322 (1920).
- (92) Worrall, W. E., "Aspects of Cation Exchange in ball clays" *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 62 (6), 477-507 (1963).

9. APENDICES

APENDICE I

METODO DE SEGUIMIENTO. ANALISIS DE ALUMINIO

Con el objeto de acotar los errores que se cometen durante la evaluación del aluminio extraído, es necesario emplear soluciones valoradas dado que los errores en la determinación de sus concentraciones se trasladarán a los porcentajes de extracción de la muestra.

Valoración de EDTA y SO_4Zn . Patrón de Calcio

En primer lugar se preparó una solución patrón de calcio. Una cantidad pesada al miligramo de CO_3Ca , fue disuelta en ácido clorhídrico y llevada a un volumen conveniente.

Utilizando alícuotas de la solución patrón, se valoró una solución de EDTA 0,1 normal.

La valoración se realiza por titulación del patrón con EDTA, empleando ácido calconcarboxílico como indicador, de la siguiente manera:

Un volumen medido de solución patrón, fue llevado a $\text{pH}=12$ por agregado de hidróxido de potasio (se controla el pH con papel indicador universal); luego se agregan 5-10 gotas de solución al 0,4% de ácido calconcarboxílico en metanol y se valora el EDTA, con agitación magnética. En el punto final el indicador pasa de rojo vinoso a azul limpio.

$$1 \text{ ml de EDTA } 0,1 \text{ N} = 4,008 \text{ mg de calcio}$$

El sulfato de zinc se valora con EDTA a un $\text{pH} = 4,62$ (buffer ácido acético-acetato de sodio), empleando como indicador ditizona al 0,05% en alcohol metílico.

Las titulaciones fueron realizadas por triplicado.

Solución patrón de Aluminio

Se preparó una solución patrón de aluminio, partiendo de alumbre de pota-

sio p.a. Se pesó la cantidad necesaria de esta droga de forma tal que la solu
ción patrón resultara con un contenido de 1 mg de aluminio por cm^3 .

El patrón fue contrastado por gravimetría ya que el alumbre de potasio no es una droga patrón. La precipitación se realizó con hidróxido de amonio y rojo de metilo como indicador. El hidróxido de aluminio fue calcinado a 1000 °C.

Determinación de errores del Método Analítico

El método analítico (83) fué el siguiente: Se ajusta el pH de la solución que contiene aluminio a un valor 3-4 aproximadamente con NaOH(10%). Luego se agrega un volumen medido de solución 0,1N de EDTA (sal disódica) y se mantiene de 10 a 15 minutos en baño maría hirviente, para facilitar la formación de los complejos de aluminio. Luego de enfriar se agrega un volumen igual de metanol, 10 ml de solución tampón ácido acético-acetato de sodio (pH 4,62) y 1 ml de solución recientemente preparada de ditizona al 0,05 % en metanol. Se valora el exceso de EDTA con solución 0,1M de SO_4Zn hasta viraje del par-do al rosado.

$$1 \text{ ml de EDTA } 0,1\text{N} = 2,698 \text{ mg de aluminio}$$

La evaluación de los errores, fue realizada por titulación de la solución patrón de aluminio.

Las titulaciones se realizaron sobre tres contenidos de aluminio, que fueron 5, 10 y 20 mg; ya que abarcan un rango que se corresponde con los obtenidos en las extracciones experimentales. Para cada contenido en aluminio se efectuaron diez valoraciones.

Los resultados de las titulaciones se muestran en las TABLAS I.1, I.2 y I.3; como así también las diferencias con respecto al contenido real y el error relativo de cada determinación.

El cálculo de la desviación típica y el coeficiente de variación para cada caso se pueden observar en la TABLA I.4. De allí podemos ver que el error oscila entre 2 y 2,7 %.

El traslado de estos errores analíticos al valor de extracción, es decir al porcentaje de aluminio extraído a partir de la muestra original, se encuentra resumido en la TABLA I.5. La construcción de esta tabla se realizó a partir de dos consideraciones. En primer lugar, el mineral atacado es caolinita estequiométricamente ideal; es decir que contiene 39,50% de alúmina; en segundo término tomamos 0,100 g de muestra como mínimo. Esta cantidad de muestra es la que se encuentra al someter 1 g de material al ataque ácido, luego llevar a volumen y posteriormente efectuar el análisis sobre una alícuota que sea la décima parte de la original.

