

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

APROVECHAMIENTO DE MINERALES DE LITIO

Tesis presentada
para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas
por Irma Lía Botto.

Someto el presente trabajo, realizado en la Sub Area Tecnología Química de esta Facultad bajo la dirección del Prof. Dr. Teodoro G. Krenkel a consideración de las autoridades correspondientes, para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

AGRADECIMIENTOS

Al Sr. Prof. Dr. Teodoro G. Krenkel, a quien expreso mi agradecimiento por haberme sugerido el tema y orientado en la realización del mismo.

Agradezco al Dr. Salomón Cohen Arazi, por su valiosa colaboración, y desinteresado afán de guía.

Quedo reconocida a toda la Sub Area Tecnología Química, especialmente al Dr. Enrique Pereira y al Dr. Jorge J. Ronco por haber facilitado la realización del trabajo en los laboratorios bajo su dirección.

También deseo brindar mi gratitud al Dr. Julio C. Merodio así como también al Dr. Enrique J. Baran por la ayuda en la realización de los análisis químicos y de espectroscopía de I.R.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Bs. As., por su apoyo económico.

A todos, muchas gracias.

A mi madre.

A la memoria
de mi padre.



CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 Análisis preliminar.

Desde su descubrimiento, en el año 1817, hasta el presente, el elemento litio ha desempeñado papeles cada vez más importantes, y aún imprevisibles en el futuro.

Los primeros requerimientos de productos de litio en cantidades comerciales, se remontan a la época de la segunda guerra mundial, momento en que las Fuerzas Armadas utilizaron al hidruro de litio como importante fuente de obtención de hidrógeno. Al finalizar la guerra, investigaciones criogénicas, demostraron que las grasas conteniendo estearato de litio podían utilizarse en un amplio rango de condiciones operativas al no ser afectadas por extremas temperaturas y condiciones externas. En la última década, se ha incrementado el interés despertado por el citado elemento, a través de los importantes roles que desempeña, no sólo en plantas industriales y laboratorios de experimentación, sino también en innumerables aspectos de la vida diaria. Los diversos campos en los que el litio y sus compuestos son importantes, se resumen a continuación: a) Energía atómica como materia prima para la obtención de tritio ; b) Cerámica y vidrio; compuestos de litio confieren a los productos obtenidos, propiedades características tales como reducida expansión, incremento de la resistencia química, etc. c) Grasas y lubricantes: Las grasas de litio retienen sus propiedades lubricantes a temperaturas extremas, tienen elevada resistencia a la oxidación, etc. d) Industria metalúrgica aleaciones con magnesio y con aluminio permiten la fabricación de piezas que presentan excelente resistencia a la corrosión y bajo peso, haciéndolas útiles para fines aeronáuticos. e) Sistemas de dehumidificación y aire acondicionado ; f) Productos médicos y farmacéuticos.

Además deben citarse las más variadas aplicaciones del litio y sus compuestos en la producción de hidrógeno, en equipos de televisión, en natatorios, en la rege-

neración de oxígeno de cápsulas espaciales y submarinos, en la investigación espacial, como catalizador en la tecnología de nuevos polímeros, en energía eléctrica ya que se están experimentando baterías conteniendo compuestos de litio como fuente de poder y en investigaciones ingenieriles como potencial agente transmisor de calor.

1.2 Datos estadísticos.

El boletín publicado por el Bureau of Mines, Nº 650, edición 1970 ¹⁾, referido al consumo y demanda del litio, suministra datos estadísticos correspondientes a E. U. de N. A. y países restantes, basándose en el crecimiento pro nosticado para el futuro.

Es de suponer que la demanda prevista en el res to del mundo, se incrementará con una velocidad mayor que en los E. U. de N. A., si se tiene en cuenta que nuevos usos y mercados para el elemento considerado, así como el mejora - miento de tecnologías, redundarán en un desarrollo considerable de industrias pertenecientes a países ricos en yaci - mientos mineros, como se da en el caso de la República Ar - gentina, con depósitos aún inexplorados.

El total de la demanda prevista para el año 2000 se indica en la tabla detallada a continuación, que muestra la evaluación pronosticada en la demanda del litio en Tn, pa ra los E. U. de N. A. y resto del mundo, comparando esos da tos con los correspondientes al año 1968.

	Rango pronosticado en la demanda de Li (Tn)	
	Año 1968	Año 2000
Estados Unidos	2640	10850
Resto del mundo	1800	6900

1.3 Minerales de litio.

El contenido de litio en la corteza terrestre ha sido calculado en 65 partes por millón.

Existen alrededor de una docena de minerales portadores de litio, pero sólo algunos de ellos tienen importancia económica. Entre estos últimos se cuentan el espodumeno, la petalita, la lepidolita y la ambligonita. A continuación se detallan las características de los minerales citados precedentemente.

Espodumeno: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$. Monoclínico, en cristales a veces muy grandes, a menudo aplanados y con caras estriadas. Estructura laminar. Peso específico 3,13 - 3,20 g/cm^3 . Color: blanco, blanco grisáceo, verdoso y amatista púrpura. Contenido teórico en litio como Li_2O 8,03 %. Es el más importante mineral de litio por varias razones, tales como extensión y cantidad de depósitos, contenido relativamente alto en Li_2O , y procesamiento ventajoso. Nuestro país se cuenta entre los que presentan los más importantes depósitos del mismo, compitiendo en ese aspecto con Brasil, Estados Unidos, Canadá, España, USSR y Congo.

Petalita: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2$. Monoclínico, se presenta en masas con clivaje foliáceo. Peso específico 2,30 - 2,46 g/cm^3 . Su color puede ser blanco, gris, verdoso y rojizo. Contenido teórico de Li_2O , 4,88 %. Los mayores depósitos del mismo se hallan en Africa y USSR.

Lepidolita: Es una compleja mica de litio de composición variable, con un contenido en Li_2O que varía entre 3 y 4 %. Monoclínico, comunmente se presenta en masas escamosas, de lustre aperlado. Peso específico 2,8 - 3,3 g/cm^3 . Su color: rosado, gris violáceo, lila, blanco grisáceo, y blanco. Contiene alcalinos como rubidio y cesio. Los mayores depósitos se hallan en Canadá y Africa.

Ambligonita: Es un fosfato complejo, cuya fórmula LiAlFPO_4 , varía al sustituir algo de F por OH y parte del Li por Na. Pertenece al sistema triclínico. Usualmente presenta un clivaje columnar, su color es blanco a verde pálido. Peso específico 3,42 - 3,56 g/cm^3 . El contenido normal de Li_2O varía entre 7,5 y 9 %. No se conocen depósitos importantes del mi

neral, hallándose pequeñas minas dispersadas en toda la corteza terrestre.

1.4 Porcentajes en Li_2O de comercialización de los minerales precedentes.

Los porcentajes mínimos en la comercialización de los minerales precedentes oscila entre 3,5 % en Li_2O para petalita y lepidolita, 5 % para el espodumeno y 7 % para ambligonita.

1.5 Yacimientos argentinos de minerales de litio^{2),3)}

La presencia de minerales de litio (espodumeno) en el país fue comprobada alrededor del año 1936, hecho que aconteció en la provincia de San Luis, con motivo de la búsqueda y explotación de pegmatitas portadoras de berilo.

El mayor número de los yacimientos litíferos se emplaza en las sierras de la provincia de San Luis. Son considerablemente pequeñas las pegmatitas cordobesas que contienen minerales de litio. Además se conoce la presencia de espodumeno en la región de Catamarca y La Rioja.

Es de preveer el hallazgo de nuevos depósitos, cuando se proceda a una revisión más meticulosa del contenido mineralógico de las pegmatitas, y cuando se promueva este renglón de la industria extractiva, asegurando el consumo en el país, para su aplicación en las diversas industrias.

Cabe recalcar que hasta el presente se ha procedido a la exportación de minerales de litio, aunque en forma insignificante, frente a las posibilidades que ofrecen nuestros depósitos ya que, para atender a las necesidades de las diversas industrias, el país debe recurrir al exterior para la adquisición de los compuestos de litio.

Las cantidades de sales importadas aumenta vertiginosamente, debido a su creciente consumo en diversas industrias, principalmente cerámica, vidrio y química, reflejándose en esta última la importancia que los lubricantes y grasas de litio adquieren día a día.

En el cuadro siguiente se indican las cifras de producción y exportación de minerales de litio e importación de compuestos elaborados, correspondientes al período 1966-71, de acuerdo con los datos aportados por la Estadística Minera de la República Argentina, publicados por la Dirección Nacional de Promoción Minera.

<u>Año</u>	<u>Producción de minerales de litio (Tn)</u>	<u>Producción de espodumeno específicamente</u>	<u>Exportación espodumeno (Tn)</u>
1966	270	183	10
1967	247	187	47,5
1968	127	62	30
1969	352	352	74
1970	245	245	20
1971	81	81	10

Importación de compuestos de litio (Tn)

<u>Año</u>	<u>Li</u>	<u>LiOH</u>	<u>LiCl</u>	<u>Li₂SO₄</u>	<u>Li₂CO₃</u>
1966	No se registró importación.				
1967	(x)15	14,6	0,3	(x)18,0	7,8
1968	(x)17	30,9	(x)45	0,1	8,7
1969	0,1	66,0	0,5	(x)35,	16,2
1970	(x)10	58,2	0,3	(x)16	8,1
1971	(x)192	172,4	2,2	(x)25	5,56

(x): Dato expresado en kg.

1.6 Planteo de los objetivos del presente trabajo.

El presente trabajo tiene por objeto estudiar dentro de los minerales de litio locales al espodumeno, por ser el que se halla en mayor proporción en nuestro suelo.

El estudio se fundamenta en primer lugar en el hecho de que nuestro país debe importar los compuestos de litio que absorben las distintas industrias, y en segundo término se consideraron las perspectivas que ofrece la minería del litio, ya que por razones geológicas se prevee el

hallazgo de nuevos depósitos de minerales litíferos, no obstante la importancia de los presentes.

Antes de encarar el aprovechamiento del mineral elegido, desde un punto de vista tecnológico, y dada la falta de literatura específica, se vio en la necesidad de abordar el estudio de ciertos aspectos importantes del mineral, que posteriormente han de influir de manera significativa en el proceso de elaboración de los compuestos de litio.

Se debe señalar que todos los métodos conocidos de obtención de sales de litio a partir del espodumeno, incluyen una calcinación. La misma se efectúa para transformar el mineral desde la forma I a la forma II, con lo cual, el elemento litio, al pasar a ocupar una posición intersticial en la red, se extrae con facilidad. Por lo tanto, el objetivo del trabajo comprendió varios aspectos, que se indican a continuación:

1) Estudio fisicoquímico de la transformación I → II del espodumeno

Comprende la determinación experimental de la variación de entalpía correspondiente a la transformación de una forma cristalina a otra, y comparación con el dato teórico obtenido termodinámicamente.

La energía puesta en juego en la transformación es de fundamental importancia tecnológica, ya que es necesario su conocimiento para el diseño y cálculo económico del horno a utilizar en el proceso de industrialización del mineral.

Para tener un conocimiento más íntimo del mineral estudiado, se llevó a cabo un estudio acerca de los cambios estructurales que experimenta el sólido durante su calentamiento. El mismo comprende análisis químico, de difracción de rayos X, térmico diferencial, de espectroscopía de IR, etc.

A su vez, se determinaron los parámetros de red de las dos formas del espodumeno, por espectroscopía de difracción de rayos X, para completar la investigación y com-

probar si se obtienen resultados coincidentes con la información estructural existente.

2) Estudio cinético de la transformación I → II del espodumeno

Este punto comprende:

a- Establecimiento de un mecanismo de transformación.

b- Establecimiento de un modelo matemático que interprete el proceso de transformación.

En cuanto a su utilidad desde el punto de vista tecnológico, nos proporciona información acerca de las temperaturas de trabajo, y tiempos de residencia en el horno de calcinación. Dicho estudio se llevó a cabo con muestra purificada y con muestra de mineral original. De este modo se puede determinar la influencia que ejercen las impurezas que lo acompañan.

Todos los datos obtenidos son indispensables para obtener un conocimiento, científicamente basado, del proceso de industrialización, que haga económicamente factible la explotación nacional del mineral y permita, de este modo, el ahorro de divisas tan necesarias a la economía de nuestro país.

CAPITULO II

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LAS
FORMAS I Y II DEL ESPODUMENO

2.1 Estructura cristalina de la forma I del espodumeno^{4) a 8)}.

El espodumeno, estructuralmente es un piroxeno, y por lo tanto consta de cadenas de silicatos en las que el Si está rodeado tetraédricamente por cuatro oxígenos. En cada cadena aparecen dos lados característicos, uno en el que se hallan los vértices de los tetraedros SiO_4 unidos entre sí y otro en el que se encuentran las bases de dichos tetraedros. Por consiguiente, dos cadenas vecinas pueden orientarse diferentemente una respecto a otra.

La información existente⁹⁾, se refiere a los piroxenos de fórmula general $\text{M}_I\text{M}_{II}(\text{SiO}_3)_2$, donde M_I y M_{II} son los cationes ubicados entre las cadenas.

El piroxeno típico es el diópsido, cuya fórmula es $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. En el espodumeno, los Ca y Mg de la fórmula anterior han sido reemplazados por Al y Li.

En el diópsido, según información estructural existente, aparecen las dos formas de orientación mencionadas, dos cadenas se hallan unidas por las bases de los tetraedros y las otras dos por los vértices. Entre las cadenas unidas por las bases se hallan los iones Ca, y lateralmente entre cada dos vértices se encuentran los iones Mg. La cohesión producida por estos iones no es tan fuerte como dentro de una cadena y aún lo es menos entre cadenas paralelas. Se puede producir una exfoliación del retículo en dos direcciones casi perpendiculares entre sí por simple acción mecánica. Los enlaces Si-O quedan entonces intactos y los planos ocupados sólo por cationes se rompen sólo parcialmente entre Ca y O, y entre Mg y O respectivamente. La fig. 1 representa un esquema en proyección de esa rotura.

La estructura en cadenas descripta para el diópsido, con su exfoliación característica, aparece en todos los piroxenos y por consiguiente en el espodumeno.

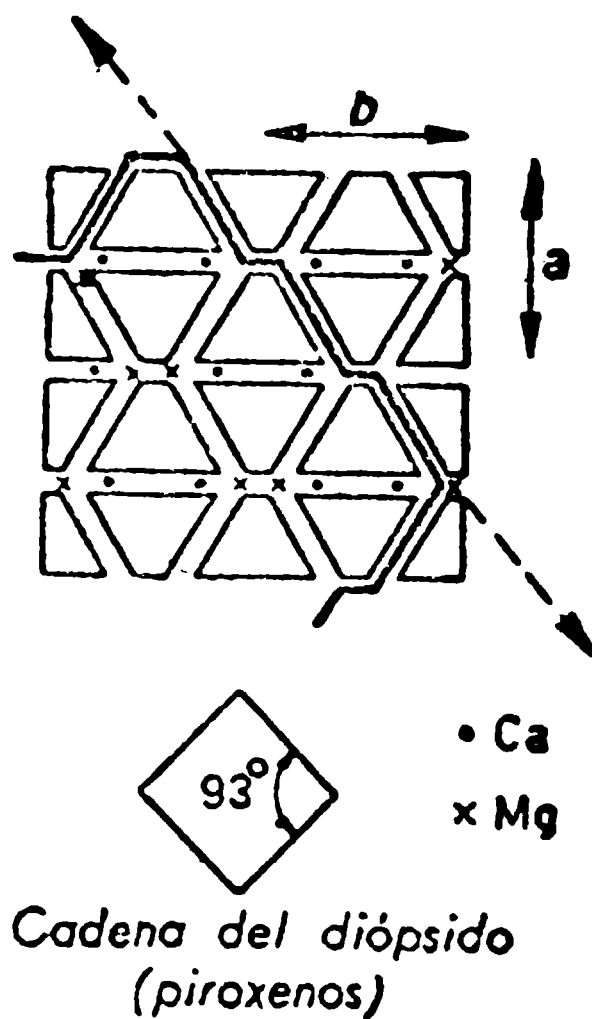


Fig. 1: Transcurso de la exfoliación del diópsido, como ejemplo para piroxenos. Simétricamente a la dirección de exfoliación indicada hay una segunda dirección cuyo transcurso está indicado por la línea, que en la parte inferior señala hacia la izquierda.

Las diferencias significativas entre piroxenos fueron señaladas por Peacor (1967) ⁹⁾ y se deben a la coordinación del catión M_{II} .

Morimoto y col. (1960) ¹⁰⁾, hallaron que en el piroxeno clinoenstatita, el Mg se halla en el sitio M_{II} coordinado octaédricamente, mientras que en el diópsido, el sitio M_{II} se halla ocupado por el Ca, pero rodeado por ocho oxígenos. Para el espodumeno, respecto a la coordinación de los cationes presentes, se presume para ambos coordinación octaédrica, dadas las características de los mismos ⁵⁾.

El sistema cristalino al que pertenece el espodumeno es el monoclinico, existiendo una pequeña variación con respecto al valor de los ejes a, b y c, y ángulo β de la celda unidad del diópsido. Los valores de los parámetros de red para ambas sustancias se indican a continuación:

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
Diópsido (Clark y col., 1962 ¹¹⁾)	9,745	8,925	5,248	105° 50'
Espodumeno (Gabriel y col., 1942 ¹²⁾)	9,52	8,32	5,25	110° 20'

Los datos mostrados indican que los parámetros a y b son algo menores que los dados para el diópsido, mientras que el valor de c se halla ligeramente incrementado, respecto al correspondiente al mismo mineral. Las diferencias se deben fundamentalmente al tamaño de los iones ubicados en los sitios M_I y M_{II} .

En la fig. 2 se muestra la forma en que los cationes M_I y M_{II} se encuentran en el diópsido.

Muchos piroxenos muestran un reemplazo isomorfo de Si por Al, que puede llegar a ser del 28% ⁹⁾. Esta a severación surge de la variación observada de la distancia promedio Si-O, con el contenido relativo de Al, considerando el modelo tetraédrico de coordinación (Smith y Bailey, 1963) ¹³⁾.

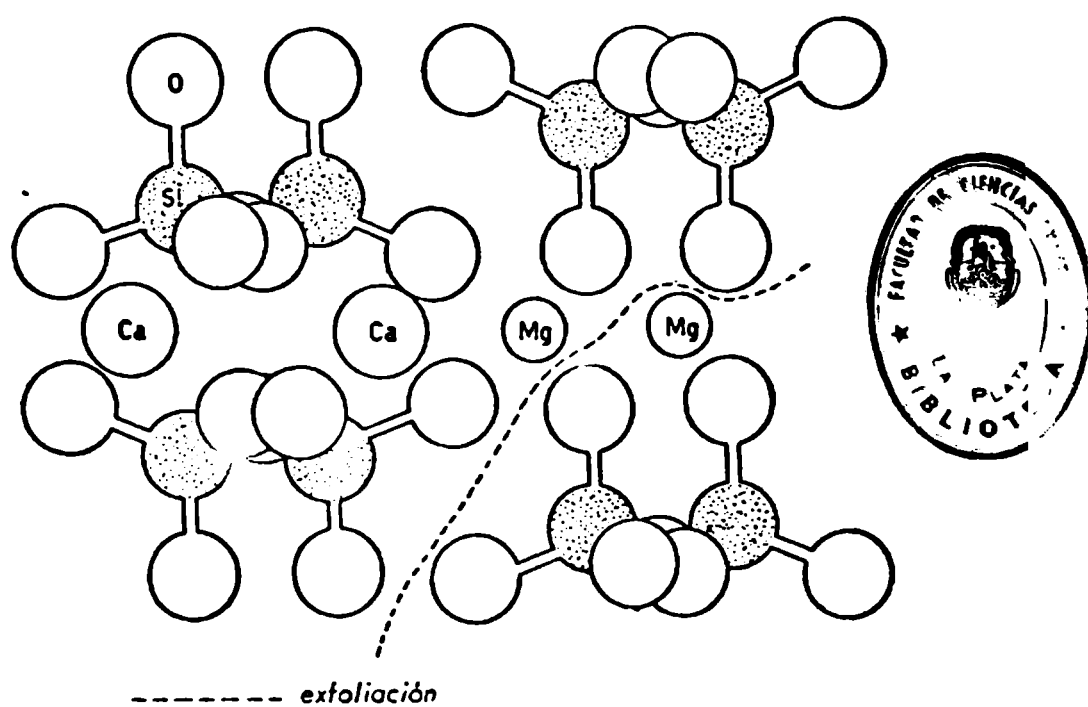


Fig. 2: Estructura del diópsido. Indicación del transcurso de la exfoliación que deja intactos los enlaces Si-O.