1,050 mg Al/cm³

| contenido de Al (mg) | volumen EDTA(ml) N=0,1079 | volumen EDTA(ml) N=0,1 | volumen SO ₄ Zn(ml) N=0,1076 | volumen SO ₄ Zn(ml) N=0,1 | mg de Al hallados | Error Abs. Diferencias (mg) | Error Relativo (%) |
|----------------------|---------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------|
| 5,25 | 10 | 10,79 | 8,25 | 8,88 | 5,15 | -0,10 | 1,9 |
| | 10 | 10,79 | 8,25 | 8,88 | 5,15 | -0,10 | 1,9 |
| | 10 | 10,79 | 8,20 | 8,82 | 5,32 | +0,07 | 1,3 |
| | 10 | 10,79 | 8,20 | 8,82 | 5,32 | +0,07 | 1,3 |
| | 10 | 10,79 | 8,20 | 8,82 | 5,32 | +0,07 | 1,3 |
| | 10 | 10,79 | 8,22 | 8,84 | 5,26 | +0,01 | 0,2 |
| | 10 | 10,79 | 8,20 | 8,82 | 5,32 | +0,07 | 1,3 |
| | 10 | 10,79 | 8,20 | 8,82 | 5,32 | +0,07 | 1,3 |
| | 10 | 10,79 | 8,15 | 8,77 | 5,45 | +0,20 | 3,8 |
| | 10 | 10,79 | 8,25 | 8,88 | 5,15 | -0,10 | 1,9 |

TABLA I.1: Valoración de Aluminio (solución patrón)

1,050 mg Al/cm³

| contenido de Al (mg) | volumen EDTA(ml) N=0,1079 | volumen EDTA(ml) N=0,1 | volumen SO ₄ Zn(ml) N=0,1076 | volumen SO ₄ Zn(ml) N=0,1 | mg de Al hallados | Error Abs. Diferencias (mg) | Error Relativo (%) |
|----------------------|---------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------|
| 10,50 | 10 | 10,79 | 6,40 | 6,89 | 10,52 | +0,02 | 0,40 |
| | 10 | 10,79 | 6,40 | 6,89 | 10,52 | +0,02 | 0,20 |
| | 10 | 10,79 | 6,30 | 6,78 | 10,82 | +0,32 | 3,05 |
| | 10 | 10,79 | 6,40 | 6,89 | 10,52 | +0,02 | 0,20 |
| | 10 | 10,79 | 6,30 | 6,78 | 10,82 | +0,32 | 3,05 |
| | 10 | 10,79 | 6,40 | 6,89 | 10,52 | +0,02 | 0,20 |
| | 10 | 10,79 | 6,30 | 6,78 | 10,82 | +0,32 | 3,05 |
| | 10 | 10,79 | 6,40 | 6,89 | 10,52 | +0,02 | 0,20 |
| | 10 | 10,79 | 6,35 | 6,83 | 10,68 | +0,18 | 1,71 |
| | 10 | 10,79 | 6,35 | 6,83 | 10,68 | +0,18 | 1,71 |

TABLA I.2: Valoración de Aluminio (solución patrón)

1,050 mg Al/cm³

| contenido de Al (mg) | volumen EDTA(ml) N=0,1079 | volumen EDTA(ml) N=0,1 | volumen SO ₄ Zn(ml) N=0,1076 | volumen SO ₄ Zn(ml) N=0,1 | mg de Al hallados | Error Abs. Diferencias (mg) | Error Relativo (%) |
|----------------------|---------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------|
| 21,00 | 10 | 10,79 | 2,60 | 2,80 | 21,56 | +0,56 | 2,7 |
| | 10 | 10,79 | 2,58 | 2,76 | 21,66 | +0,66 | 3,1 |
| | 10 | 10,79 | 2,62 | 2,82 | 21,50 | +0,50 | 2,4 |
| | 10 | 10,79 | 2,80 | 3,03 | 20,94 | -0,06 | 0,3 |
| | 10 | 10,79 | 2,70 | 2,91 | 21,26 | +0,26 | 1,2 |
| | 10 | 10,79 | 2,65 | 2,85 | 21,42 | +0,42 | 2,0 |
| | 10 | 10,79 | 2,62 | 2,82 | 21,50 | +0,50 | 2,4 |
| | 10 | 10,79 | 2,55 | 2,74 | 21,72 | +0,72 | 3,4 |
| | 10 | 10,79 | 2,60 | 2,80 | 21,56 | +0,56 | 2,7 |
| | 10 | 10,79 | 2,55 | 2,74 | 21,72 | +0,72 | 3,4 |

TABLA 1.3: Valoración de Aluminio (solución patrón)

DESVIACION
TÍPICA

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \mu)^2}{N-1}$$

donde X_i = valor experimental

μ = valor real

N = número de determinaciones (10)

| Contenido de Aluminio 5,25 mg | | | Contenido de Aluminio 10,50 mg | | | Contenido de Aluminio 21,00 mg | | |
|---|---------------|-----------------|--|---------------|-----------------|--|---------------|-----------------|
| X_i | $(X_i - \mu)$ | $(X_i - \mu)^2$ | X_i | $(X_i - \mu)$ | $(X_i - \mu)^2$ | X_i | $(X_i - \mu)$ | $(X_i - \mu)^2$ |
| 5,15 | 0,10 | 0,01 | 10,52 | 0,02 | 0,0004 | 21,56 | 0,56 | 0,3136 |
| 5,15 | 0,10 | 0,01 | 10,52 | 0,02 | 0,0004 | 21,66 | 0,66 | 0,4356 |
| 5,32 | 0,07 | 0,0049 | 10,82 | 0,32 | 0,1024 | 21,50 | 0,50 | 0,25 |
| 5,32 | 0,07 | 0,0049 | 10,52 | 0,02 | 0,0004 | 20,94 | 0,06 | 0,0036 |
| 5,32 | 0,07 | 0,0049 | 10,82 | 0,32 | 0,1024 | 21,26 | 0,26 | 0,0676 |
| 5,26 | 0,01 | 0,0001 | 10,52 | 0,02 | 0,0004 | 21,42 | 0,42 | 0,1764 |
| 5,32 | 0,07 | 0,0049 | 10,82 | 0,32 | 0,1024 | 21,50 | 0,50 | 0,25 |
| 5,32 | 0,07 | 0,0049 | 10,52 | 0,02 | 0,0004 | 21,72 | 0,72 | 0,5184 |
| 5,45 | 0,20 | 0,04 | 10,68 | 0,18 | 0,0324 | 21,56 | 0,56 | 0,3136 |
| 5,15 | 0,10 | 0,01 | 10,68 | 0,18 | 0,0324 | 21,72 | 0,72 | 0,5184 |
| $S^2 = 0,01$ | | | $S^2 = 0,04$ | | | $S^2 = 0,32$ | | |
| $S = \pm 0,11$ | | | $S = \pm 0,20$ | | | $S = \pm 0,56$ | | |
| Coef. de Variación $C_v = \frac{S}{\mu} \times 100 = 2,1\%$ | | | $C_v = \frac{S}{\mu} \times 100 = 1,9\%$ | | | $C_v = \frac{S}{\mu} \times 100 = 2,7\%$ | | |

TABLA 1.4: Cálculo de la desviación típica y coeficiente de variación, del método analítico.

| mg de AI extraídos | Desviación Típica (S) método analítico | Límites esperados en mg | Límites de conversión | | | Error % | |
|-----------------------|---|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| | | | 0,100 g de muestra | 0,150 g de muestra | 0,100 g de muestra | 0,150 g de muestra | |
| 5 | 0,11 | 5,11 | 24,44 | 16,29 | 1,1 | 0,7 | |
| | | 4,89 | 23,38 | 15,59 | | | |
| 10 | 0,20 | 10,20 | 48,78 | 32,52 | 1,9 | 1,3 | |
| | | 9,80 | 46,86 | 31,24 | | | |
| 20 | 0,56 | 20,56 | 98,31 | 65,55 | 5,4 | 3,6 | |
| | | 19,44 | 92,96 | 61,97 | | | |

TABLA I.5: Traslado de errores analíticos a la extracción.