La estructura del espodumeno es semejante, excepto en que en ella tanto los cationes Li^+ como los Al^{+3} hallan coordinados con seis átomos de oxígeno. Esto se debe a la diferencia en el tamaño de los cationes.

Los valores de los parámetros de red para el espodumeno I fueron dados junto a los del diópsido, pág. 12; la densidad varía entre 3,03 y 3,22 g/cm³. El número de fórmulas por celda unidad es igual a cuatro y el grupo espacial es C 2 / c.

2.2 Estructura cristalina del espodumeno II

La forma de baja temperatura o espodumeno I, sufre a altas temperaturas una inversión polimórfica, monotrófica e irreversible. La temperatura de transformación es del orden de los 1000°C.

El espodumeno II pertenece al sistema tetragonal y de acuerdo a datos suministrados por Chi Tang Li (1968)¹⁴⁾ los parámetros de la celda unidad tienen los siguientes valores:

$$a = b = 7,541 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 9,156 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

Otros datos proporcionados por la misma fuente de información son los siguientes:

$$\text{Densidad: } 2,365 - 2,374 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Fórmulas por celda unidad: } 4$$

$$\text{Grupo espacial: } P4_22_12.$$

La estructura del espodumeno II consta de un esqueleto tridimensional de aluminosilicato. La distribución de los átomos de silicio y aluminio en el tetraedro es al azar. La distancia del enlace Si/Al-O para un sitio conteniendo 1/3 de Al y 2/3 de Si es de 1,655 Å. Los tetraedros forman anillos de cinco, siete u ocho miembros interconectados, siendo la estructura predominante de cinco miembros. Cada anillo de cinco miembros de tetraedros SiO₄ no es coplanar; sin embargo las uniones con átomos de oxígeno son casi coplanares. Todos los anillos corren paralelos (aproximadamente) al plano 100 o 010 y son responsables de la formación de canales.

Los átomos de litio, ocupan las posiciones intersticiales, probablemente para compensar la diferencia de carga ocasionada por la introducción del Al en el sitio tetraédrico, en reemplazo del Si. El tipo de hueco que ocupa el litio sería tetraédrico.

Hay solamente cuatro átomos de litio por celda unidad, distribuídos entre cuatro pares de sitios de posiciones de coordinación cuatro. Cada átomo de litio ocupa cada uno de los dos sitios, en cada par. La distancia entre los dos sitios dentro de cada par es de sólo $1,33 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Las figuras 3 y 4 muestran proyecciones de la celda del espodumeno II, respecto a diferentes planos.

La distancia del enlace Li-O varía entre 1,833 a 2,269 \AA con un promedio de $2,081 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Esta distancia es mayor que las dadas en bibliografía para otras sustancias, tales como:

sustancia	dist. Li-O (\AA)
CO_3Li_2	1,97
AlO_2Li	1,99
SO_4Li_2	1,95

La distancia Li-O, dada por International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, 1962, para el litio en posición tetraédrica es de 1,98 \AA . El mayor valor observado se debe al hecho de que el litio ocupa una posición intersticial.

2.3 Obtención de espodumeno puro

Introducción:

En el estudio de minerales, en su forma natural, la presencia de impurezas imposibilita la realización de ciertos análisis.

Asimismo, en especies minerales, es común observar que las impurezas modifican las variables que definen el proceso de una reacción.

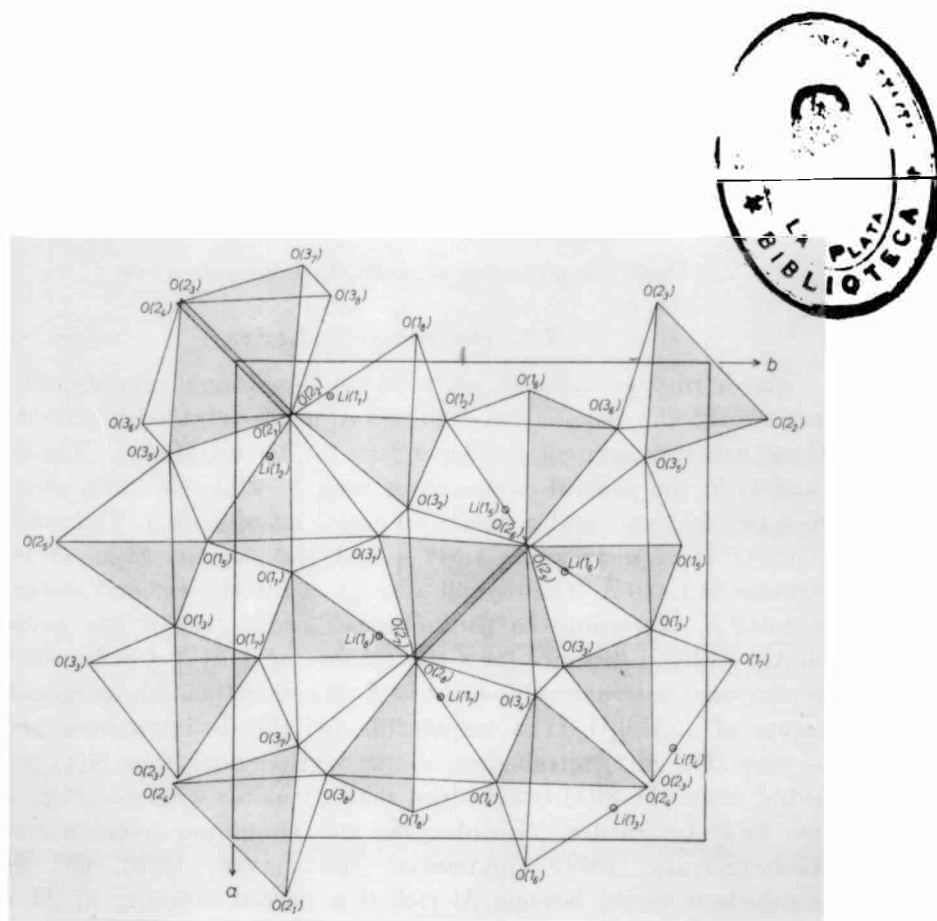


Fig. 3: Proyección de la estructura de $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ II, bajo el eje c.

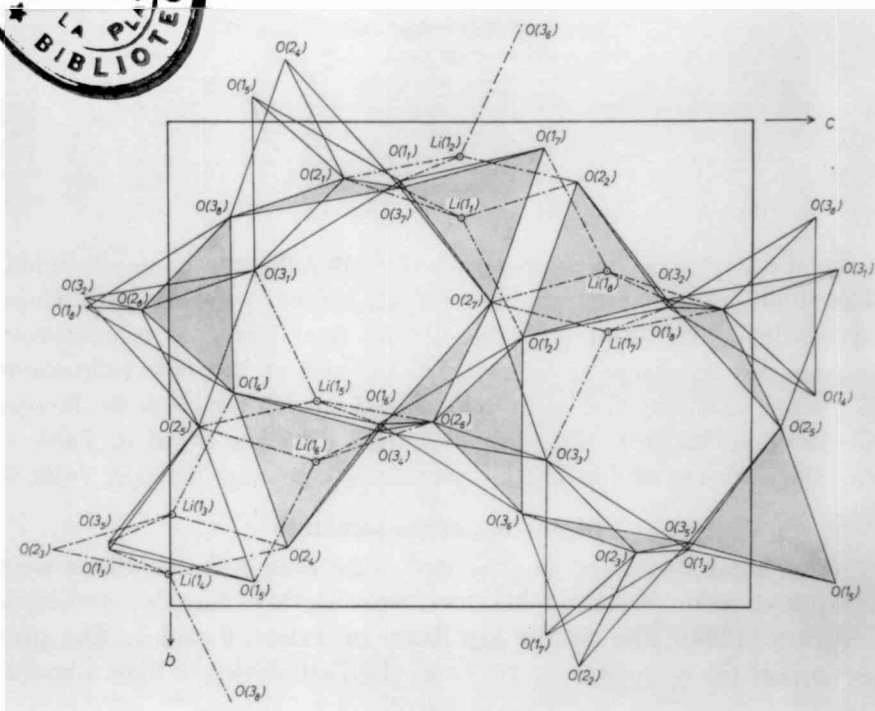


Fig. 4: Proyección de la estructura de $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ II, bajo el eje a.

La forma II del espodumeno se obtiene sintéticamente, según técnica detallada en el apéndice (parte I). El producto obtenido es sumamente puro.

La forma I, tal como aparece en la naturaleza, es la que se requiere para el estudio de la transformación, dado el carácter irreversible de la misma.

Para la obtención de la forma de baja temperatura o I, no sólo se requiere una técnica sumamente laboriosa sino que la misma conduce a sustancias difíciles de reproducir y que se apartan de la composición del espodumeno natural^{15,16,17,18}). Además se requieren equipos especiales, por operar con presiones muy elevadas. Por todas las razones citadas precedentemente, se procedió a la purificación del mineral, que es otra forma de obtener compuestos puros.

2.3.1 Procedimiento empleado y resultados obtenidos

El método más fácil y con el que se obtienen muy buenos resultados es el que trata al mineral con un líquido pesado, basándose la purificación en la diferencia de densidad entre el mineral y las impurezas^{19,20}). El líquido apropiado es el tetrabromoetano cuya densidad es $2,94 \text{ g/cm}^3$, a temperatura ambiente. Dicha densidad es intermedia entre la del mineral en estudio, $3,03 \text{ g/cm}^3$ y la de las impurezas que frecuentemente lo acompañan, tales como cuarzo ($D=2,65 \text{ g/cm}^3$) feldespatos ($D=2,55 \text{ g/cm}^3$), caolín ($D=2,5 \text{ g/cm}^3$), etc.

El control de la operación se llevó a cabo por análisis químico, determinando el grado de pureza del mineral, por el contenido de Li_2O de la muestra. A su vez se llevó a cabo un control cualitativo de la separación de impurezas, mediante análisis de difracción por rayos X.

Cabe consignar que para la purificación se partió de una muestra de espodumeno de 68,5 % de pureza, lográndose mineral de 99 % de pureza. La técnica empleada en la purificación, así como los valores obtenidos por análisis químico se detallan en el apéndice (parte II).

2.4 Determinación de los parámetros de red de las dos formas polimórficas del espodumeno

Introducción:

La determinación de los parámetros de red de las formas I y II del espodumeno, se encaró con el objeto de complementar la investigación que se realizó sobre el mismo, y corroborar si conduce a resultados concordantes con la información estructural existente. Se citaron los valores determinados por Chi Tang Li (1969) ¹⁴⁾. Además podemos citar los determinados por otros autores, tales como los dados por Roy y col., (1950; ²¹⁾, $a = 6,31 \text{ \AA}$, $c = 8,32 \text{ \AA}$, y por Skinner y Evans (1960) ²²⁾, $a = 7,5332 \text{ \AA}$, $c = 9,1540 \text{ \AA}$.

Con respecto al espodumeno I, Warren y col. (1931) ²³⁾, indican los siguientes valores: $a = 9,52 \text{ \AA}$, $b = 8,32 \text{ \AA}$, $c = 5,25 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 20''$, y Deer, Howie y Zussman ²⁴⁾, señalan para $a = 9,50 \text{ \AA}$, $b = 8,30 \text{ \AA}$, $c = 5,24 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 20'$.

El presente estudio se llevó a cabo con muestra natural purificada por el método descrito anteriormente, obteniéndose la forma II, por calentamiento de la muestra original, a 1100°C durante una hora.

Además se compararon los datos obtenidos para la forma I, utilizando muestras de espodumeno provenientes de diferentes lugares de la República Argentina.

Los valores de los parámetros de la forma II del espodumeno, fueron comparados con los obtenidos del análisis de una muestra de origen sintético.

2.4.1 Método y equipo utilizado

El método consistió en calcular las distancias interplanares del cristal desde las posiciones de su reflexión. Estos datos se utilizaron para el cálculo de los parámetros de red ²⁵⁾, conociendo los valores de los índices de Miller correspondientes a los planos considerados, y el sistema cristalino a que pertenece el compuesto.

Equipo utilizado: Difractómetro Philips P W 1010 con contador proporcional.

Condiciones de trabajo: Radiación $K\alpha$ de Cu, filtro de Ni, Kv:40, mA: 20, velocidad de goniómetro: 1/8 de 2θ /min.

Los factores de escala fueron ajustados en cada caso, según la intensidad de los picos.

2.4.2 Cálculos realizados y datos obtenidos, para la determinación de los parámetros de red correspondientes al espodumeno I

El espodumeno I pertenece al sistema monoclinico, cuyas características son:

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta > 90^\circ$$

La ecuación a utilizar para la determinación de los parámetros es la siguiente:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{a \cdot c} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (1)$$

siendo hkl, los índices de Miller de los planos para los cuales se halla el valor de la distancia interplanar en Å por el método de difracción de rayos X.

La forma de llegar a los diferentes valores que definen la celda unidad, se dan en el apéndice (parte III).

La sustancia utilizada como patrón para la calibración del equipo de rayos X, es α cuarzo, tomando como línea de difracción característica la correspondiente al ángulo $2\theta = 26,69^\circ$.

Los datos obtenidos se indican en la tabla I.

TABLA I

Valores obtenidos por difracción de rayos X, para el espodumeno I.

2θ	$d(\text{Å})$	hkl
21,217	4,1878	020
25,892	3,4412	111
32,041	2,7932	310
36,661	2,4515	002

Los parámetros de red, calculados a partir de los datos dados en la tabla I, se indican a continuación.

$$a = 9,488 \pm 0,003 \text{ Å}$$

$$b = 8,375 \pm 0,002 \text{ Å}$$

$$c = 5,234 \pm 0,005 \text{ Å}$$

$$\beta = 110^\circ 30'$$

V_e = volumen específico de la celda unidad:

$$= \frac{abc \operatorname{sen} \beta}{4} = 98,44 \text{ Å}^3$$

$$\text{Densidad} = 3,14 \text{ g/cm}^3$$

2.4.3 Comparación de muestras de espodumeno provenientes de diferentes lugares de la República Argentina

Muestras de espodumeno provenientes de distintas localidades de nuestro país, fueron analizadas por difracción por rayos X, mostrando todas ellas un grado de impurificación coincidente con las observaciones mineralógicas practicadas sobre los depósitos de minerales litíferos existentes 2).

Las muestras analizadas corresponden a minas pertenecientes a distintas áreas de las sierras de San Luis y Córdoba, centros litíferos más importantes.

La observación extraída de los análisis practicados, indica que los espacios interplanares se hallan desplazados de los valores dados por la tarjeta de identificación ASTM de la sustancia considerada. Dicha desviación es

menor que $0,07 \text{ \AA}$. Cabe destacar que en estudios semejantes efectuados por White y Mc Vay (1958)²⁶, con muestras de espodumeno correspondientes a diferentes depósitos litíferos de E. U. de N. A., se lograron resultados comparables a los obtenidos en el presente trabajo. En dicho trabajo la desviación es del orden de $0,05 \text{ \AA}$.

En la tabla II se dan los valores de las distancias interplanares para picos de difracción de las muestras estudiadas, a partir de las cuales se pueden calcular los valores de parámetros, y por consiguiente volumen de la celda y densidad del compuesto. En la misma tabla se da el valor de la distancia interplanar indicado en la tarjeta de identificación ASTM, correspondiente a los ángulos estudiados.

TABLA II

Valores obtenidos por difracción por rayos X, para muestras de espodumeno provenientes de distintos depósitos de la República Argentina.

I/I _r	2θ	d(Å) ASTM	d(Å) Mina La Totora	d(Å) Mina Cabeza de Novillo	d(Å) Mina Las Tapias	hkl
70	14,47	6,12	6,0820	6,1015	6,0520	110
60	21,10	4,21	4,1730	4,2450	4,1825	020
40	25,80	3,45	3,4275	3,4482	3,4387	111
80	31,94	2,80	2,7822	2,7907	2,7865	310
60	36,65	2,45	2,4435	2,4505	2,4446	002

Los valores de parámetros de red, volumen específico y densidad correspondientes a las muestras procedentes de los depósitos citados, están tabulados en la Tabla III.

TABLA III

Valores de parámetros de red, volumen específico y densidad correspondientes a muestras de espodumen provenientes de diferentes depósitos litíferos argentinos.

	Mina --La Tatora -----	Mina Las Tapias -----	Mina Cabeza de Novillo -----
a (Å)	9,452 ± 0,001	9,430 ± 0,002	9,445 ± 0,001
b (Å)	8,346 ± 0,003	8,365 ± 0,002	8,490 ± 0,003
c (Å)	5,217 ± 0,003	5,203 ± 0,003	5,223 ± 0,004
	110° 30'	110°	110° 15'
V _e (Å ³)	96,39	96,42	98,26
D(g/cm ³)	3,20	3,20	3,14

Conclusiones:

En resumen, podemos decir que se observa un corrimiento en los valores de las distancias interplanares de muestras procedentes de diversos depósitos litíferos de nuestro país. Sin embargo no inciden en forma notable en los datos del volumen y densidad correspondientes.

Las pequeñas desviaciones se pueden atribuir a varias causas, entre las que podemos mencionar: grado de interacción entre el espodumeno y las impurezas presentes ²⁶⁾; reemplazos isomorfos de Al por Si y en pequeña proporción de Na por Li ²⁴⁾. Además, al trabajar con muestras naturales, se debe considerar el origen de las mismas, dado que el mineral cristalizó en la corteza terrestre en distintos períodos de mineralización.

2.4.4 Cálculos realizados y datos obtenidos para la determinación de los parámetros de red del espodumeno II

El espodumeno II se obtuvo calentando una muestra natural de espodumeno I puro, a 1100°C durante una hora. Asimismo se utilizó una muestra de espodumeno II sintético.

El espodumeno II pertenece al sistema tetragonal. Las características del mismo son las siguientes:

$$a = b \neq c \qquad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

En general, para los cristales de este sistema, se cumple que:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2)$$

Empleando esta ecuación se determinan sencillamente los parámetros de la red, pero es necesario un conocimiento exacto de los índices de los planos correspondientes a las reflexiones utilizadas.

En el diagrama de polvos del espodumeno II, se pudo apreciar que no aparecen todas las reflexiones indicadas en la bibliografía, características de la sustancia, resultando, por consiguiente, difícil la asignación correcta de los índices de algunos de los picos, de aplicación en la citada fórmula. Por tanto se procedió a determinar y refinar los parámetros, por un proceso imperativo, y a indexar los picos hallados en el diagrama de polvos del mineral. Para ello se procesan los valores de los ángulos de difracción experimentales, utilizando en el programa valores aproximados de los parámetros de red. Se empleó el programa PIRUM, escrito por Werner (1969)²⁷⁾, en una versión modificada por E. L. Varetti (Cátedra de Ddo. en Química Inorgánica, Fac. de Ciencias Exactas, UNLP). Los valores obtenidos se indican en la tabla IV.

Los valores obtenidos de los parámetros a y c de la celda unidad son los siguientes:

$$a = 7,533 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 9,146 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

Conociendo el índiceado correcto, se puede hacer uso de la fórmula (2) para calcular los parámetros correspondientes a la muestra sintética. Los datos hallados se indican en la ta

bla V. En la tabla VI aparecen los valores de parámetros, además volumen específico y densidad de las muestras sintética y natural, valores para ésta última obtenidos a partir de los datos de parámetros calculados por computación.

TABLA IV

Valores de θ obtenidos del diagrama de polvos del espodumeno II de origen natural, procesados para obtener los distintos planos hkl.

<u>hkl</u>	<u>θ</u>	<u>hkl</u>	<u>θ</u>
101	7,64	303	23,41
111	9,62	400	24,11
102	11,34	412	27,06
201	12,75	314	27,84
211	14,09	324	30,00
113	16,90	---	31,34
311 - 222	19,59	404	32,01
---	19,85	502	32,58
104	20,64	512	33,26
312	21,39	---	-----

TABLA V

Valores obtenidos por difracción por rayos X para espodumeno II sintético.

<u>2 θ</u>	<u>hkl</u>	<u>d(Å)</u>
48,259	400	1,8850
39,410	004	2,2870
----	---	----

TABLA VI

Valores de parámetros de red, V_e y D de muestras de espodumeno natural y sintético.

<u>Muestra</u>	<u>a (Å)</u>	<u>c (Å)</u>	<u>Vol (Å³)</u>	<u>D g/cm³</u>
Espodumeno natural	$\pm 7,533$ $\pm 0,002$	$\pm 9,146$ $\pm 0,006$	129,98	2,37
Espodumeno sintético	$\pm 7,540$ $\pm 0,003$	$\pm 9,148$ $\pm 0,008$	130,03	2,37

Conclusiones:

Los datos obtenidos para las muestras natural y sintética no difieren apreciablemente, coincidiendo con la información bibliográfica más reciente ¹⁴⁾.