APENDICE II

MÉTODOS DE EVALUACION DE BANDAS DE INFRARROJO

Una muestra en forma de pastilla y atravesada por un haz de rayos infrarrojos cumple la ley de BEER (88),

$$I = I_0 \cdot e^{-k_\nu \ell C}$$

De aquí resulta la definición de coeficiente específico de absorción:

$$k_\nu = \frac{1}{C \cdot \ell} \ln \frac{I_0}{I}$$

La concentración se puede expresar en moles/l. Pasando a logaritmo decimal tenemos:

$$\epsilon_\nu = \frac{1}{C \cdot \ell} \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{D_\nu}{C \cdot \ell} = \frac{k_\nu}{2,303}$$

donde ϵ_ν es el coeficiente de extinción molecular a la frecuencia $\nu(\text{cm}^{-1})$. El uso de uno u otro coeficiente es indistinto, y aparecen $k_{\text{máx}}$ y $\epsilon_{\text{máx}}$ cuando se trata de una banda; aunque el segundo es el más usado y se obtienen valores de 1 a 1500 para la región del infrarrojo.

Las intensidades de las bandas de infrarrojo, pueden variar de un equipo a otro, por la resolución del mismo. En estos casos debemos tener en cuenta otras variables como ser el ancho de media absorción de la banda, $\Delta\nu 1/2$.

Suponiendo dos bandas hipotéticas tenemos:

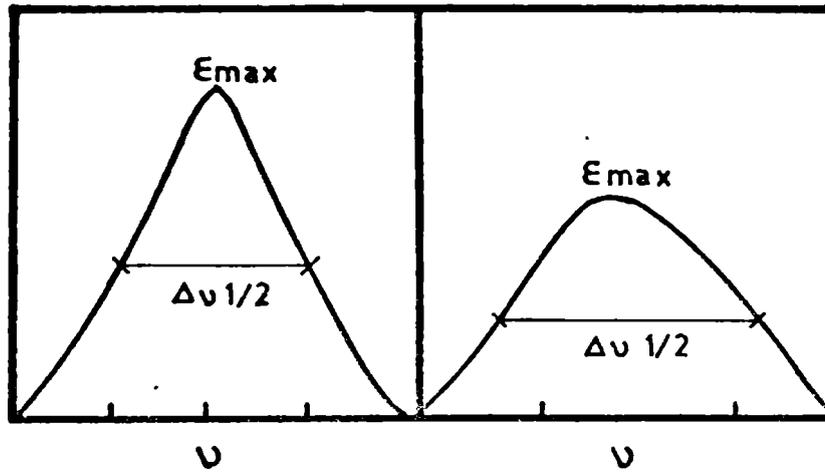


FIGURA II.1: Medida del ancho de media absorción ($\Delta\nu_{1/2}$). sobre dos bandas hipotéticas.

Es por ello, que las bandas se miden en base a la ecuación:

$$\epsilon_{\text{máx}} = \frac{1}{C \cdot l} \log\left(\frac{I_0}{I_{\text{máx}}}\right) \quad \Delta\nu_{1/2}$$

La intensidad integrada verdadera de una banda la podemos definir como:

$$A = \int_{\text{banda}} k\nu \, d\nu = \frac{1}{C \cdot l} \int_{\text{banda}} \ln\left(\frac{I_0}{I_{\nu}}\right) \, d\nu$$

$$A = 2,303 \int_{\text{banda}} \epsilon\nu \, d\nu = \frac{2,303}{C \cdot l} \int_{\text{banda}} \log\left(\frac{I_0}{I_{\nu}}\right) \, d\nu$$

Definimos una intensidad integrada aparente B , basada en las medidas de transmitancia que son más prácticas, a los fines de evaluación de las bandas.

$$B = 2,303 \int_{\text{banda}} \frac{a}{\epsilon v} dv = \frac{2,303}{c.l} \int_{\text{banda}} \log\left(\frac{T_0}{T}\right) dv$$

El área de las bandas de infrarrojo puede obtenerse por varios métodos, entre ellos tenemos:

- a) El uso de planímetros.
- b) Utilización de una fórmula de integración, por ej. la regla de Simpson.
- c) Utilizar dispositivos integradores automáticos acoplados a los espectrofotómetros.
- d) Métodos analíticos para el cálculo de áreas.

Los métodos a y b son engorrosos, cuando es necesario analizar una gran cantidad de bandas. En nuestro caso no contamos con el integrador, se utilizó el método analítico.

Se han elaborado varios métodos analíticos para evaluar el área de las bandas de infrarrojo.

BOURGIN (89) utiliza un método de extrapolación de la intensidad verdadera, mediante una expresión del tipo $(1 - \frac{T}{T_0})$ en función del número de onda.

RAMSAY (90) atribuye la forma de las curvas a una función de Lorentz, conservando como una función de repartición triangular la aproximación de la banda.