CAPITULO III

ESTUDIO DE LOS CAMBIOS ESTRUCTURALES
QUE EXPERIMENTA EL MINERAL
DURANTE SU CALENTAMIENTO

3. METODOS DE ANALISIS

Dado el carácter tecnológico del estudio, se trabajó preferentemente con muestra comercial, si bien en algunos casos, donde no se obtienen resultados precisos por la presencia de impurezas, es indispensable el uso de mineral puro.

En el apéndice (parte IV) se indican brevemente las técnicas de análisis empleadas.

3.1 Análisis de difracción por rayos X

3.1.1 Análisis cualitativo

El análisis de difracción por rayos X cualitativo se practicó a fin de identificar las sustancias que impurifican al mineral.

En el diagrama de difracción aparecen las líneas características de cuarzo, montmorillonita, caolín y biotita.

El equipo empleado y las características del método se describen en Ap. IV-a.

3.1.2 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo de difracción por rayos X se utilizó en el estudio cinético de la transformación I — II del espodumeno, tema que se desarrolla más adelante. Al tratar en este punto el análisis de difracción por rayos X, creemos conveniente citarlo y detallar la técnica empleada, ya que es una forma de los métodos de análisis utilizados en el presente trabajo, aunque su uso se justifica posteriormente.

En el apéndice IV (parte b) se indica la técnica empleada, y los resultados obtenidos.

3.2 Análisis térmico diferencial

3.2.1 Cualitativo

Mediante el análisis térmico diferencial se visualiza la inversión I — II del espodumeno, por la aparición del efecto térmico involucrado en el cambio de estructura. Dicho efecto es endotérmico y se observa en la zona de los 1000°C, dependiendo de la pureza de la muestra. La transformación citada tiene carácter de irreversible.

En el termograma obtenido mediante análisis térmico diferencial, se observan para una muestra impurificada otros picos endotérmicos correspondientes a la pérdida de agua, y deshidroxilación de caolín y montmorillonita en las zonas de los 500 y 650°C respectivamente.

En la zona anterior al pico endotérmico correspondiente a la transformación del mineral en estudio, se visualiza un pequeño pico exotérmico, correspondiente a la multilitización del caolín (ver figura 5).

Las características del método y el equipo empleado se describen en Ap. IV parte c.

3.2.2 Cuantitativo

El análisis térmico diferencial cuantitativo se utilizó para el cálculo del calor de reacción puesto en juego en la transformación. Creemos conveniente citarlo como otra forma de análisis empleado, aunque la técnica y detalles del método se discutirán más adelante, en el capítulo IV, al tratar específicamente el tema.

3.3 Análisis de espectroscopía de IR

3.3.1 Espectros de IR de espodumeno I y II

Como parte de este trabajo se registraron los espectros de IR de las formas I y II del espodumeno puro.

Los espectros de las muestras impuras no muestran diferencias apreciables entre ambas formas, dando ban-

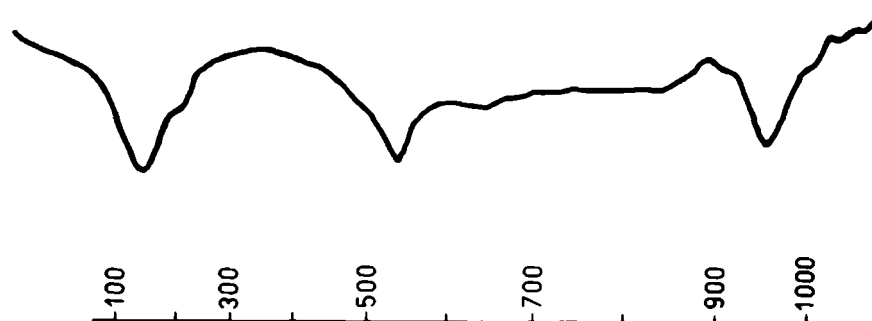


Fig. 5: Termograma correspondiente a una muestra original de espodumeno I.

das muy anchas como resultado de la superposición de las bandas de la sustancia en estudio con las de las impurezas presentes. Por esa causa se procedió a realizar el estudio espectroscópico con muestra pura. Para ello se empleó un espectrofotómetro de IR Perkin Elmer 437, usando la técnica habitual de pastillas de KBr (Ap. IV-d). Los espectros obtenidos se reproducen en las figuras 6 y 7, y los valores medidos se reúnen en la tabla VII. Como puede verse de inmediato, este método espectroscópico permite diferenciar fácilmente las dos formas del espodumeno.

TABLA VII

Espectros de IR de las dos variedades del espodumeno.

<u>Espodumeno I</u>	<u>Espodumeno II</u>
1120 sh	1160 s
1080 vs	1018 vs
1020 vs	705 m
915 vs	550 s
855 w	430 vs
630 vs	--- --
580 vs	
525 w	
462 vs	
395 m	
368 m	

vs: muy intensa; s: intensa; m: medianamente intensa; w: débil; sh: inflexión.

3.3.2 Algunos problemas inherentes al estudio espectroscópico vibracional de compuestos sólidos

El estudio riguroso de las vibraciones en sólidos inorgánicos es generalmente un problema extremadamente complejo y difícil.

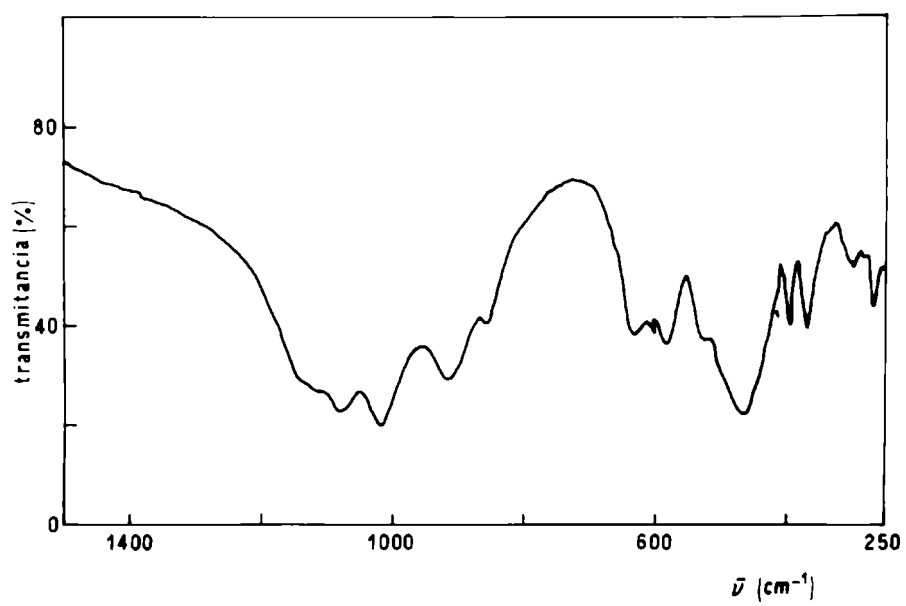


Fig. 6: Espectro de IR de la forma I del espodumeno.

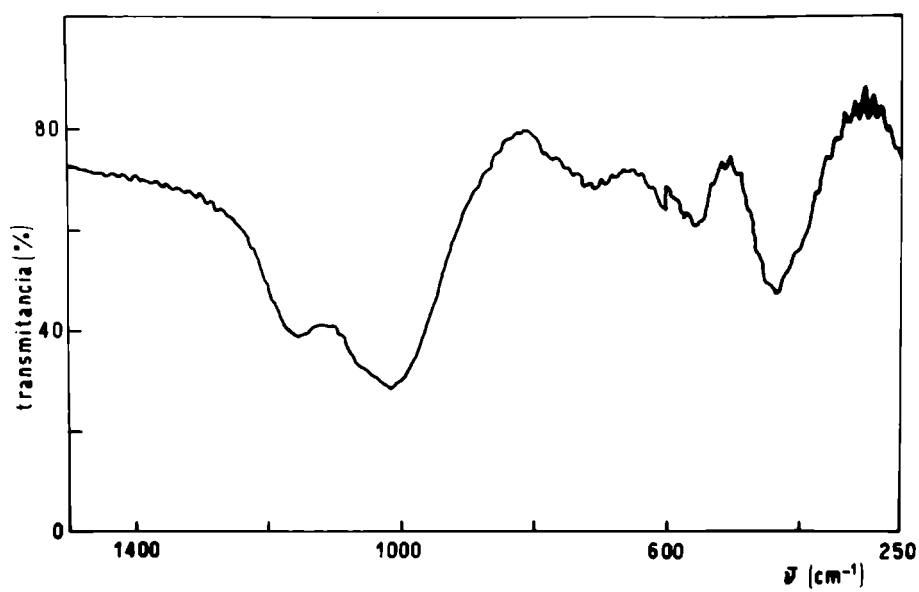


Fig. 7: Espectro de IR de la forma II del espodumeno.

Hablando estrictamente, los diferentes modos vibracionales son los de la celda unitaria del cristal y esto implica en la mayoría de los casos un número muy elevado de frecuencias fundamentales, lo que hace difícil la asignación exacta y detallada de todas ellas. Sin embargo, es posible usar en estos casos, algunos métodos sencillos que permiten discutir e interpretar la mayor parte de las bandas observadas en los espectros.

Para sales simples, como ser sulfatos, carbonatos, etc., se admite generalmente, explícita e implícitamente, que cada anión (SO_4^- , CO_3^- , etc.) está vibrando independientemente y sin interaccionar con los otros aniones, y con los cationes presentes en la celda unitaria.

Para la primera interpretación de los espectros resulta entonces suficiente conocer el grupo espacial, el número de fórmulas por celda unidad y los sitios de simetría ocupados por los iones^{28,29}).

En una segunda etapa, pueden también considerarse las interacciones que efectivamente se producen entre los iones presentes en la celda unitaria y tener en cuenta algunos otros factores, como ser la influencia de los cationes sobre las vibraciones internas de aniones^{30) a 33)}.

En los compuestos estudiados, espodumeno I y II, que presentan estructuras sumamente complejas, es además necesario determinar si los grupos (o poliedros de coordinación en torno a aniones y cationes) están vibrando en forma "independiente" o formando grupos "condensados" (es decir, formando parte de cadenas, láminas, anillos, u otros grupos tridimensionales más complejos). Es decir que los dominios de frecuencia para un determinado enlace L-O, llamando L al metal y O al oxígeno, van a depender no sólo del estado de oxidación y de la masa de L, sino de su coordinación y de la manera en que los grupos LO_n están unidos entre sí.

3.3.3 Espectros de IR y polimorfismo

En el trabajo realizado por W. White y R. Roy³⁴⁾ (1964), acerca de la correlación entre espectros de IR y es

el origen de las bandas principales y fijar las zonas de absorción características para los distintos grupos estructurales que componen la red del espodumeno.

a) Vibraciones Si-O

El ión SiO_4^{-4} como ión tetraédrico aislado presenta cuatro bandas de vibración características.

En el $\delta - \text{SiO}_4\text{Ca}_2$, por ejemplo, estas bandas parecen ubicadas en las siguientes zonas del espectro: el estiramiento simétrico de valencia ($\nu_1(A_1)$) en 819 cm^{-1} y el antisimétrico ($\nu_3(F_2)$) en 859 cm^{-1} ; la deformación simétrica ($\nu_2(E)$) en 340 cm^{-1} , y la antisimétrica en 520 cm^{-1} ($\nu_4(F_2)$).

Por supuesto, en otros silicatos de estructura más compleja, estos valores pueden sufrir desplazamientos más o menos marcados y asimismo la forma general de las bandas puede variar grandemente en distintos compuestos ³⁶⁾. De todas maneras ν_3 y ν_4 son siempre bandas intensas en el IR, mientras ν_1 y ν_2 son generalmente débiles e inclusive pueden no ser visualizadas, bien sea por su escasa intensidad o bien por quedar superpuestas o tapadas por las bandas más intensas.

En nuestros espectros, las bandas anchas e intensas ubicadas en las frecuencias más altas, son asignables, sin ninguna duda, al estiramiento antisimétrico de los enlaces Si-O, aunque no deja de llamar la atención el notable desplazamiento de esas bandas hacia regiones de los 1000 cm^{-1} hecho que debe atribuirse a la condensación de los grupos SiO_4^{-4} en estas estructuras.

En el caso del espodumeno I la banda más intensa (1000 cm^{-1}), aparece claramente desdoblada en tres componentes y una inflexión, y también puede verse una banda muy débil en 855 cm^{-1} que en principio podría asignarse al estiramiento simétrico (ν_1) Si-O. Esta última vibración, no puede verse en cambio en el espectro de la forma II, en el que la banda principal aparece asimismo mucho menos desdoblada. En la zona de las deformaciones, ambas variedades presentan una banda bastante intensa por encima de los 400 cm^{-1} , asignable

a la deformación antisimétrica (ν_4).

En la variedad I aparecen además, bandas adicionales en 368 y 395 cm^{-1} , asignables al modo ν_2 .

En la tabla VIII se reúnen las bandas asignables a vibraciones de los grupos SiO_n .

TABLA VIII

<u>Espodumeno I</u>	<u>Espodumeno II</u>	<u>asignación</u>
1120 } 1080 } 1020 } 915 } 855	1160 } -- } 1018 } -- }	estiramiento antisim. Si-O
462	430	estiramiento simét. Si-O ?
395 } 368 }	-- --	deformación antisim. Si-O
---	--	deformación simét. Si-O ?

b) Vibraciones Al-O

Las vibraciones Al-O se presentan generalmente en zonas bien definidas, según su coordinación sea tetraédrica u octaédrica. Para sistemas AlO_n "condensados", como los que aquí se estudian, Tarte^{36,37)} propone las siguientes regiones de absorción para los estiramientos Al-O:

grupos AlO_4 : 900 - 700 cm^{-1}
grupos AlO_6 : 680 - 500 cm^{-1}

En nuestros espectros, estas bandas deberían estar bien diferenciadas, ya que en el caso de la forma II tenemos al aluminio coordinado tetraédricamente¹⁴⁾, mientras que en la I se lo supone coordinado octaédricamente^{38,5)}.

Por otro lado, en algunos casos se han observado también, bandas de absorción IR debidas a deformaciones de los poliedros AlO_4 "condensados", las que estarían ubicadas alrededor de 400 a 500 cm^{-1} (37).

En nuestro caso, las bandas debidas a vibraciones Al-O se reúnen en la tabla IX.

TABLA IX

<u>Espodumeno I</u>	<u>Espodumeno II</u>	<u>asignación</u>
630 } 580 }	---	$\nu(AlO_6)$
---	705	$\nu(AlO_4)$
---	550	$\delta(AlO_4)$?
---	---	-----

c) Vibraciones Li-O

La ubicación de las vibraciones Li-O, es extremadamente difícil, por la probable superposición de sus bandas con las debidas a las de las otras vibraciones presentes, así como por los acoplamientos que pueden producirse en este caso.

Tarte y col. (36,37,39), estudiaron extensivamente este problema utilizando el método de sustitución isotópica de 7Li por 6Li , llegando a determinar las zonas características de absorción para enlaces Li-O en diversos entornos. Para grupos LiO_4 , el dominio de frecuencias se ubica entre 550 y 400 cm^{-1} , mientras que para los grupos LiO_6 la zona es mucho más lejana, generalmente debajo de los 300 cm^{-1} .

En el caso del espodumeno II en el que el Li se halla coordinado tetraédricamente¹⁴⁾, es probable que las bandas debidas a los poliedros LiO_4 se superpongan con las bandas que aparecen en 556 cm^{-1} (la probable deformación AlO_4) y en 430 cm^{-1} (ν_4 del Si-O). También en la variedad I es probable una superposición con esta última banda. En favor de ello, habla la aparición de una débil banda adicional en los

525 cm^{-1} , así como la evidente asimetría de la banda principal.

3.3.5 Conclusiones generales

Este estudio espectroscópico ha demostrado claramente que es posible diferenciar las dos variedades del espodumeno mediante sus espectros de IR. Por otra parte, la interpretación y discusión sencilla de estos espectros, demuestra también que este tratamiento, si bien aproximado y simple, conduce a resultados consistentes con la información estructural existente.

3.4 Análisis químico

El porcentaje teórico de sílice en el espodumeno es de 64,03 %, mientras que los porcentajes teóricos de Li_2O y Al_2O_3 son de 8,03 y 27,39 % respectivamente.

El espodumeno comercial, debido a la serie de impurezas que lo acompañan, se aparta del contenido teórico de sus componentes.

El análisis químico practicado implica la disgregación del silicato (que se realiza por la técnica habitual con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$), para la posterior determinación de SiO_2 , óxidos como R_2O_3 , alcalinos y alcalinotérreos. La determinación de cada uno de ellos se efectúa por métodos convencionales.

Dado que la determinación de litio es de fundamental importancia en este trabajo, se ajustó la técnica de espectroscopía de emisión atómica, a fin de corregir interferencias que pueden exaltar o deprimir la intensidad de emisión del litio (40,41). Una breve reseña del método utilizado se da en el apéndice, parte IV-e.

El resultado del análisis químico es el siguiente:

	muestra N°1	muestra N°2
SiO ₂	59,30	59,60
Al ₂ O ₃	27,40	27,30
Fe ₂ O ₃	1,03	0,98
CaO	0,70	0,75
Li ₂ O	5,40	5,60
Na ₂ O	0,45	0,41
K ₂ O	0,19	0,17
pérdida	4,70	5,00

Dado que el Li₂O proviene exclusivamente del espodumeno, al confirmar por difracción por rayos X a éste, como único mineral litífero presente, se deduce que, de acuerdo al contenido de Li₂O, el porcentaje de espodumeno en la muestra comercial es de 68,5 %. Con este dato calculamos que el contenido de SiO₂ que corresponde al mineral estudiado es de 43,8 %, y el de Al₂O₃, de 18,75 %. El resto de estos compuestos, a completar el dato del análisis químico, corresponde a otras sustancias, tales como montmorillonita, cuarzo, caolín, según información obtenida por análisis de difracción por rayos X.

De acuerdo a datos termogravimétricos, y con ayuda del termograma obtenido por ATD, conociendo la pérdida de peso correspondiente a las deshidroxilaciones de montmorillonita y de caolín, se calculó el porcentaje en que se hallan estos minerales. Resultan ser del 12 % para el caolín y del 5 % para montmorillonita.

En función de las fórmulas de cada una de estas sustancias se determinó el contenido de los componentes de cada una. En base a datos calculados teóricamente, por estequiometría, respecto a los obtenidos experimentalmente por análisis, resultó un exceso de Al₂O₃, atribuible al reemplazo isomorfo de Si por Al, que resultó aproximadamente 22 %. Peacor (1967)⁹⁾, indica que el reemplazo isomorfo de Si por Al, en los piroxenos puede llegar a 28 %. El dato hallado coincide, por lo tanto, con el dato bibliográfico.

En general, la sustitución de Si por Al, puede ocurrir en una relación de, aproximadamente, 3:1. En análisis realizados en piroxenos ²⁴⁾, se observa que sólo dos muestras presentan resultados comparables en el contenido de Al. Sakata (1957) ⁴²⁾, y Clark, Schairer y de Neufville (1962) ⁴³⁾, indican que la variación en el contenido de Al en los piroxenos, modifica los valores de los parámetros de red de los mismos. Notan que el aluminio, al reemplazar isomórficamente al Si, pasa a ocupar un sitio de coordinación tetraédrico, provocando la simple expansión del tetraedro, que se traduce en un incremento del parámetro c, el cual corre paralelo a las cadenas. La magnitud de c, no depende directamente del grado de sustitución de Si por Al, sino que, en general, es también función del radio de los cationes ubicados en los sitios M_I y M_{II} ⁹⁾.

Conclusiones

El análisis químico nos indica que la muestra comercial utilizada contiene 68,5 % de espodumeno. Asimismo, con la ayuda de los otros análisis efectuados, podemos decir que, además de espodumeno, contiene 12 % de caolín y 5 % de montmorillonita, como impurezas detectadas cuantitativamente por este análisis.

Finalmente se indica que, si bien el análisis de espectroscopía de IR no presenta claramente bandas de absorción correspondientes a poliedros condensados AlO₄, por estar superpuestas a bandas correspondientes a vibraciones Si-O, existe un reemplazo isomórfico de Si por Al, coincidiendo, por lo tanto, con datos bibliográficos.

CAPITULO IV

DETERMINACION DEL CALOR DE REACCION
CORRESPONDIENTE A LA TRANSFORMACION I — II
DEL ESPODUMENO.

4.1 Introducción

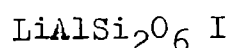
Tal como se ha visto, el espodumeno, en la forma como se presenta en la naturaleza, pertenece al sistema monoclinico, sufriendo a altas temperaturas una transformación polimórfica irreversible, pasando al sistema tetragonal.

El pasaje de una forma a otra está acompañado por un marcado cambio de volumen, recordando que las densidades de las formas I y II del espodumeno son 3,09 y 2,38 g/cm³. Esta característica puede ser aprovechable desde el punto de vista tecnológico, puesto que durante la transformación, el cambio de volumen implica la rotura del mineral haciendo innecesaria la reducción exagerada de tamaño, previa a la entrada del horno, con el consiguiente ahorro de tiempo y energía requeridos para la molienda.

La energía puesta en juego en la transformación, que es endotérmica, es de fundamental importancia tecnológica, ya que es necesario su conocimiento para el diseño y cálculo económico del horno.

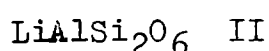
Pankratz y col. (1967) ⁴⁴⁾ presentan un dato de calor de reacción obtenido teóricamente por cálculo termodinámico, de 6,8 kcal/mol a 298,15 °K, calculado como la diferencia de los calores de formación de las dos formas cristalinas a partir de los elementos, y de 6,7 kcal/mol a la misma temperatura, a partir de los óxidos. Para el cálculo termodinámico, los citados autores utilizaron una muestra de espodumeno natural de 88,82 % de pureza, debiendo realizar correcciones debido a la presencia de impurezas.

Pankratz y col. ⁴⁴⁾, representan los contenidos caloríficos para las dos modificaciones del espodumeno por las siguientes ecuaciones:



$$H_T - H_{298,15} = 44,33 T + 8,22 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,00 10^5 T^{-1} - 17,302 \quad (3)$$

(0,3 % , 298 - 1150°K)



$$H_T - H_{298,15} = 49,52 T + 5,45 \cdot 10^{-3} T^2 + 12,32 10^5 T^{-1} - 19,381 \quad (4)$$

(0,3 % , 298 - 1700°K)

En el presente trabajo se ha encarado el cálculo del calor de reacción para la transformación I — II del espodumeno, en base a datos experimentales, utilizando el método del análisis térmico diferencial.

El propósito perseguido en este estudio fue el logro del calor de reacción correspondiente a una muestra del 100 % de pureza, en espodumeno.

Por la técnica habitual de purificación no se consigue un mineral de la riqueza deseada, y por tal causa se debió recurrir a la obtención de una curva de calibración en función de la pureza del mineral, a fin de extrapolar el dato correspondiente a una muestra de 100 % de espodumeno.

Cabe recordar que el método del análisis térmico diferencial se basa en que el calor de reacción involucrado en cualquier efecto térmico, está directamente relacionado con la superficie del área de pico obtenida en el diagrama de diferencia de temperatura vs. temp . La obtención de la curva de calibración se realizó basándonos en la relación existente entre el área de pico y la pureza del mineral estudiado.

4.2 Equipo y material utilizado

1) Equipo de análisis térmico diferencial, cuya descripción es la siguiente:

El equipo es del tipo que construye la firma NETZSCH de Frankfurt, Alemania Occidental, constando de las siguientes partes:

- a- Unidad de control para regulación de temperatura y programación del calentamiento.
- b- Estructura del horno, con horno de calefacción eléctrica rodeado de un cuerpo aislante y soporte del cabezal medidor.
- c- Cabezal medidor con soporte para muestra y referencia.
- d- Transformador de poder, aislado del resto del aparato.
- e- Registrador para la curva de temperatura y la curva térmica diferencial.

2) Difractómetro Philips P W 1010 con contador proporcional para la determinación cualitativa de las muestras utilizadas en el curso del trabajo.

3) Espectrómetro de absorción y emisión atómica por llama, JARRELL-ASH 82-251 equipado con monocromador tipo Ebert de 250 mm de distancia focal. Este equipo es utilizado para la determinación de litio como Li_2O , en base al cual se determina la pureza de las muestras.

4.3 Preparación de las muestras de espodumeno para la obtención de la curva de calibración

El espodumeno utilizado procede de los yacimientos litíferos emplazados en las sierras de la Provincia de San Luis, y fue proporcionado por la firma Ferro Enamel Argentina SAIC.

Las muestras de mineral utilizadas para la calibración, se obtuvieron a partir de mineral de 68,5 % de pureza, mediante la conocida técnica de diferencias de densidades entre el mineral en estudio y las impurezas.

Para la obtención de puntos en la curva de calibración, con un contenido menor de 68,5 % en espodumeno, se utilizaron las fracciones sobrenadantes separadas en la purificación del mineral, que son las de mayor proporción de impurezas.

La riqueza de espodumeno de las muestras utilizadas se realizó por el análisis químico del contenido de Li_2O .

El análisis químico se efectuó después de disgregar la muestra mediante tratamiento de $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$. Las tablas en que se sintetizan los valores de emisión obtenidos se dan en el apéndice V.

Los resultados obtenidos para las nueve muestras utilizadas en las determinaciones fueron:

Muestra Nº	% pureza
1	29,86
2	42,83
3	56,90
4	68,50
5	77,80
6	84,70
7	89,66
8	91,00
9	99,00

4.4 Método utilizado

Para la determinación de la energía puesta en juego en la transformación se utilizó el método del análisis térmico diferencial, previa calibración del equipo con sustancias de calores de reacción bien conocidos.

Por el método de ATD, además de obtener el calor de reacción correspondiente a la transformación I — II del espodumeno puro, se obtuvo un método de trabajo que permite determinar el contenido de espodumeno de una muestra desconocida sin necesidad de realizar el análisis químico, requiriendo el solo conocimiento del área dada en el termograma

por una determinada cantidad de material (1 gramo de muestra).

En todos los casos se utilizó α alúmina como referencia.

Calibración del equipo de ATD ⁴⁵⁾

Para la calibración del equipo se utilizaron sustancias con calores de reacción conocidos.

La misma se realizó en términos de calorías por unidad de superficie.

Las sustancias usadas fueron las siguientes: CdCO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y K_2SO_4 . El método de cálculo para los calores de reacción fue el seguido por Lewis y Randall⁴⁶⁾ y por Glasstone⁴⁷⁾ en base a los calores de formación de los compuestos involucrados en la reacción.

Las tablas a, b, c y d del Apéndice VI, nos muestran los cálculos de calores de formación, transición y fusión de los patrones utilizados, haciendo uso de datos provenientes de diferentes fuentes informativas ^{48) a 52)}.

La calibración del equipo se efectuó sobre un rango completo de temperaturas, dado que la sensibilidad varía con la misma; ésto es debido probablemente a la variación térmica de la fem de la termocupla y a la variación del gradiente térmico dentro de la muestra, con la temperatura.

La tabla X da los calores de reacción de las sustancias usadas en la calibración.

Para cada una de ellas se obtuvieron los termogramas correspondientes usando cantidades diferentes de material.

Para el Na_2WO_4 se realizaron las siguientes pesadas: 100, 150, 200 y 250 mg.

Los ensayos se efectuaron con $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, realizando las pesadas correspondientes a fin de que resultaran pesos equivalentes a los citados precedentemente, después de la pérdida de las dos moléculas de agua.

En el termograma correspondiente a esta sustancia, se observó, al comienzo, un pico endotérmico debido a la deshidratación (- 2 H₂O) del compuesto, la que ocurrió entre 80 y 200°C, con una temperatura de pico de 140°C.

TABLA X

Sustancia	Temp.	Tipo de reacción	Δ H cal/g
CdCO ₃	450	-CO ₂	129,88
CaCO ₃	905	-CO ₂	427,18
Na ₂ WO ₄	588	C _{III} — C _I	28,57
K ₂ SO ₄	1075	C _I — liq	50,27

El segundo pico endotérmico correspondió a la transición de la forma III a la I con una temperatura de pico de 588°C, existiendo un tercer pico endotérmico originado por la fusión de la muestra. Estos dos últimos picos tienen carácter reversible por lo que se dejó enfriar la muestra y se utilizó la misma ya deshidratada para obtener los picos correspondientes a la transición C_{III} — C_I.

Las áreas de los picos de transición, tanto del pasaje C_{III} — C_I, como el pico exotérmico correspondiente a la transición C_I — C_{III}, son equivalentes.

Para el sulfato de potasio se realizaron las siguientes pesadas: 100, 200 y 300 mg.

Para los carbonatos de cadmio y calcio se efectuaron las siguientes pesadas: 75, 100, 140 y 170 ; y 50, 100 y 150 mg respectivamente para ambas sustancias.

En ambos carbonatos el comienzo de la descomposición se realizó por análisis termogravimétrico, a fin de determinar con mayor precisión la aparición del pico, asegurando de este modo una correcta medida del área.

Las áreas de pico fueron medidas con un planímetro y se las representó en función de la cantidad de muestra usada, siendo cada dato promedio de cuatro determinaciones. Los mismos se sintetizan en la tabla XI dada en el apéndice VII, y se representa el área en función de la can-

cantidad de muestra usada en el gráfico de la figura 8.

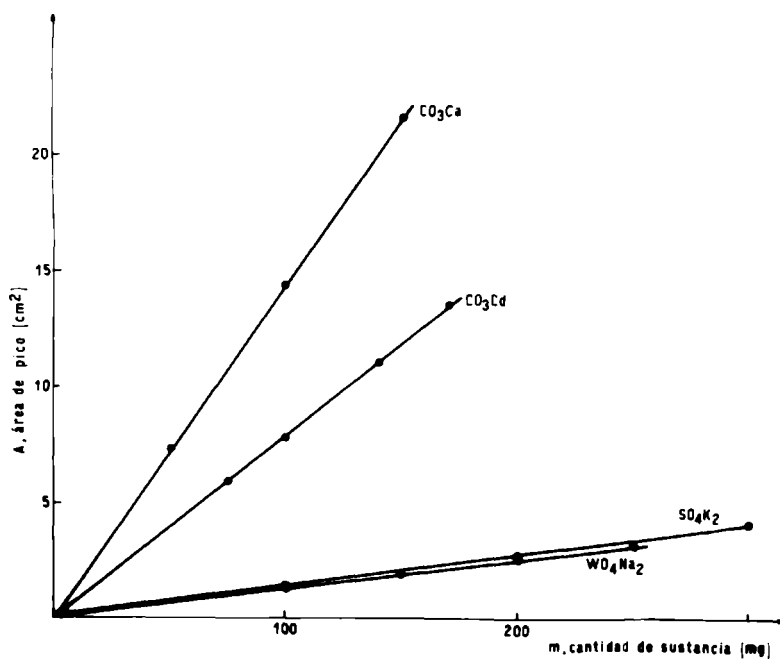


Fig. 8: Representación del área de pico en cm^2 , en función de la cantidad de muestra usada en mg, para las siguientes sustancias: Na_2WO_4 , K_2SO_4 , CaCO_3 , CdCO_3 .

La calibración correspondió a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, con una velocidad de registro de 120 mm/hora y una sensibilidad de 0,1 mV para plena escala de ΔT . Las medidas se dieron con una precisión de $\pm 2\%$.

Con los datos dados en la tabla X, conociendo las temperaturas de reacción, y con ayuda del gráfico de la fig. 8, se determinaron los calores de reacción en cal/cm^2 , en función de las temperaturas de trabajo. Estos datos se sintetizan en la tabla XII del apéndice VII, y se observan en el gráfico de la fig. 9.

Con idénticas condiciones a las utilizadas con las muestras empleadas en la calibración, se realizaron las determinaciones con las muestras de mineral en estudio.

Los datos obtenidos, de las áreas de pico, correspondientes a muestras de distinta pureza, en función de la cantidad pesada, se hallan resumidas en la tabla XIII (apéndice parte VII), resultando cada una promedio de cuatro determinaciones. La representación gráfica de estos datos puede apreciarse en la fig. 10.

A partir del gráfico de la fig. 10, se obtuvieron los siguientes valores de área promedio para un gramo de muestra:

pureza de la muestra	$\frac{\text{área}}{\text{gramo de muestra}} (\text{cm}^2)$
29,86	1,45
42,83	2,45
57,00	3,75
68,40	4,48
77,80	6,11
84,70	8,25
89,66	9,00
91,00	9,23
99,00	9,82

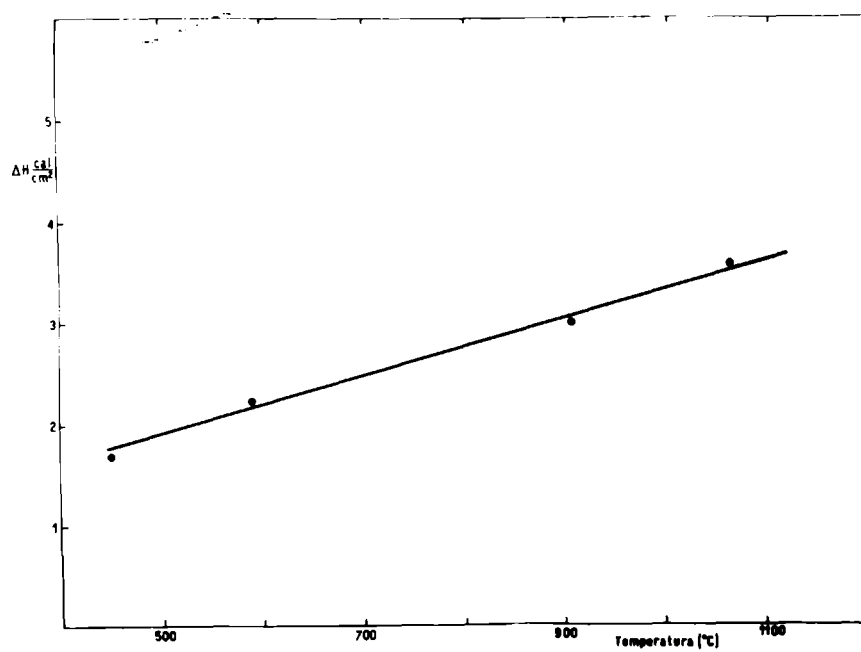


fig. 9: Curva de calibración para ATD de ΔH (cal/cm²) en función de temperaturas de reacción.

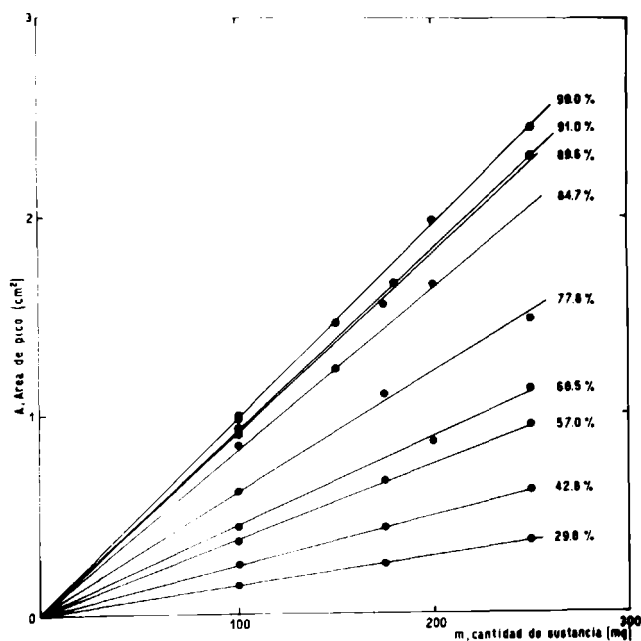


Fig. 10: Representación de áreas de pico (cm^2) en función de cantidad de sustancia (mg), para muestras de diferente pureza en espodumeno.

Los datos citados se graficaron obteniéndose la curva de calibración correspondiente al mineral espodumeno cuya representación se observa en el gráfico de la figura 11 .

Conociendo la temperatura de transformación de la muestra de mayor pureza (99 %), se obtuvo, con ayuda de los gráficos de las figuras 9 y 11, el valor del calor de transformación I — II del espodumeno puro, igual a 6,31 kcal/mol.

Al comenzar el trabajo, habíamos dicho que el método de análisis térmico proporciona la forma de evaluar el contenido de espodumeno en muestra de mineral conteniendo proporciones desconocidas del mismo. En el apéndice VIII se detalla el método de evaluación, dando ejemplos de su uso.

Conclusiones

El valor de la energía de transformación I — II del espodumeno es de 6,31 kcal/mol para una muestra de 100 % de pureza, dato proporcionado con una precisión de ± 2 %.

El método ensayado para determinar el contenido de espodumeno en muestras de mineral, conduce a resultados concordantes a los obtenidos por análisis químico. La ventaja que presenta, respecto a éste último, consiste en su rapidez y simplicidad.

Además, de la observación de las temperaturas de transformación para las muestras correspondientes a las distintas concentraciones de mineral, es importante destacar el hecho de que a medida que la pureza de la muestra es mayor, la temperatura de reacción disminuye apreciablemente.

Se pueden citar como ejemplo, datos correspondientes a muestras de 68,5 y 99,0 % de pureza, para el comienzo, finalización e inflexión del pico de transformación. Los mismos son 920, 1000 y 960 °C para espodumeno de 99 %, y 945, 1040 y 990 °C para espodumeno de 68,5 %.

Resumiendo, podemos decir que la temperatura de transformación se ha afectado por la presencia de impurezas, aumentándola considerablemente.

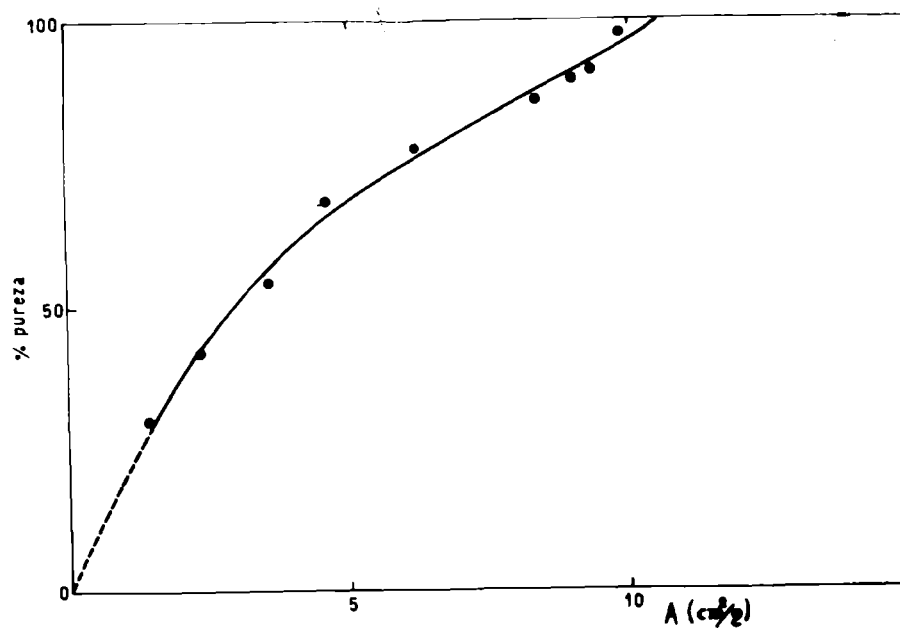


Fig. 11: Curva de calibración correspondiente al mineral espodumeno, para el cálculo de ΔH de transformación correspondiente a una muestra de 100 % de pureza. La curva es válida para la evaluación de muestras con contenidos desconocidos de mineral.

CAPITULO V

ESTUDIO CINETICO DE LA TRANSFORMACION
I — II DEL ESPODUMENO.

5.1 Introducción al estudio cinético

Características estructurales de las transformaciones polimórficas 53), 54)

Las transformaciones polimórficas se pueden clasificar en dos tipos principales, dependiendo las diferencias de las clases de cambios que ocurran en el cristal, de la velocidad de los procesos y de la energía puesta en juego.

5.1.1 Transformaciones desplazativas

Estructuralmente es el proceso menos drástico, que ocurre por distorsión de la estructura, sin roturas de uniones interatómicas ni cambios en el número de átomos vecinos, es decir que sólo involucra un desplazamiento de los átomos desde sus posiciones anteriores.

Un excelente ejemplo de una transformación desplazativa es la inversión del cuarzo a 573°C desde la forma de alta a la de baja temperatura.

Algunas de las principales características de este tipo de transformaciones son:

1) Existe muy pequeña diferencia entre el contnido energético de las dos formas polimórficas.

2) La transformación se completa rápidamente una vez alcanzada la temperatura o presión de inversión.

3) Son generalmente reversibles, procediendo en la dirección opuesta si la temperatura o presión retornan a los valores de pre-inversión.

4) La presencia de otras fases extrañas en contacto externo con el cristal no altera o cataliza la transformación.

El cambio energético correspondiente a la citada transformación del cuarzo es de 4,5 cal/g.