FUCHTBAUER (91) estableció que el área encerrada bajo la curva se podía expresar en función de la absorción $(\log. I_0/I_{\text{máx}})$ y $\Delta v_{1/2}$:

$$\text{Area} = \frac{\pi}{2} \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\text{máx}} \Delta v_{1/2}$$

Es frecuente verificar que para un número muy grande de curvas se cumple la relación:

$$\text{Area} = C \log \left(\frac{I_0}{I_{\text{máx}}} \right) \cdot \Delta\nu_{1/2} \quad (1)$$

La justificación del cálculo, necesita evidentemente una hipótesis acerca de la forma de la curva, que es una función de repartición, en este caso considerada como triangular. Al considerar una serie de funciones hipotéticas, que representen razonablemente una banda de absorción, se ha visto que el área estaba dada por la ecuación (1), donde el factor C está comprendido entre 1 y $\pi/2$.

JACOBS (39) mejorando el desarrollo que conduce a la expresión del área, establece la siguiente relación:

$$\text{Absorbancia} = \frac{1}{C \cdot \ell} \int_{\text{banda}} \log \left(\frac{I_0}{I} \right) d\nu$$

$$\text{Absorbancia} = \frac{2,303}{C \cdot \ell} \times \text{Area integrada}$$

$C \cdot \ell = \frac{d}{\cos r}$ donde $d = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ (pastilla) y si es un haz de rayos paralelos tenemos: $C \cdot \ell = d$.

Definimos un coeficiente de absorción paralelo: $K \left(\frac{\text{cm}^{-1} \text{mg}^{-1}}{\text{cm}^2} \right)$

$$K = 2,303 \frac{\text{área banda}}{d}$$

Si utilizamos siempre la misma dilución en las pastillas (muestra BrK), d será entonces directamente el peso de la misma.

Otra forma de evaluación de las bandas de IR es la que realiza MILLER (40)

en forma sencilla, utilizando simplemente las transmitancias en el máximo de la banda (T) y la que corresponde a la línea de base (T_0). La expresión para cada banda se reduce un valor de absorbancia dada por:

$$A = \log T_0/T$$

En esta última expresión intervienen sólo las intensidades, sin hacer uso del área encerrada bajo la banda.

Nomenclatura :

ν : número de onda (cm^{-1})

l : longitud o espesor (cm)

C : concentración (moles/litro)

k : coeficiente de absorción específico

I_0 : intensidad incidente

I : intensidad transmitida

ϵ : coeficiente de extinción molecular ($\text{litros} \cdot \text{moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ϵ_{max} : coeficiente de extinción molecular verdadero a la máxima absorción

T_0 : intensidad aparente incidente

T : intensidad aparente transmitida

APENDICE III

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

Existen dos tipos diferentes de reacciones denominadas reacciones de cambio de base. El que vamos a considerar consiste en el cambio de cationes adsorbidos en la capa más externa que rodea a las partículas coloidales. El segundo tipo estriba en el cambio de cationes dentro de la red cristalina.

Las cargas residuales que existen sobre la superficie de un mineral se compensan por la presencia de iones, principalmente los alcalinos (en el caso de arcillas naturales). Estas cargas se generan por:

- 1.- Enlaces rotos, debidos a la subdivisión del cristal original (primitivo).
- 2.- Cargas residuales en la red debidas a una estructura desordenada que contiene iones de valencia incorrecta.

La primera causa afecta forzosamente a todos los minerales de arcilla, si bien no es la más importante cuantitativamente, ni la más frecuente.

Los minerales arcillosos poseen estructuras en capas formados por "láminas" de distintos espesores. Por lo tanto, la fractura del mineral conducirá en primer lugar a una defoliación de las láminas, generando partículas más pequeñas en forma de placas. Si la fractura es más intensa podrá ocurrir la rotura de enlaces químicos, generando cargas insaturadas como muestra la FIGURA III.1.