5.1.2 Transformaciones reestructivas

Son conocidas también como transformaciones difusivas o inversiones lentas. Se efectúan con cambios sustanciales en la estructura cristalina, con rotura de uniones interatómicas y posterior reconstrucción. Estos procesos requieren gran cantidad de energía.

Se produce en dos etapas: La primera tiene en cuenta la rotura de uniones y fractura general de la vieja estructura, y la segunda etapa, la reorganización y formación de la nueva estructura estable. La primer etapa requiere la introducción de considerable cantidad de energía.

Las transformaciones reestructivas pueden producirse por diferentes mecanismos, uno de ellos es la nucleación de una nueva fase y su posterior crecimiento.

Algunas de las principales características de este tipo de transformaciones son:

- 1) Existe considerable diferencia en el contenido energético de las dos formas polimórficas existentes.
- 2) La transformación ocurre lentamente.
- 3) El agregado de mineralizadores resulta necesario para que la transformación ocurra a una velocidad apreciable.
- 4) Se presentan distintas manifestaciones externas, entre las que se destacan los cambios volumétricos.

5.2 Estudio cinético de la transformación I — II del espodumeno

Parte experimental

Con el propósito de estudiar la cinética de la transformación del mineral tratado, se llevaron a cabo calentamientos durante diferentes tiempos y en forma isotérmica a diferentes temperaturas. Los calentamientos se efectuaron en un horno tubular de carburo de silicio con programación automática de temperatura, utilizando una cápsula de platino como recipiente contenedor de la muestra. Sobre es

ta cápsula se colocó un tubo de cuarzo y la sustancia a ensayar se introdujo por la parte superior del horno una vez que se alcanzó la temperatura deseada, existiendo constancia de la misma. Para colocarla se usó un tubo de cuarzo concéntrico con el anterior.

El esquema del tubo del horno y accesorios se muestra en la Fig. 12.

5.3 Datos obtenidos

Para estudiar la cinética de la reacción de transformación se realizaron calentamientos con muestra de espodumeno de 68,5 % de pureza y con muestra purificada, a la que corresponde una pureza de 99 %.

Trabajando con la muestra pura se eligieron temperaturas tales como 890, 920, 950, 980, 1020, 1050°C respectivamente, y con la muestra de 68,5 % , las temperaturas fueron 880, 920, 950, 970, 980, 1020, y 1050°C.

El curso de la transformación se siguió por análisis químico, pudiendo seguirse por análisis de difracción por rayos X. Este último se aplicó en algunas muestras, verificando de este modo los datos obtenidos por análisis químico. En el apéndice IV parte b) se detalla la técnica de difracción por rayos X empleada, como asimismo la elección de los patrones correspondientes y los resultados obtenidos.

El análisis químico se llevó a cabo determinando la cantidad de litio extraída según técnica detallada en el apéndice IV-f. Los datos obtenidos por análisis químico se sintetizan en la Tabla a del Apéndice IX y se representan en la Fig. 13 a) y b) para la muestra de 68,5 % y en Fig. 14 a) y b) para 99 % en espodumeno.

5.4 Discusión de resultados

5.4.1 Introducción

La cinética de una reacción nos dice sobre el curso y mecanismo de la misma. Para una temperatura constante, la expresión cinética general, una vez integrada, resul-

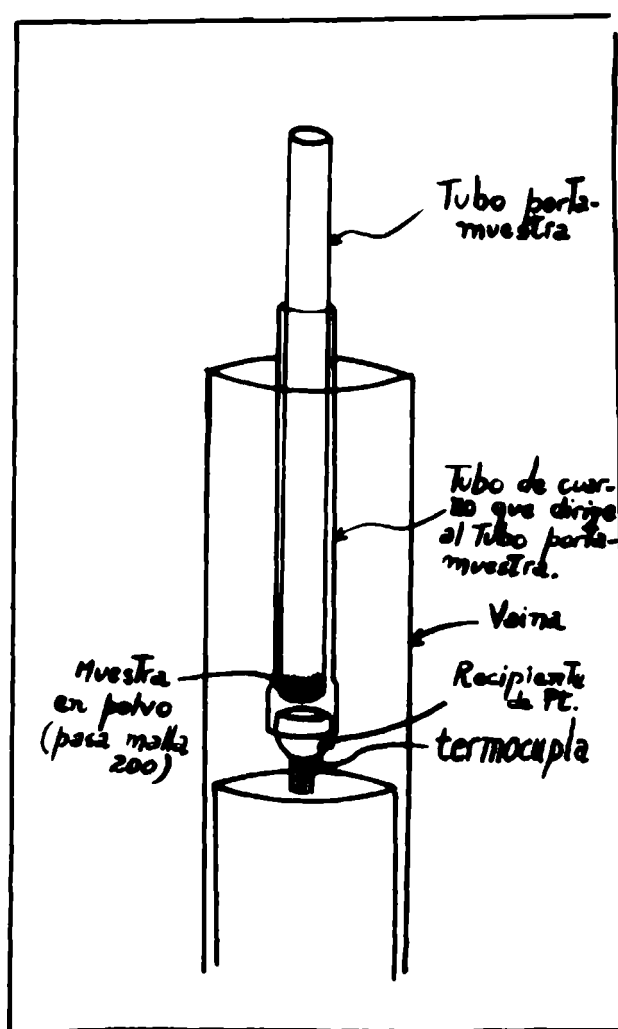


Fig. 12: Esquema del tubo del horno y accesorios para efectuar calentamientos en forma estática.

Fig. 13: % de transformación vs. tiempo de calentamiento para muestras de 68,5 % de espodumeno.

a) $T = 880^{\circ}\text{C}$.

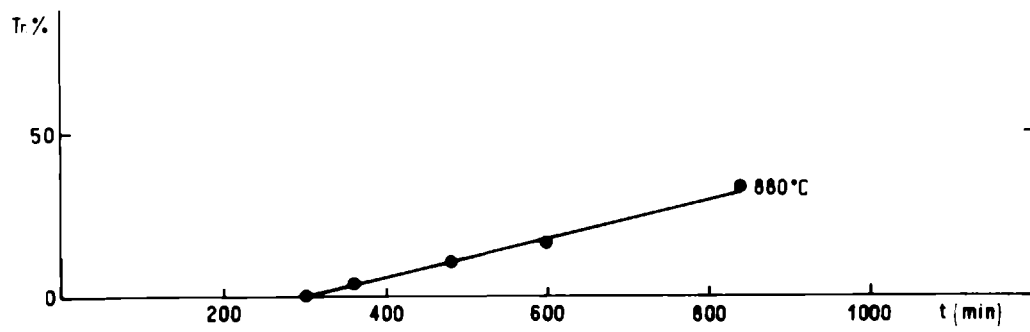


Fig. 13 b) T = 920 a 1050°C.

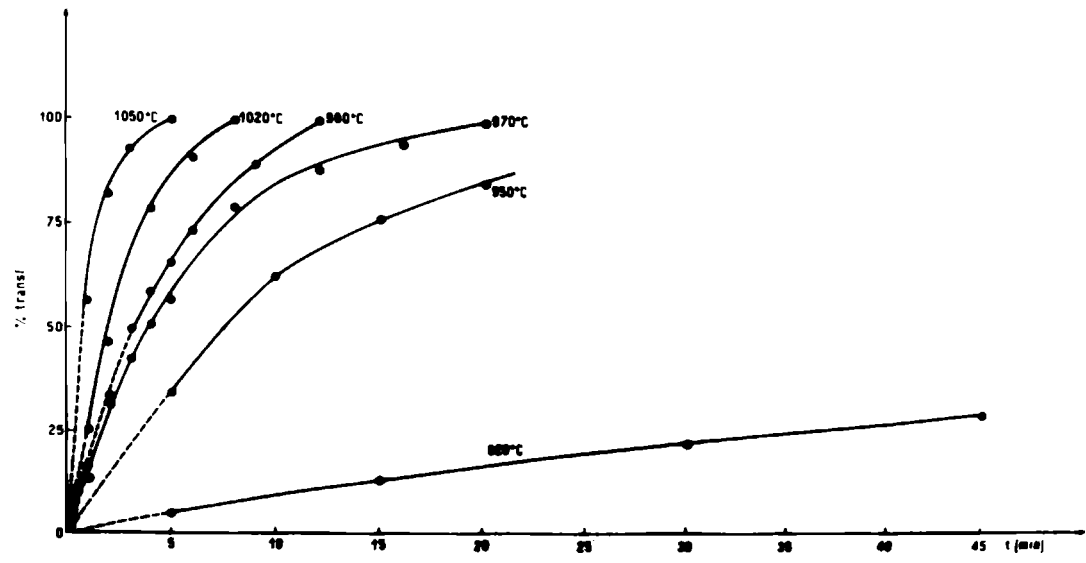


Fig. 14: % de transformación vs. tiempo de calentamiento para espodumeno de 99% de pureza.

a) $T = 890 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

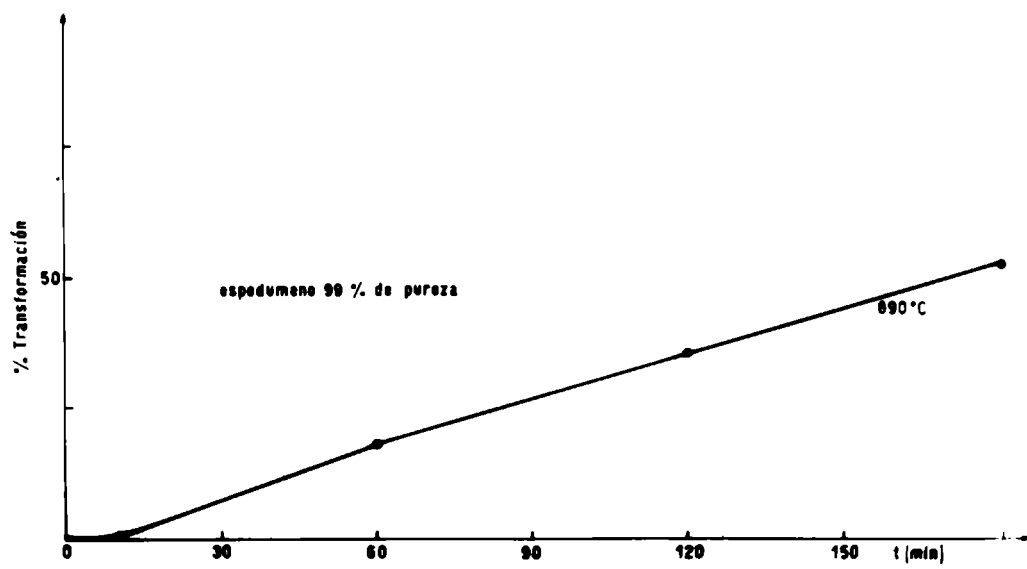
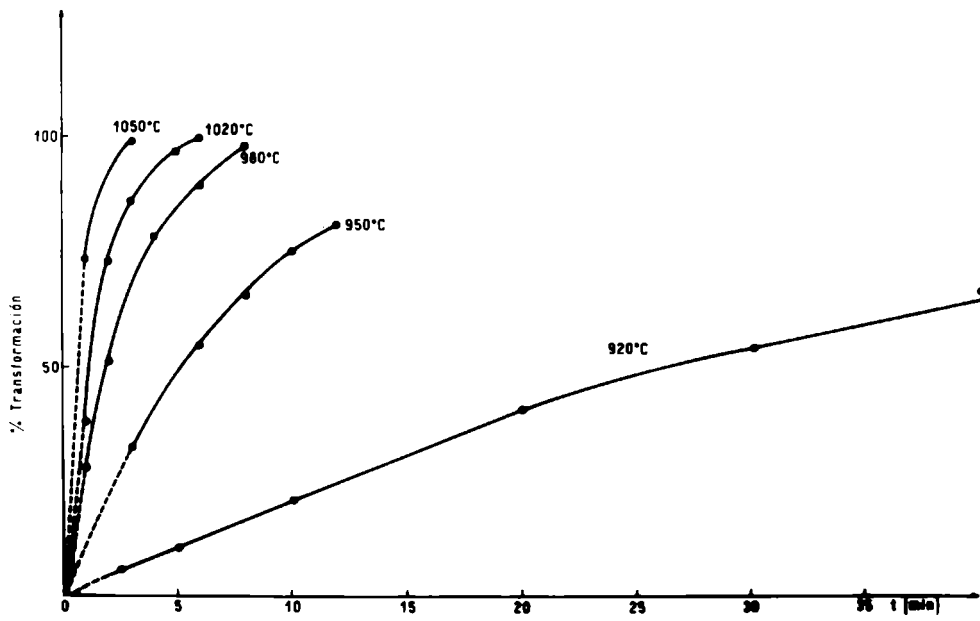


Fig. 14 b) $T = 920$ a 1050°C .

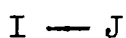


ta del tipo

$$\alpha = f(t)$$

donde α es la fracción transformada a un tiempo t .

Toda transformación polimórfica puede simbolizarse, en términos generales, de la siguiente forma:



donde I y J son diferentes modificaciones cristalinas de una misma sustancia química ⁵⁵⁾.

Se llevó a cabo un variado número de medidas isotérmicas de la transformación, con el propósito de determinar la velocidad de la transformación I — II del espodumeno. La representación gráfica de los resultados obtenidos se observa en las figuras 13 y 14. En ellas se puede apreciar que para las experiencias realizadas a temperaturas alejadas e inferiores a la correspondiente a la de inicio de la transformación, la curva muestra un período de inducción, diferenciándose de las restantes.

Para interpretar el curso de la transformación, se revisó la literatura, estudiándose diversas teorías referidas a procesos que ocurren en toda la masa del sólido, dado que la reacción depende del tipo de cambios que ocurren en el cristal. En esencia, dichas teorías implican fenómenos de nucleación y crecimiento de núcleos.

El material bibliográfico puede dividirse en tres grupos de teorías:

- a- Teorías antiguas.
- b- Teorías actuales, basadas en las anteriores.
- c- Teoría clásica de la nucleación.

El grupo a- comprende teorías que, en muchos casos, conducen a expresiones no utilizables en la práctica, dada su excesiva complejidad, o a relaciones relativamente simples, que interpretan el proceso en forma global. Dentro de este grupo, pueden citarse los trabajos de Kolmogorov⁵⁶⁾, de Eroféev⁵⁷⁾, Johnson y Mehl⁵⁸⁾, Jacobs y Thompkins⁵⁹⁾, Fine

(60), Christian (61; 62), Hardy y Heal (63), Graen (64) y fundamentalmente los de Avrami (65), (66), (67).

La relación dada por Avrami se consideró como la expresión fenomenológica más general, constituyendo una base sólida para la interpretación de eventuales resultados experimentales. A su vez, la citada relación es la que se utiliza generalmente para estudios cinéticos de procesos similares al investigado en el presente trabajo.

El segundo grupo de teorías concernientes a transformaciones en todo el volumen del sólido, están basadas en la imagen presentada por las teorías anteriores, como la de Avrami, por ejemplo, que data de treinta años atrás.

A la luz de los conocimientos actuales, es posible interpretar la evolución de la reacción, basándose en teorías anteriores. Los resultados teóricos obtenidos proporcionan una forma sumamente útil de estudiar las principales características cinéticas de reacciones en toda la masa. Este desarrollo teórico, dado por Delmon (68), incluye los primeros elementos coherentes publicados, que permiten la interpretación práctica de resultados experimentales.

El tercer grupo de teorías es aquél que considera las características físicas del proceso de nucleación, conocido por Teoría Clásica de la Nucleación. Es expuesto por Volmer (69), Döring (70), y posteriormente por Burke (71). Dado que, por falta de datos específicos, no puede arribarse por esta teoría a conclusiones valederas, no se la tratará en detalle.

En la discusión que se efectuará a continuación se tendrán en cuenta las citadas teorías a- y b-, a fin de determinar con la mayor precisión, el mecanismo de transformación I — II del espodumeno.

5.4.2 Análisis cinético del proceso de transformación según la teoría de Avrami

En primer lugar, es importante aclarar el significado de algunos términos frecuentemente utilizados en esta discusión.

Nucleación: Se refiere a la formación de un núcleo de una nueva fase, a partir de un embrión o núcleo potencial, entendiéndose como tal, puntos de la red capaces de generar la nueva estructura.

Crecimiento: Representa el avance de la interfase de transformación. Se produce por aumento del volumen del núcleo original, provocado por la destrucción de la estructura circundante.

La teoría de Avrami considera la nucleación de una nueva fase en sitios potenciales y la velocidad a la cual las partículas nucleadas crecen. Se refiere al caso de una reacción en toda la masa de un sólido.

La formación y el crecimiento de núcleos se dan en forma simultánea como dos procesos competitivos.

Desde ese punto de vista la relación dada por Avrami, sólo se puede utilizar para calcular la velocidad global del proceso de transformación.

La forma general de la ecuación cinética es:

$$1 - \alpha = \exp(-Kt)^u \quad (5)$$

donde α es la fracción transformada, t el tiempo de calentamiento, K es la constante específica de velocidad y u es un parámetro que depende de diversos factores, tales como mecanismo de reacción, número de núcleos presentes, características del crecimiento, geometría de los núcleos, etc.

Si una reacción está representada por una ecuación como la de Avrami, un gráfico de $\ln(\ln 1/(1-\alpha))$ en función de $\ln t$ dará una línea recta con una pendiente igual a u y su ordenada al origen igual a $\ln K$. La representación gráfica obtenida a partir de los valores experimentales correspondientes a la transformación del espodumeno, (Apéndice IX, tabla b) se observa en las figuras 15 y 16. Las mismas indican que el parámetro u vale uno, tanto para la muestra comercial como pura del mineral.

El hecho de que u valga uno hace que la expresión de Avrami para nuestro caso quede reducida a la siguien

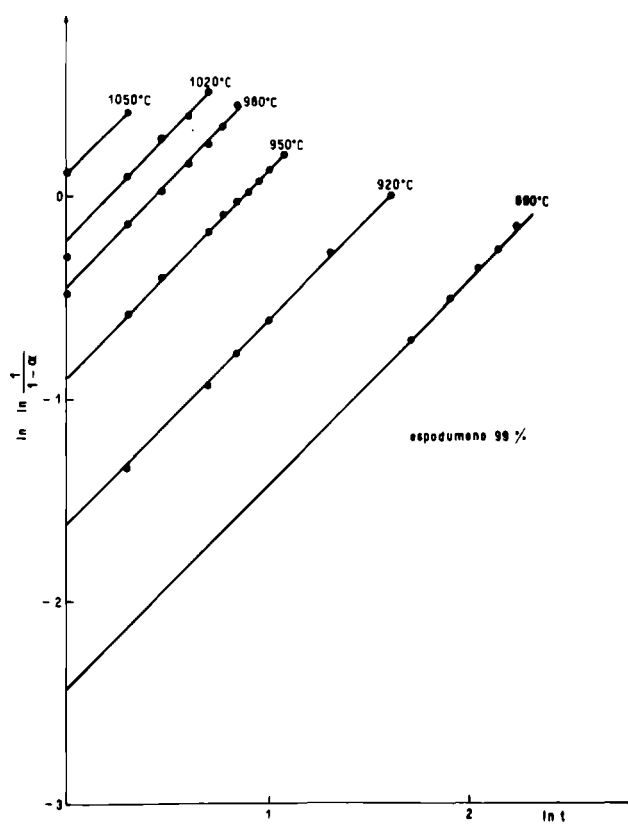


Fig. 15: Representación de $\ln \left(\ln \frac{1}{1-\alpha} \right)$ vs. $\ln t$ para el cálculo de μ y K , para la muestra de espodumeno de 99 % de pureza.

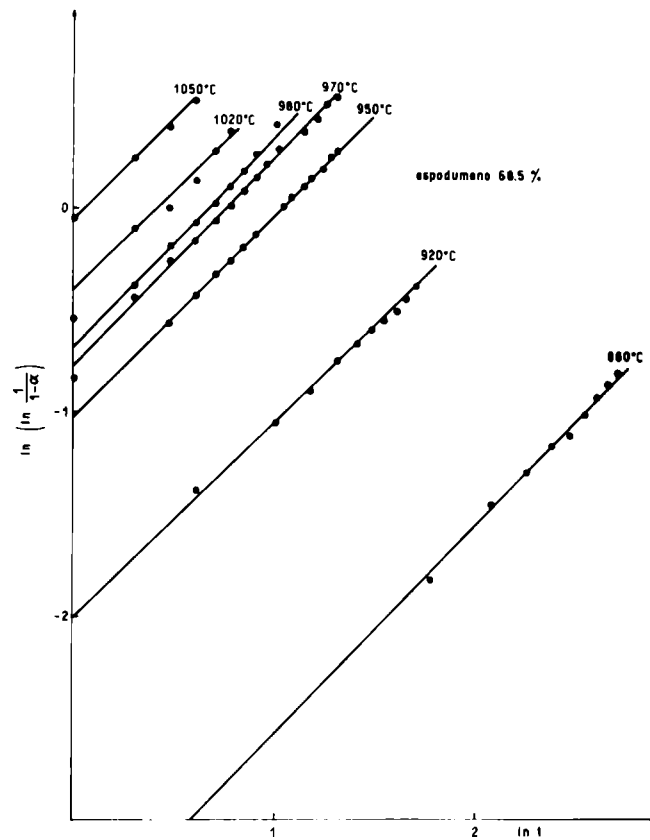


Fig. 16: Idem Fig. 15 para espodumeno 68,5 % de pureza.

te ecuación:

$$1 - \alpha = \exp(-K.t) \quad (6)$$

Esta expresión es la que se utiliza en aquéllos casos en los que el proceso se interpreta por una reacción unimolecular.

Se pueden representar los valores de $-\ln(1-\alpha)$ en función del tiempo (t)⁷², los que se encuentran calculados en el apéndice IX, Tabla c. La representación conduce a una línea recta, pudiéndose obtener los valores de K, como la pendiente de dicha recta, para las distintas temperaturas. Al mismo tiempo, los valores de K (apéndice IX, Tabla d), representados en función del tiempo, indican que se mantienen constantes en el mismo, para cada temperatura. Gráficos correspondientes a ambas representaciones se aprecian en las figuras 17, 18 y 19.

Los resultados obtenidos contribuyen a confirmar que la referida ecuación matemática interpreta el proceso de transformación del espodumeno.

Conociendo los valores de K, velocidad específica de transformación, y las temperaturas de trabajo, se puede calcular la energía de activación para el proceso de transformación del mineral estudiado, mediante la aplicación de la Ecuación de Arrhenius.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_{act}}{RT} \quad (7)$$

ecuación que, una vez integrada, resulta

$$K = Z. e^{-E/RT} \quad (8)$$

La figura 20 muestra la representación gráfica de la ecuación precedente. A partir de la misma se obtiene un valor de 69,0 kcal/mol para la energía de activación, tanto para la muestra comercial como para la de mayor pureza. Se deduce, por lo tanto, que la presencia de impurezas sólo afecta el factor preexponencial de la Ecuación de Arrhenius.

Fig. 17: $F(\alpha) = \ln(1-\alpha)$ en función del tiempo de calentamiento para muestras de espodumeno de 68,5 % de pureza.

a) $T = 880^{\circ}\text{C}$.

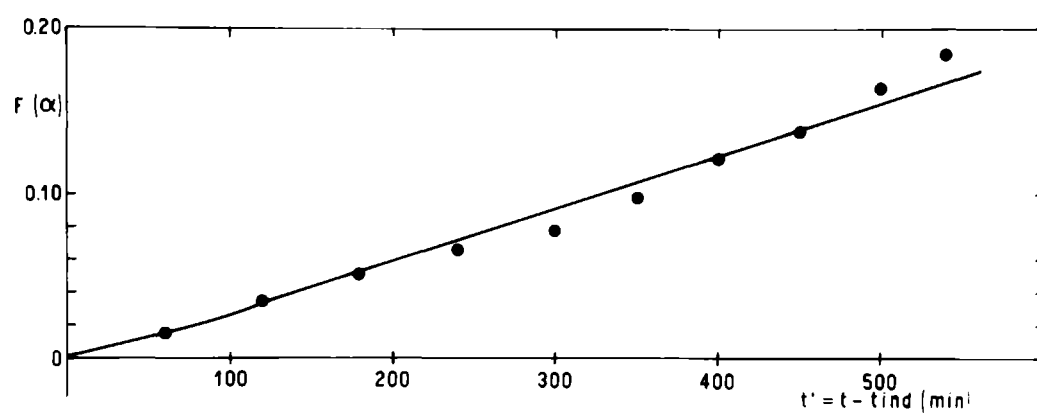


Fig. 17 b) T = 920 a 1050°C.

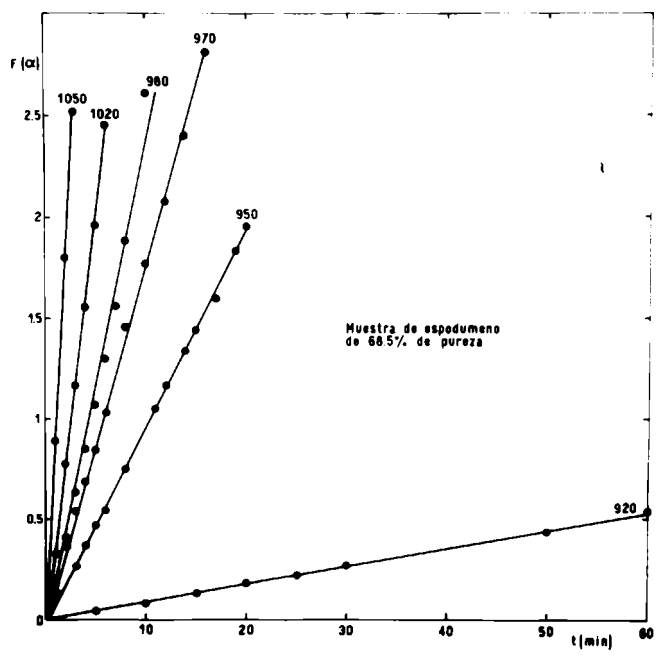
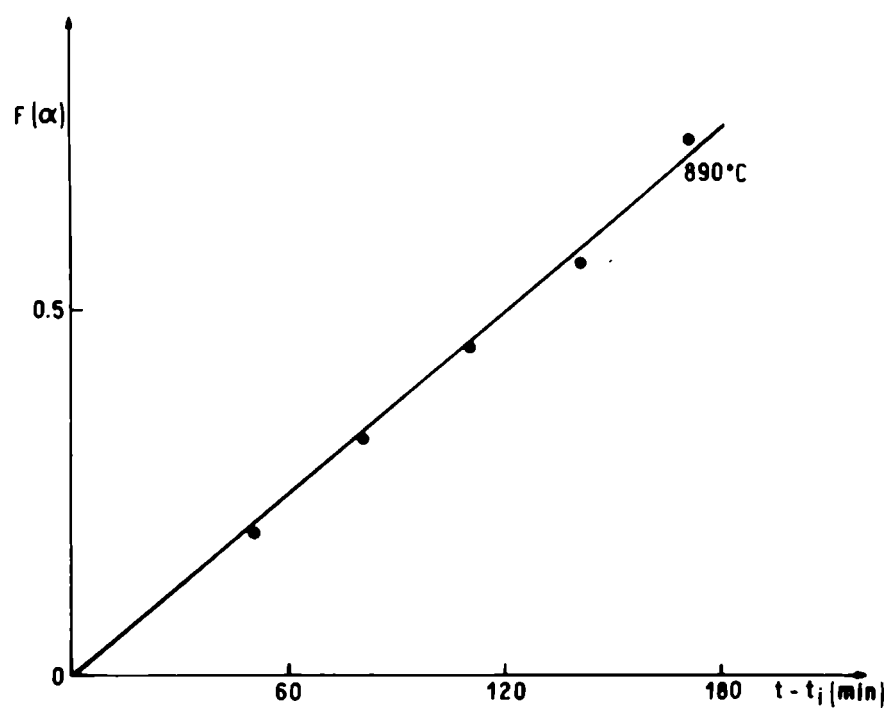


Fig. 18: $F(\alpha) = \ln(1-\alpha)$ en función de tiempo de calentamiento para muestras de espodumeno de 99 % de pureza.

a) $T = 890^{\circ}\text{C}$.



b) $T = 920$ a 1050°C .

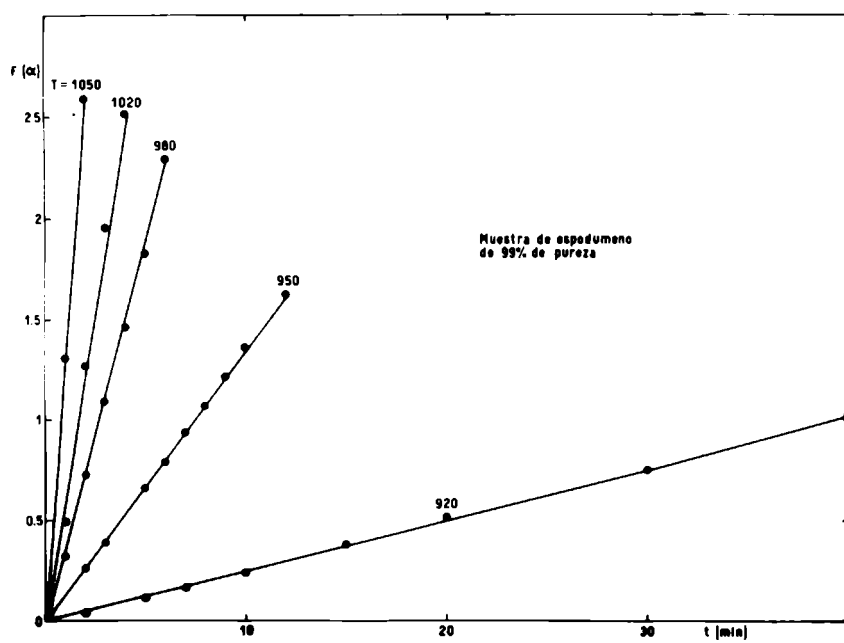
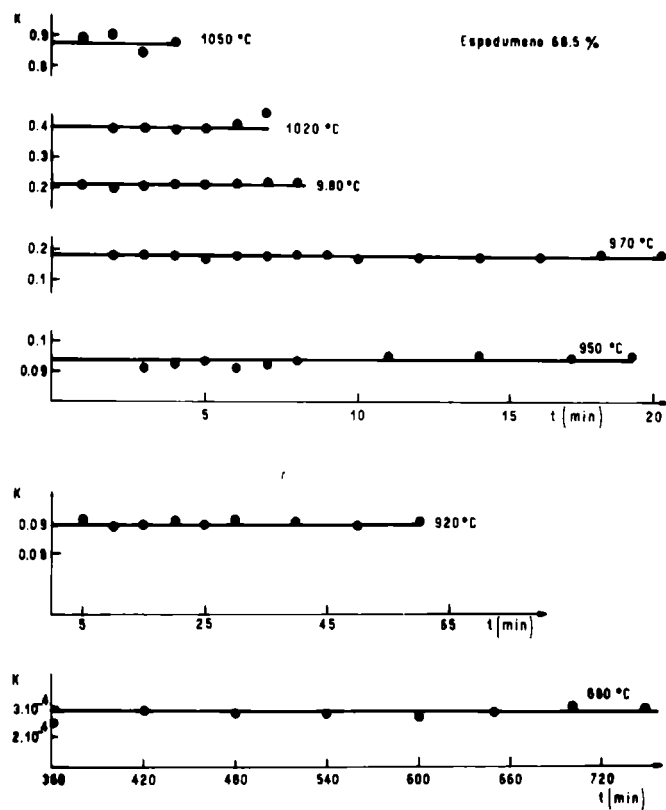
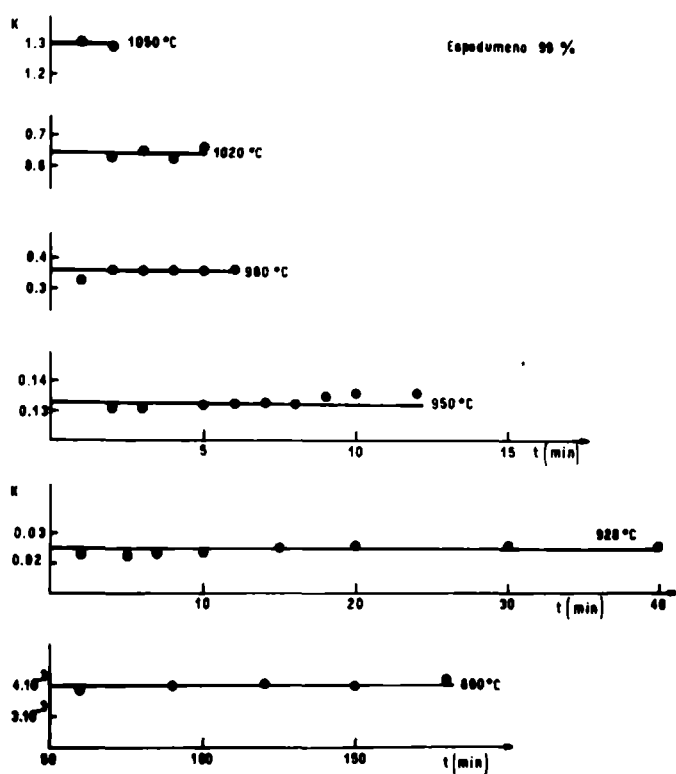


Fig. 19: Representación de K vs. tiempo de calentamiento.

a) Espodumeno .68,5 % pureza.



b) Espodumeno de 99 % de pureza.



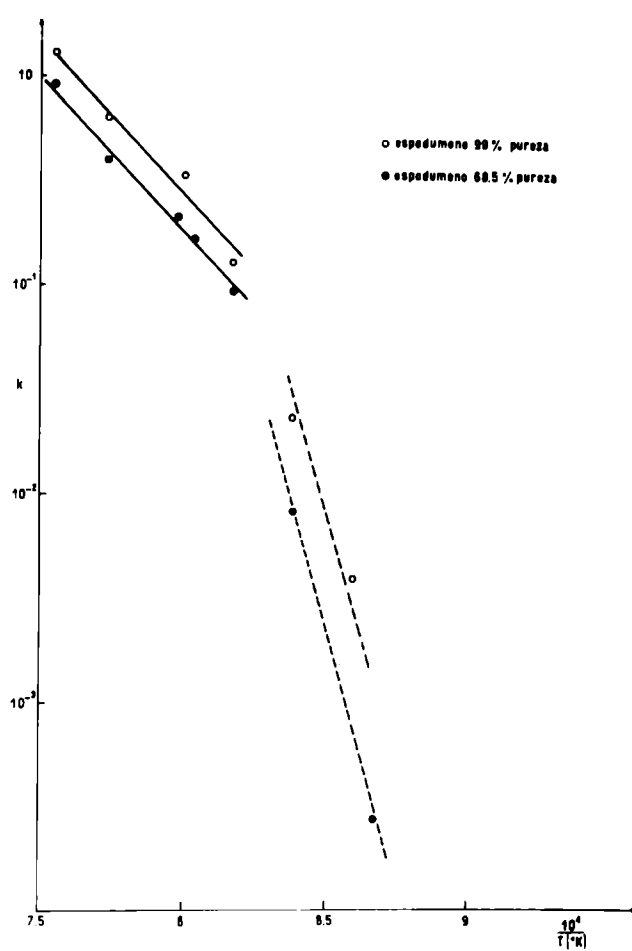


Fig. 20: Aplicación de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación del proceso.

El rango de temperaturas consideradas en el gráfico de la figura 20, para el que la energía de activación vale 69,0 kcal/mol, es el comprendido entre el comienzo y la finalización de la transformación, según pudo apreciarse mediante análisis térmico diferencial, es decir, temperaturas comprendidas entre 930 y 1050°C respectivamente.

Para temperaturas menores, donde la reacción es apreciablemente lenta, los valores de K vs. $1/T$ muestran una pendiente distinta, lo que indicaría un valor diferente y notablemente mayor de la energía de activación. Esta última resulta ser 180,0 kcal/mol.

Este fenómeno está relacionado, evidentemente, con el retardo en la aparición de fase transformada, es decir, con el período de inducción, el que se manifiesta en forma bien evidente, a temperaturas muy alejadas de la temperatura de transformación, como por ejemplo, 880°C.

Problemas semejantes han sido discutidos en estudios sobre nucleación por Zeldovich ⁷³⁾, Turnbull ⁷⁴⁾, ⁷⁵⁾, Kantrowitz ⁷⁵⁾, y Probstein ⁷⁷⁾. En todos ellos se estima necesaria la formación de núcleos de tamaño crítico, indispensable para su posterior crecimiento.

Las características de la transformación (entalpía de transformación, irreversibilidad, cambios volumétricos, etc.) ubican la transformación I — II del espodumeno, dentro del tipo reconstructivo, que supone cambios sustanciales en la estructura cristalina, con rotura de uniones interatómicas y posterior reconstrucción.

La aparición de una nueva fase, implica dos etapas: La primera considera la fractura de la estructura original, proceso lento que requiere considerable cantidad de energía, y la segunda etapa comprende la reorganización y formación de la nueva estructura ⁵³⁾.

En base a las observaciones experimentales, hacemos la siguiente suposición: a bajas temperaturas (menores de 930°C) la velocidad de transformación está determinada por la nucleación y no por el crecimiento. Dicha suposición queda en parte confirmada por la forma de las curvas conversión vs. tiempo, presentando el típico tiempo de inducción, característico de los procesos de nucleación.

A las temperaturas de referencia (por debajo de la de transformación) el elevado requerimiento energético, y la lentitud con que transcurre la reacción, están relacionadas con el proceso de distorsión y rotura de uniones para formar núcleos de la nueva fase, a partir de puntos de la red, considerados como sitios potencialmente activos.

Es deseable notar, que en el trabajo publicado por Burgers y Groen ⁷⁸⁾, referido a la transformación alotrópica del estaño de la forma gris a la blanca, se observa un proceso semejante al estudiado en este trabajo, y se ha explicado utilizando la misma suposición. En el citado trabajo la expresión utilizada para calcular la velocidad de transformación es la siguiente:

$$1 - \alpha = \exp(-N.v.t) \quad (9)$$

considerando que N (velocidad de nucleación) es independiente del tiempo, y que existe un volumen v, igual para todos los dominios de estaño blanco (en nuestro caso espodumeno II) formados.

En el citado caso de la transformación del estaño, se observa a bajas temperaturas un valor de la energía de activación sumamente mayor que el calculado para temperaturas próximas a la de conversión. El dato calculado resulta ser 120 kcal/mol, sumamente mayor si se lo compara con el correspondiente al observado en la zona próxima a la transformación, igual a 50 kcal/mol.

Por las características observadas, el proceso de transformación del estaño resulta ser similar al de transformación del espodumeno.

A temperaturas bajas, la movilidad atómica es inadecuada para permitir la formación de los núcleos ⁷⁹⁾, necesitando, para que tal proceso ocurra, gran cantidad de energía, lo que se traduce en un valor muy elevado de la energía de activación.

Como consecuencia de lo expresado anteriormente, la fracción transformada no puede observarse en los instantes iniciales del calentamiento, es decir que existe un período

de inducción o incubación. Matemáticamente, ésto puede expresarse en términos de ⁷⁸⁾

$$N = C + S \cdot \alpha \quad (10)$$

Donde C y S son constantes numéricas.

Esta ecuación conduce a corregir la expresión (9), resultando:

$$\log (P \cdot \alpha + 1) - \log (1 - \alpha) = M \cdot v \cdot t \quad (11)$$

donde $P = \frac{S}{C}$ y $M = \frac{S - C}{2,3}$

La deducción de la ecuación 11 se detalla en el Apéndice IX-e.

Si S vale cero, y por consiguiente P vale cero, significa ausencia de inducción.

Representando $\log (P \cdot \alpha + 1 / 1 - \alpha)$ en función del tiempo, se obtienen líneas rectas cuyas pendientes valen Mv (ver Apéndice IX, Tabla f)

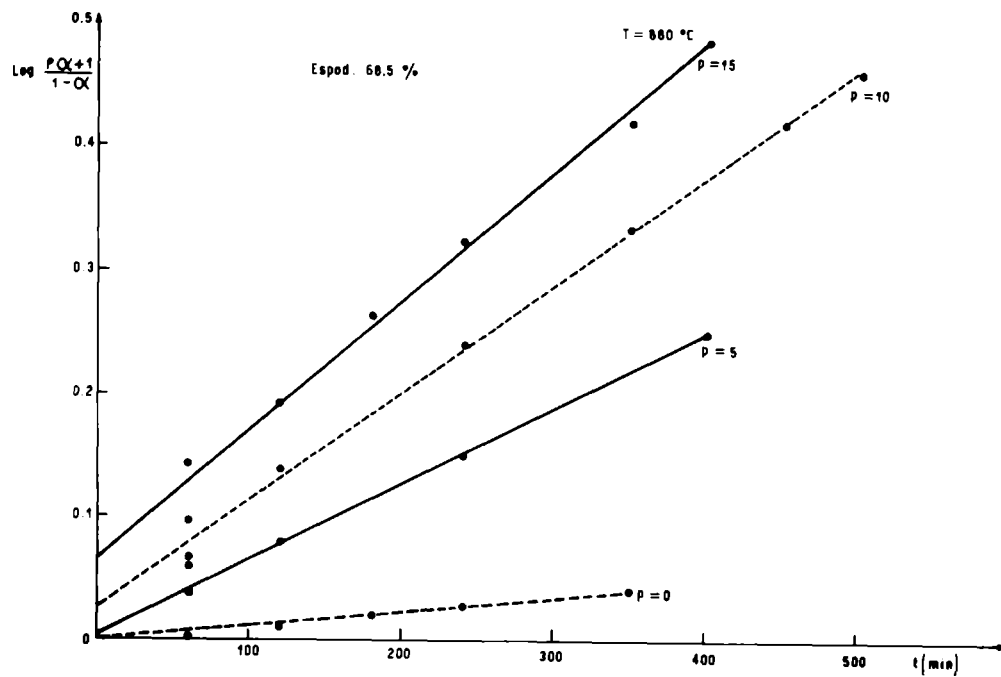
El parámetro P aumenta a medida que la temperatura disminuye. Esto se entiende dado que a bajas temperaturas el pasaje de un sistema cristalino a otro, es menos efectivo que a temperaturas mayores, por las razones ya mencionadas.