En los puntos en que hay enlaces insaturados o cargas eléctricas, pueden adsorberse iones de signo contrario. Este efecto sería dependiente del tamaño de partícula, sin embargo su contribución es relativamente pequeña. Toda partícula cargada tenderá a adsorber otras partículas de arcilla cargadas, usualmente iones, a fin de neutralizar dicha carga en exceso. Las partículas de arcilla cargadas, se consideran para su estudio en contacto con agua conteniendo ésta iones disueltos o no. En los casos en que la carga superficial es positiva

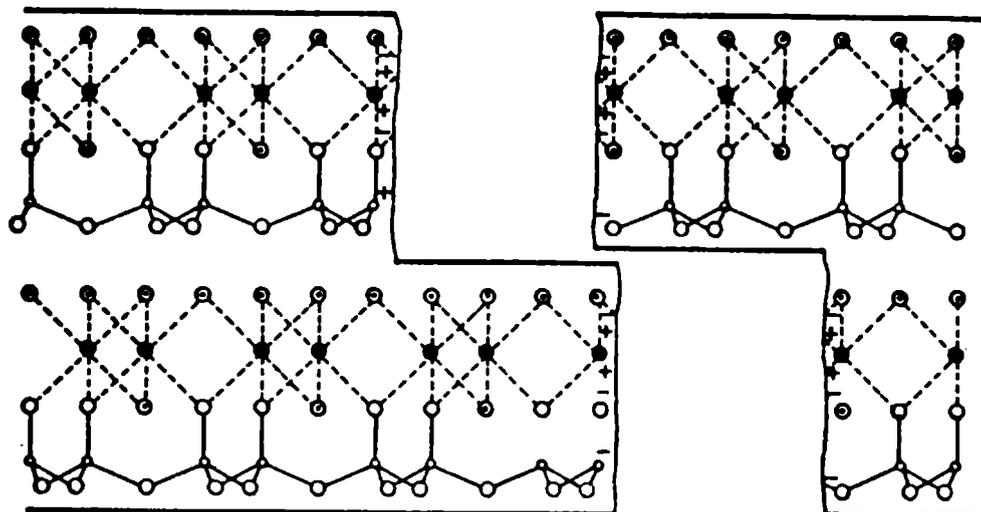


FIGURA III.1: *Cristal fracturado de caolinita mostrando áreas insaturadas debidas a enlaces de valencia rotos.*

(caso menos frecuente) se cree que se adsorben los iones oxhidrilos del agua para formar una capa interior fija que rodea a la partícula. Como el exceso de carga sobre la partícula existe en unidades de electrón fraccionarias, la adsorción de oxhidrilos conduce a una carga negativa global que es entonces neutralizada por una capa más externa de cationes.

Estos cationes son intercambiables, mientras que el oxhidrilo generalmente no es intercambiable por otros aniones.

Con mayor frecuencia la partícula de arcilla está cargada negativamente y adsorbe cationes directamente.

Los iones (cationes) que rodean a las partículas coloidales de arcilla, generalmente denominados "bases", pueden intercambiarse en circunstancias adecuadas. Esto es, la carga total de iones adsorbidos presentes debe ser constante, pero estos iones, pueden cambiarse entre sí.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una arcilla es la suma de

los cationes intercambiables metálicos, de hidrógeno y de amonio, y se expresa en miliequivalentes (meq) por 100 g de material.

Las determinaciones de intercambio catiónico en las arcillas incluyen la capacidad total de cambio y/o de los cationes individuales.

La capacidad total de cambio se determina por electrólisis o por lixiviación de desplazamiento.

Lixiviación de desplazamiento

En este método todos los cationes adsorbidos son sustituidos por el ion amonio mediante tratamiento con exceso de solución de acetato de amonio.

Los iones amonio son luego desplazados por el ion sodio y valorados por volumetría (92).

Técnica:

Se tratan de 2 a 500 g de muestra con 60 ml de acetato de amonio 2M (PH=8 a la fenolftaleína con NH_3) y se deja en reposo durante 24 horas.

Luego se centrifuga y lava con alcohol etílico (90%) varias veces.

La caolinita aniónica se trata con 60 ml de ClNa 2M, y se deja durante 24 horas para lograr el nuevo intercambio. Se libera así el ion NH_4^+ , que es cambiado por Na^+ . Esta solución se separa por centrifugación, lavando varias veces con ClNa 2M.

La solución obtenida se lleva a neutralidad con NaOH . Por otra parte se neutraliza una solución de formaldehído (50%) con NaOH utilizando fenolftaleína como indicador

Se agrega la solución de formaldehído a la solución que contiene los iones amonio provenientes del intercambio. Se produce la liberación de protones por reacción del metanol con el ion NH_4^+ , que es valorada con NaOH 0,05M.

Los meq de NaOH utilizados en neutralizar dichos protones, referidos a 100g de caolín, constituyen el valor de la capacidad de intercambio catiónico del mineral.