El valor de C, que solamente difiere de N en los casos en los que existe un período de inducción, puede calcularse fácilmente a partir de la ecuación(9), para el caso en que no haya inducción, o bien en el caso en que N sea diferente de C, a partir de los correspondientes valores de P y Mv, según la ecuación (11). Para este último caso, al graficar el primer miembro de la ecuación (11) en función de t, (para diferentes valores de P) se obtienen rectas cuyas pendientes valen Mv. Cabe aclarar que para v se considera un valor medio de 10^{-3} mm^3 , según dato publicado por Burgers y Groen ⁷⁸⁾ en tratamiento similar.

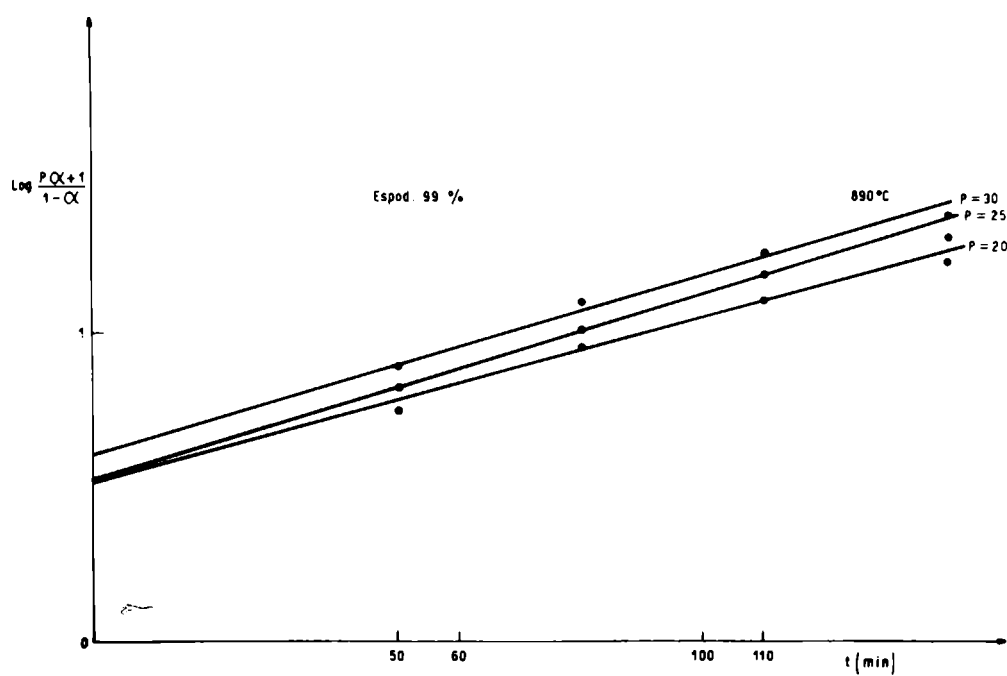
El gráfico de la figura 21 a), b), c) y d), muestra la representación gráfica de $\log (P \cdot \alpha + 1 / 1 - \alpha)$ en función del tiempo, para valores de P que varían entre cero y treinta, como máximo, en algunos casos.

Fig. 21: $\log \frac{P\alpha + 1}{1 - \alpha}$ en función de tiempo t para valores de P que varían según las temperaturas.

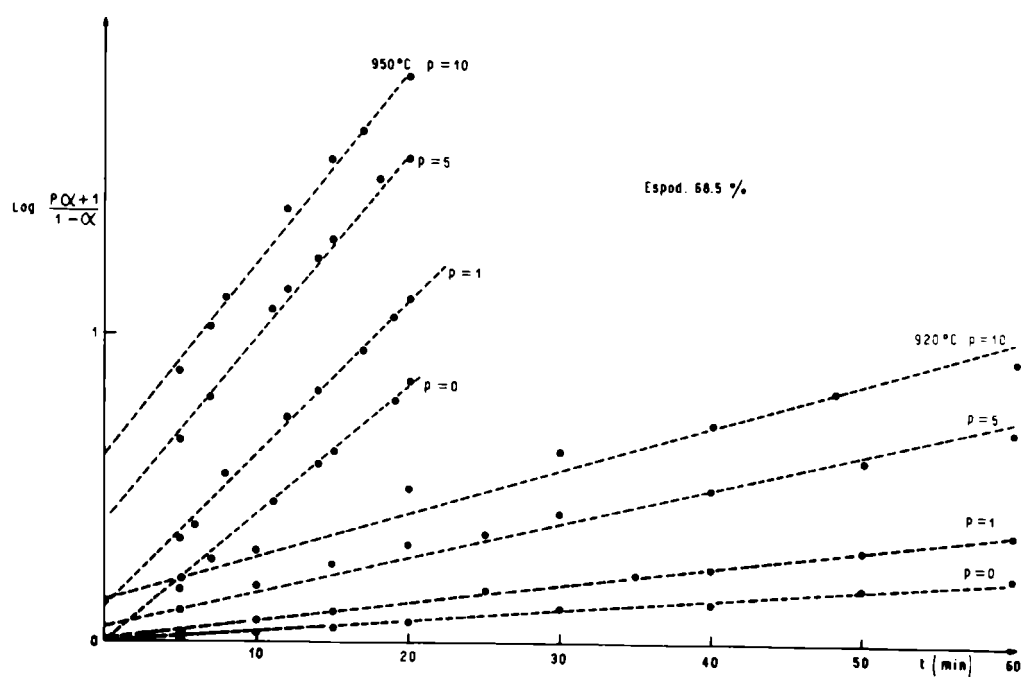
a) $T = 880^{\circ}\text{C}$; espodumeno 68,5 %.



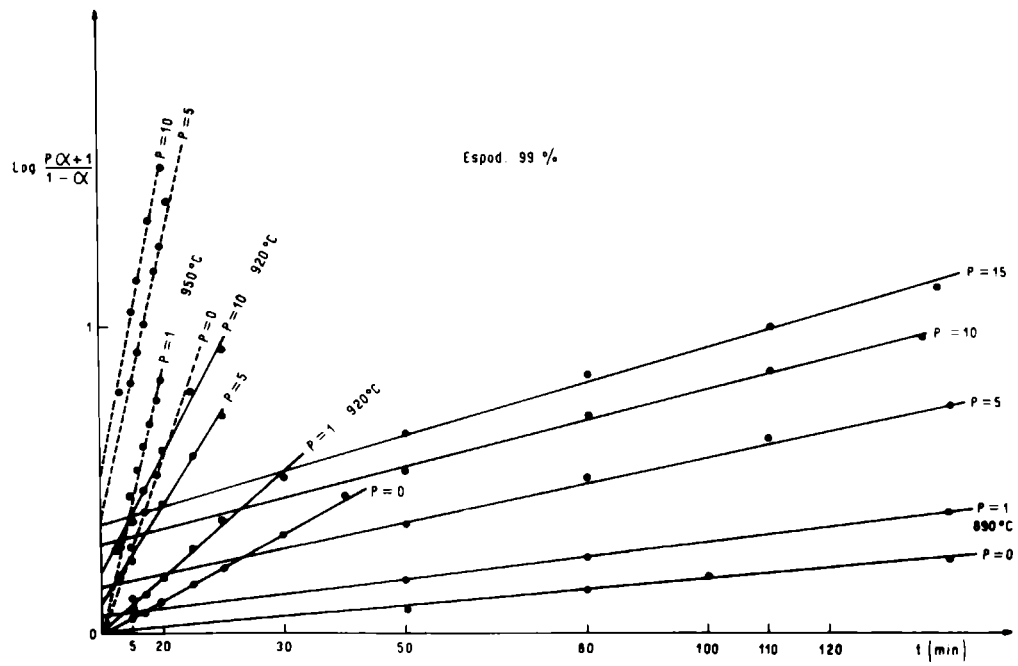
b) $T = 890^{\circ}\text{C}$; espodumeno 99 %.
 $P = 20, 25 \text{ y } 30$



c) $T = 920$ y 950°C ; espodumeno 68,5 %.



d) $T = 920$ y 950°C ; espodumeno 99 %.
 $T = 890^{\circ}\text{C}$, $P = 0, 1, 5, 10, 15$.



El valor de la energía de activación, obtenido al representar $\log C$ en función de $1/T$, se obtuvo trazando una línea tal que uniera los puntos de mínimo valor de P , a partir del punto correspondiente a una temperatura igual a 950°C , donde no existe inducción, y por lo tanto P vale cero.

El gráfico de la figura 22 muestra la representación de los valores citados precedentemente, y cuyo resumen se halla detallado en el apéndice IX-g. A partir de los mismos se halla el valor de la energía de activación, que resulta $180,0 \text{ kcal/mol}$.

La discusión precedente corresponde a la zona de baja temperatura, donde se supuso que solamente existe formación de núcleos de espodumeno II, proceso que se lleva a cabo con gran lentitud, luego de deformar o distorsionar la red primitiva, etapa que a tan baja temperatura necesita de gran energía para producirse.

Si efectuamos la suposición: que la transformación a alta temperatura se produjera por el mismo mecanismo de nucleación como se ha supuesto para temperaturas inferiores, resulta que los valores de velocidad específica de transformación extrapolados a partir de los datos obtenidos a bajas temperaturas, tendrían que ser extraordinariamente mayores que los observados experimentalmente.

Si se observa el gráfico de la fig 20, y se extrapolan del mismo los valores de K de bajas temperaturas, en las condiciones anteriormente mencionadas (para altas temperaturas), efectivamente se comprueba lo dicho.

A modo de ejemplo, citaremos los valores para una temperatura intermedia como resulta 980°C . Para esa temperatura y espodumeno de 99 % de pureza el valor real de K es $0,355$, mientras que el extrapolado resulta $23,00 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ mientras que para el mineral de 68,5 de pureza, $K_{\text{real}} = 0,215$ y $K_{\text{extrapolado}} = 0,74$. Para temperaturas mayores la diferencia es aún mucho mayor. Todo lo dicho lleva a pensar que, para explicar la transformación polimórfica del espodumeno, en la zona que consideramos de alta temperatura, quien jue-

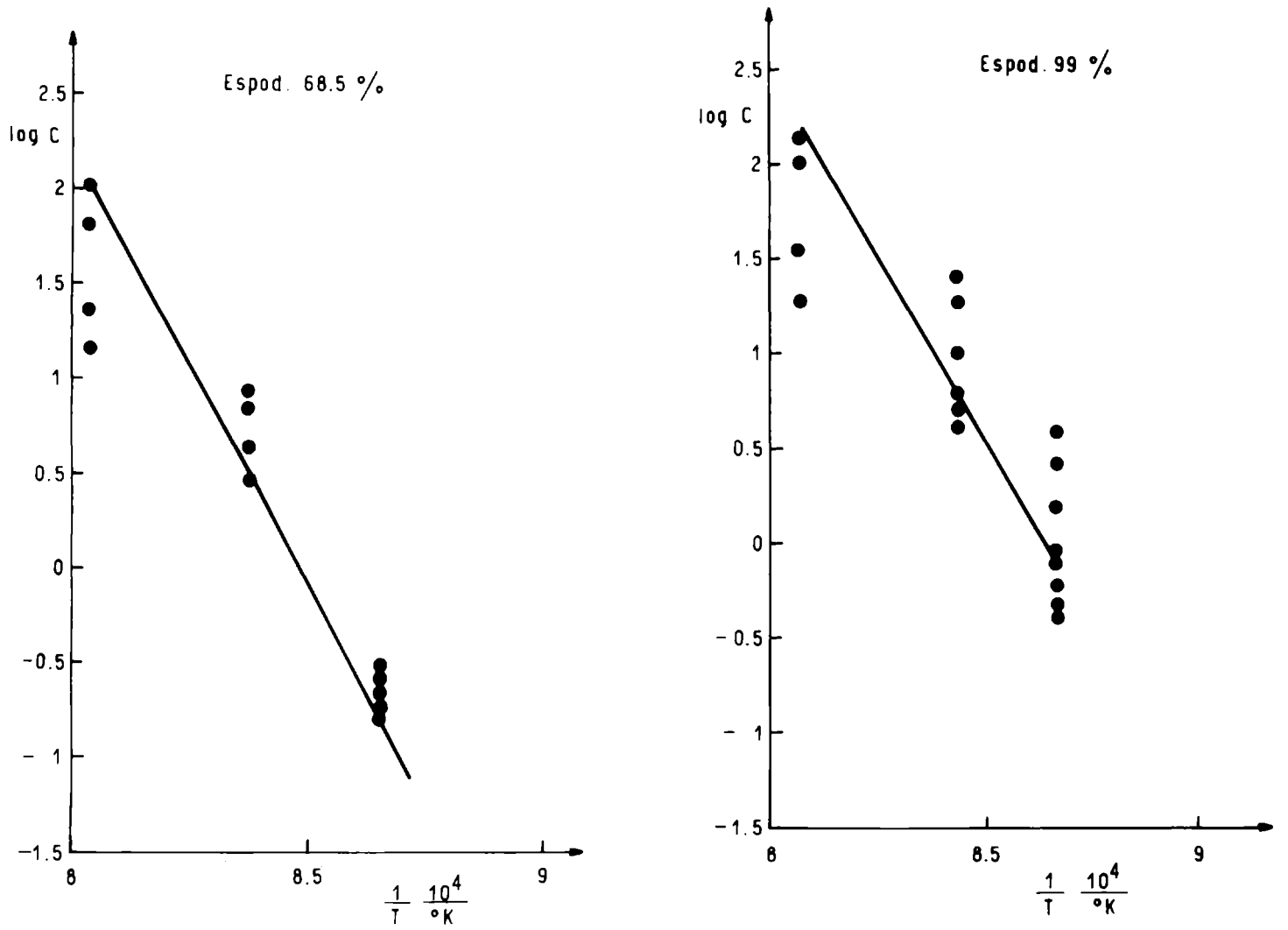


Fig. 22: Representación de $\log C$ vs. $1/T$ para el cálculo de la energía de activación.

ga un rol importante es la velocidad de avance de la interfase de reacción, considerando como tal, a la velocidad de aumento del volumen del núcleo original.

Esto lo avala el hecho de que la ecuación de Avrami incluye dos factores simultáneos que explican el mecanismo de transformación: la formación del núcleo por un lado, y el avance de la interfase transformada por otro, dado que son procesos competitivos.

Dado que los valores de K observados para altas temperaturas, no corresponden a los extrapolados a partir de bajas temperaturas, se sigue que la transformación ocurre como una nucleación rápida, con posterior aumento del volumen de los núcleos formados, en toda la masa del sólido.

La bibliografía ⁷⁸⁾, presenta como caso límite de la ecuación de Avrami, aquél por el cual la nucleación sólo tiene lugar al comienzo del proceso, cuando se forma un número n de núcleos por unidad de volumen, los que posteriormente crecen.

Para el caso en que el crecimiento ocurra en tres direcciones, la ecuación general (5) resulta:

$$1 - \alpha = \exp(-K \cdot t)^u$$

Incluye dentro de las constantes, valores que definen ese caso particular ⁷⁸⁾, es decir:

$$u = 3 \quad ; \quad K = \varphi_f n k_i^3$$

donde φ_f es el factor de forma y k_i la velocidad de crecimiento.

Para crecimiento en dos y una dirección, el valor de u y el exponente de k_i disminuyen a 2 y 1 respectivamente, resultando para el caso particular de crecimiento en una dirección:

$$1 - \alpha = \exp(-\varphi_f n k_i \cdot t) \quad (12)$$

que es, en definitiva, la ecuación empleada en este trabajo.

De esta forma, podemos estimar las características del crecimiento.

Conclusiones

Aplicando la teoría de Avrami, y haciendo una serie de suposiciones, se puede calcular la velocidad global del proceso de transformación I — II del espodumeno.

Las consideraciones realizadas nos llevan a pensar que a bajas temperaturas (menores a 930°C) el proceso es sólo de nucleación, originándose núcleos de la nueva fase a partir de ciertos puntos de la red original. Es bastante lógico pensar que la energía correspondiente a esta etapa sea muy elevada.

A temperaturas mayores de 930°C, aproximadamente, se supone un mecanismo diferente. En esta etapa se considera que tiene lugar una nucleación rápida con posterior crecimiento de los núcleos. El proceso implica, por lo tanto, un gasto apreciablemente menor de energía.

A su vez, las consideraciones efectuadas en cuanto a las características del crecimiento, nos permiten suponer que el mismo se efectúa en una sola dirección.

Análisis cinético del proceso de transformación según actuales teorías

5.4.3 Introducción

El estudio realizado hasta este momento nos describe globalmente el proceso de transformación.

Para realizar el análisis del proceso a la luz de las actuales teorías, nos basamos en el trabajo realizado por Bernard Delmon (1969) ⁶⁸⁾, quien nos proporciona una forma novedosa de encarar el problema de mecanismos que tienen lugar en toda la masa de un sólido. La actual teoría se basa en la imagen proporcionada por Avrami ^{65), 66), 67)} treinta años atrás.

En el estudio acerca de la nucleación y crecimiento, los problemas se originan al considerar los efectos causados por la desaparición de sitios potenciales y el crecimiento de núcleos. Teniendo en cuenta estos efectos, se modifican los términos usuales, utilizados en expresiones cinéticas, definiendo un grado de avance ficticio en la reacción y refiriéndonos a los demás términos en igual forma.

Las diferentes leyes formales de aparición de núcleos, nos llevan a una ecuación general, que en esencia es la relación propuesta por Avrami, pero que difiere en el sentido que el tratamiento matemático propuesto por Delmon ⁶⁸⁾ nos permite interpretar de manera rigurosa la evolución del fenómeno.

Las limitaciones y posibilidades de las teorías presentadas resultan directamente de las hipótesis que se hace necesario introducir.

Las hipótesis concernientes al crecimiento de núcleos son de una aplicación relativamente grande. Se supone que el desarrollo del núcleo se efectúa de manera homotética, y que las dimensiones aumentan linealmente con el tiempo. De lo contrario muchos términos resultarían difíciles o imposibles de calcular. Esa es la razón por la cual se deben descartar ciertas reacciones donde intervengan los procesos limitativos de difusión.

Principalmente, las hipótesis concernientes a los procesos de nucleación, son las que limitan la validez de los razonamientos presentados. Existen obstáculos experimentales y matemáticos que hacen difícil una descripción exacta del fenómeno de aparición de núcleos. En el estado actual de los conocimientos, resulta difícil determinar la evolución de esos procesos.

Refiriéndonos a la razón fundamental por la que el proceso de nucleación no se presta fácilmente a una representación matemática, podemos decir que se debe a que dicho fenómeno es discontinuo, mientras que las funciones matemáticas usuales resultan continuas.

Todas las razones citadas precedentemente contribuyen a reducir el campo de aplicación de las teorías presentadas.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de las leyes de nucleación propuestas en el trabajo de Delmon /⁶⁸), constituyen un valioso medio de estudiar las características cinéticas de reacciones debidas a una nucleación en toda la masa.

Si bien no es posible aislar cada una de las constantes que influyen en la relación matemática, se las puede seleccionar en grupos de constantes. La determinación de tales grupos resulta suficiente para fijar la cinética global del fenómeno.

En particular, los gráficos presentados por esta teoría, constituyen prácticamente los primeros elementos coherentes que fueron publicados y que permiten la interpretación práctica de resultados experimentales.

La literatura presenta excelentes ejemplos prácticos que permiten ilustrar las teorías presentadas.

Para el caso de transformaciones alotrópicas, se dispone de trabajos como los de Hume y Colvin ⁸⁰), referentes a la transformación del azufre. Posteriormente, trabajos de Hartshorne ⁸¹), ⁸²), fueron publicados en una serie de artículos. El más completo e importante es el trabajo de Burgers y Groen ⁷⁸), relativo a la transformación del estaño. En cuanto a las transformaciones polimórficas, caben citar los

trabajos de Kennedy y col.⁸³⁾, referido a la conversión del nitrato de plata, y los de Hartshorne⁸⁴⁾, Kitaigorodkii, Mnyukh y Asadov^{85),86),87)}. Para transformaciones más complicadas, se puede citar el trabajo de Mehl⁸⁸⁾.

5.4.4 Aplicación de los resultados experimentales

En el tratamiento de la transformación de acuerdo a la teoría de Avrami^{65) a 67)}, se supuso que, en la zona de temperaturas próximas a la de transformación, el proceso era de nucleación rápida y posterior crecimiento.

En este punto, se discutirá la aplicación de la teoría de Delmon⁶⁸⁾ a fin de decidir el mecanismo a adoptar y comprobar si el mismo conforma el presentado por la teoría de Avrami.

Delmon propone dos tipos de tratamientos para representar el fenómeno de transformación en toda la masa de un sólido:

- 1) Nucleación de probabilidad uniforme, y
- 2) Nucleación por activación de sitios potenciales.

En este último caso podemos distinguir nucleación de orden uno, y que siga una ley exponencial.

En todos los casos mencionados, la representación gráfica de las ecuaciones matemáticas utilizadas, muestra gráficos que son exactamente iguales. De tal manera, la decisión del mecanismo a adoptar, debe hacerse en base a ciertas consideraciones, que responden a las efectuadas en el tratamiento de Avrami.

Entre las consideraciones que trata Delmon, al discutir el problema general de nucleación, cabe aclarar el valor asignado al parámetro q (asociado al tipo de nucleación) para diferentes casos límites.

- | | |
|-------------------|---|
| $q = 0$ | nucleación a velocidad constante. |
| $q = -1$ | nucleación rápida. |
| $q = \text{cte.}$ | nucleación siguiendo una ley exponencial. |

La ecuación que visualiza el mecanismo de transformación por nucleación de probabilidad uniforme es la siguiente:

$$- \ln (1 - \alpha) = A p(q) \varphi_f k_q' k_i^p t^{p+q+1} \quad (16)$$

donde el significado de cada término se indica en el Apéndice (ver nomenclatura).

La constante A que aparece en la ecuación (16) exige, para que tenga sentido la ecuación, que q debe ser cero o mayor que cero. De manera que, al proponer un mecanismo de nucleación rápida, donde $q = -1$, la ecuación anterior dejade tener sentido.

Con un razonamiento análogo podemos descartar el mecanismo de nucleación siguiendo una ley exponencial por activación de sitios potenciales, dado que para ese caso $q =$ constante y mayor que cero.

Por lo tanto, la ecuación con la que trabajamos y que representa el mecanismo elegido, que es el de nucleación rápida de orden uno por activación de sitios potenciales, es la siguiente:

$$- \ln (1 - \alpha) = B_{p(0)} F_{p(0)} (\mathcal{Z}) \quad (17)$$

donde
$$B_{p(0)} = p! \frac{\varphi_f \cdot k_i^p \nu_0}{k_g^p l}$$

y
$$F_{p(0)} (\mathcal{Z}) = (-1)^{p+1} \left[e^{-\mathcal{Z}} - 1 + \mathcal{Z} \dots (-1)^{p+1} \frac{\mathcal{Z}^p}{p!} \right]$$

Los valores de $F_{p(0)}(\mathcal{Z})$ para los distintos valores de \mathcal{Z} se dan en la Tabla XIV .

Graficando α en función de tiempo reducido, obtenemos puntos que coinciden con las curvas teóricas, correspondientes a la representación de la ecuación (17).

A nuestro entender, los datos experimentales coinciden muy bien con la curva teórica, según puede apreciarse en la Fig. 23 a), b), c) y d) para los valores experimentales

TABLA XIXFunción $F_{p(0)}(\tau)$.

$$F_{p(0)}(\tau) = (-1)^{p+1} \left[e^{-\tau} - 1 + \tau \dots (-1)^{p+1} \frac{\tau^p}{p!} \right]$$

τ	$F_{0(0)}$	$F_{1(0)}$	$F_{2(0)}$	$F_{3(0)}$
0	τ	$\frac{\tau^2}{2}$	$\frac{\tau^3}{6}$	$\frac{\tau^4}{24}$
↑	↑	↑	↑	↑
0,010	$9,950 \cdot 10^{-3}$	$4,983 \cdot 10^{-5}$	$1,662 \cdot 10^{-7}$	$4,158 \cdot 10^{-10}$
0,012	$1,193 \cdot 10^{-2}$	$7,171 \cdot 10^{-5}$	$2,871 \cdot 10^{-7}$	$8,619 \cdot 10^{-10}$
0,014	$1,390 \cdot 10^{-2}$	$9,754 \cdot 10^{-5}$	$4,567 \cdot 10^{-7}$	$1,596 \cdot 10^{-9}$
0,017	$1,686 \cdot 10^{-2}$	$1,437 \cdot 10^{-4}$	$8,154 \cdot 10^{-7}$	$3,468 \cdot 10^{-9}$
0,020	$1,980 \cdot 10^{-2}$	$1,987 \cdot 10^{-4}$	$1,327 \cdot 10^{-6}$	$6,640 \cdot 10^{-9}$
0,025	$2,469 \cdot 10^{-2}$	$3,099 \cdot 10^{-4}$	$2,588 \cdot 10^{-6}$	$1,619 \cdot 10^{-8}$
0,030	$2,955 \cdot 10^{-2}$	$4,455 \cdot 10^{-4}$	$4,466 \cdot 10^{-6}$	$3,355 \cdot 10^{-8}$
0,035	$3,439 \cdot 10^{-2}$	$6,054 \cdot 10^{-4}$	$7,084 \cdot 10^{-6}$	$6,208 \cdot 10^{-8}$
0,040	$3,921 \cdot 10^{-2}$	$7,894 \cdot 10^{-4}$	$1,056 \cdot 10^{-5}$	$1,058 \cdot 10^{-7}$
0,050	$4,877 \cdot 10^{-2}$	$1,229 \cdot 10^{-3}$	$2,057 \cdot 10^{-5}$	$2,578 \cdot 10^{-7}$
0,060	$5,824 \cdot 10^{-2}$	$1,765 \cdot 10^{-3}$	$3,547 \cdot 10^{-5}$	$5,335 \cdot 10^{-7}$
0,070	$6,761 \cdot 10^{-2}$	$2,394 \cdot 10^{-3}$	$5,618 \cdot 10^{-5}$	$9,864 \cdot 10^{-7}$
0,080	$7,688 \cdot 10^{-2}$	$3,116 \cdot 10^{-3}$	$8,365 \cdot 10^{-5}$	$1,678 \cdot 10^{-6}$
0,10	$9,516 \cdot 10^{-2}$	$4,837 \cdot 10^{-3}$	$1,626 \cdot 10^{-4}$	$4,085 \cdot 10^{-6}$
0,12	$1,131 \cdot 10^{-1}$	$6,920 \cdot 10^{-3}$	$2,796 \cdot 10^{-4}$	$8,437 \cdot 10^{-6}$
0,14	$1,306 \cdot 10^{-1}$	$9,358 \cdot 10^{-3}$	$4,418 \cdot 10^{-4}$	$1,557 \cdot 10^{-5}$
0,17	$1,563 \cdot 10^{-1}$	$1,366 \cdot 10^{-2}$	$7,852 \cdot 10^{-4}$	$3,365 \cdot 10^{-5}$
0,20	$1,813 \cdot 10^{-1}$	$1,873 \cdot 10^{-2}$	$1,269 \cdot 10^{-3}$	$6,409 \cdot 10^{-5}$
0,25	$2,212 \cdot 10^{-1}$	$2,880 \cdot 10^{-2}$	$2,449 \cdot 10^{-3}$	$1,550 \cdot 10^{-4}$
0,30	$2,592 \cdot 10^{-1}$	$4,082 \cdot 10^{-2}$	$4,182 \cdot 10^{-3}$	$3,183 \cdot 10^{-4}$
0,35	$2,953 \cdot 10^{-1}$	$5,469 \cdot 10^{-2}$	$6,562 \cdot 10^{-3}$	$5,840 \cdot 10^{-4}$
0,40	$3,297 \cdot 10^{-1}$	$7,032 \cdot 10^{-2}$	$9,680 \cdot 10^{-3}$	$9,870 \cdot 10^{-4}$
0,50	$3,935 \cdot 10^{-1}$	$1,065 \cdot 10^{-1}$	$1,847 \cdot 10^{-2}$	$2,365 \cdot 10^{-3}$
0,60	$4,512 \cdot 10^{-1}$	$1,488 \cdot 10^{-1}$	$3,119 \cdot 10^{-2}$	$4,812 \cdot 10^{-3}$
0,70	$5,034 \cdot 10^{-1}$	$1,966 \cdot 10^{-1}$	$4,841 \cdot 10^{-2}$	$8,752 \cdot 10^{-3}$
0,80	$5,507 \cdot 10^{-1}$	$2,493 \cdot 10^{-1}$	$7,067 \cdot 10^{-2}$	$1,466 \cdot 10^{-2}$
1,0	$6,321 \cdot 10^{-1}$	$3,679 \cdot 10^{-1}$	$1,321 \cdot 10^{-1}$	$3,455 \cdot 10^{-2}$
1,2	$6,988 \cdot 10^{-1}$	$5,012 \cdot 10^{-1}$	$2,188 \cdot 10^{-1}$	$6,919 \cdot 10^{-2}$
1,4	$7,534 \cdot 10^{-1}$	$6,466 \cdot 10^{-1}$	$3,334 \cdot 10^{-1}$	$1,239 \cdot 10^{-1}$
1,7	$8,173 \cdot 10^{-1}$	$8,827 \cdot 10^{-1}$	$5,623 \cdot 10^{-1}$	$2,565 \cdot 10^{-1}$
2,0	$8,647 \cdot 10^{-1}$	1,135	$8,647 \cdot 10^{-1}$	$1,687 \cdot 10^{-1}$
2,5	$9,179 \cdot 10^{-1}$	1,582	1,543	1,061
3,0	$9,502 \cdot 10^{-1}$	2,049	2,450	2,050
3,5	$9,698 \cdot 10^{-1}$	2,530	3,595	3,551
4,0	$9,817 \cdot 10^{-1}$	3,018	4,982	5,685
5,0	$9,933 \cdot 10^{-1}$	4,007	8,493	1,234 · 10
6,0	$9,975 \cdot 10^{-1}$	5,002	1,300 · 10	2,300 · 10
7,0	$9,991 \cdot 10^{-1}$	6,001	1,850 · 10	3,867 · 10
8,0	$9,997 \cdot 10^{-1}$	7,000	2,500 · 10	6,033 · 10

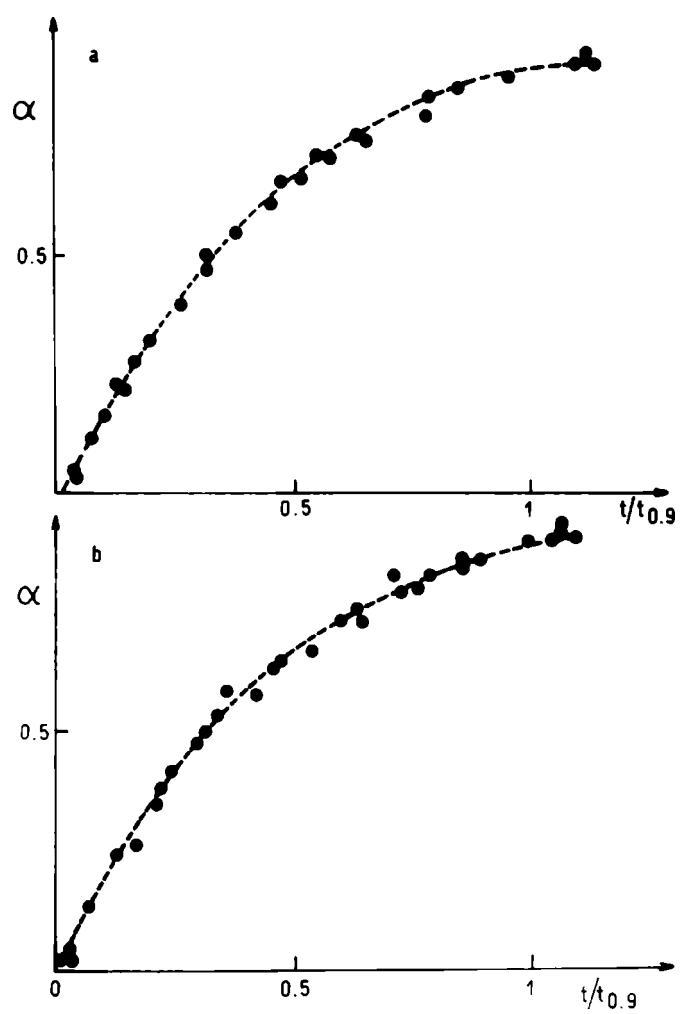
Cont. Tabla XIX

τ	$F_{0(0)}$	$F_{1(0)}$	$F_{2(0)}$	$F_{3(0)}$
10	1,000	9,000	$4,100 \cdot 10$	$1,257 \cdot 10^2$
12	1,000	$1,100 \cdot 10$	$6,100 \cdot 10$	$2,270 \cdot 10^2$
14	1,000	$1,300 \cdot 10$	$8,500 \cdot 10$	$3,723 \cdot 10^2$
17	1,000	$1,600 \cdot 10$	$1,285 \cdot 10^2$	$6,903 \cdot 10^2$
20	1,000	$1,900 \cdot 10$	$1,810 \cdot 10^2$	$1,152 \cdot 10^3$
25	1,000	$2,400 \cdot 10$	$2,885 \cdot 10^2$	$2,316 \cdot 10^3$
30	1,000	$2,900 \cdot 10$	$4,210 \cdot 10^2$	$4,079 \cdot 10^3$
35	1,000	$3,400 \cdot 10$	$5,785 \cdot 10^2$	$6,567 \cdot 10^3$
40	1,000	$3,900 \cdot 10$	$7,610 \cdot 10^2$	$9,906 \cdot 10^3$
50	1,000	$4,900 \cdot 10$	$1,201 \cdot 10^3$	$1,963 \cdot 10^4$
60	1,000	$5,900 \cdot 10$	$1,741 \cdot 10^3$	$3,426 \cdot 10^4$
70	1,000	$6,900 \cdot 10$	$2,381 \cdot 10^3$	$5,479 \cdot 10^4$
80	1,000	$7,900 \cdot 10$	$3,121 \cdot 10^3$	$8,221 \cdot 10^4$
100	1,000	$9,900 \cdot 10$	$4,901 \cdot 10^3$	$1,618 \cdot 10^5$
120	1,000	$1,190 \cdot 10^2$	$7,681 \cdot 10^3$	$2,809 \cdot 10^5$
140	1,000	$1,390 \cdot 10^2$	$9,661 \cdot 10^3$	$4,477 \cdot 10^5$
170	1,000	$1,690 \cdot 10^2$	$1,428 \cdot 10^4$	$8,045 \cdot 10^5$
200	1,000	$1,990 \cdot 10^2$	$1,980 \cdot 10^4$	$1,313 \cdot 10^6$
250	1,000	$2,490 \cdot 10^2$	$3,100 \cdot 10^4$	$2,573 \cdot 10^6$
300	1,000	$2,990 \cdot 10^2$	$4,470 \cdot 10^4$	$4,455 \cdot 10^6$
350	1,000	$3,490 \cdot 10^2$	$6,090 \cdot 10^4$	$7,085 \cdot 10^6$
400	1,000	$3,990 \cdot 10^2$	$7,960 \cdot 10^4$	$1,059 \cdot 10^7$
500	1,000	$4,990 \cdot 10^2$	$1,245 \cdot 10^5$	$2,071 \cdot 10^7$
600	1,000	$5,990 \cdot 10^2$	$1,794 \cdot 10^5$	$3,582 \cdot 10^7$
700	1,000	$6,990 \cdot 10^2$	$2,443 \cdot 10^5$	$5,692 \cdot 10^7$
800	1,000	$7,990 \cdot 10^2$	$3,192 \cdot 10^5$	$8,501 \cdot 10^7$
1 000	1,000	$9 990 \cdot 10^2$	$4,990 \cdot 10^5$	$1,662 \cdot 10^8$
↓	↓	↓	↓	↓
∞	1	τ	$\frac{\tau^2}{2}$	$\frac{\tau^3}{6}$

Fig. 23: Representación de datos experimentales α en función de tiempo reducido

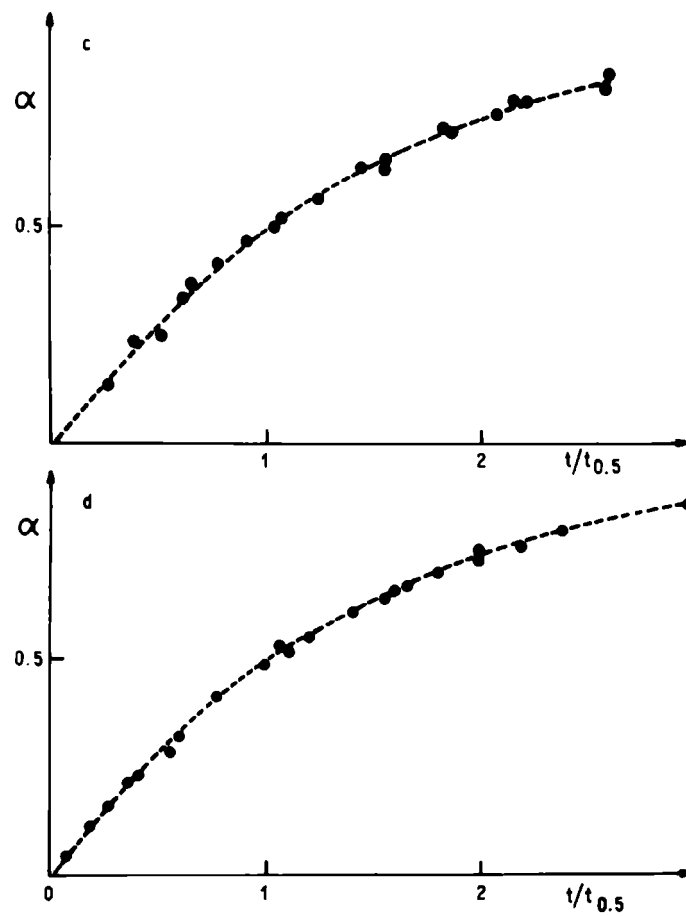
a) α vs. $t/t_{0,9}$; espodumeno 99 %.

b) α vs. $t/t_{0,9}$; espodumeno 68,5 %.



c) α vs. $t/t_{0,5}$; espodumeno 68,5 %.

d) α vs. $t/t_{0,5}$; espodumeno 99 %.



donde se grafica α en función de $t/t_{0,5}$ y $t/t_{0,9}$, trabajando con muestras de 68,5 y 99 % de pureza (Apéndice IX, tabla h).

La figura 24 muestra la curva teórica obtenida a partir de la ecuación (17).

La coincidencia observada confirmaría nuestra su posición de que el mecanismo a altas temperaturas es de nucleación rápida ⁶⁸⁾ y avance de la interfase de transformación unidireccional.

La aplicación de la misma ecuación para los datos experimentales a baja temperatura, muestran una dispersión grande, mostrando la tendencia a alejarse del caso de nucleación rápida a medida que la temperatura disminuye.

De todos modos, suponiendo que nuestro entender fuera correcto, para el caso de activación de sitios potenciales, la curva experimental se superpone con la teórica para valores de $B_p(0)$ próximos a cero, que indicarían nucleación rápida, con valores de $B_p(0)$ muy bajos y de ζ y k_{g1} muy elevados. Para temperaturas menores a 950°C, los datos de en función de t/t_0 , corresponden a valores de $B_p(0)$ cada vez mayores, indicando de ese modo que la nucleación deja de ser rápida a medida que la temperatura disminuye.

Para el caso de nucleación rápida, la ecuación general (17) queda reducida a:

$$- \ln (1 - \alpha) = B_p(0) \frac{\zeta^p}{p!} \quad (18)$$

o explícitamente

$$- \ln (1 - \alpha) = B_p(0) \frac{k_{g1}^p t^p}{p!} \quad (19)$$

Dado que, de los resultados obtenidos al comparar las curvas experimental y teórica, el valor de p obtenido es 1, la ecuación (19) queda reducida a:

$$- \ln (1 - \alpha) = B_p(0) k_{g1} t \quad (20)$$

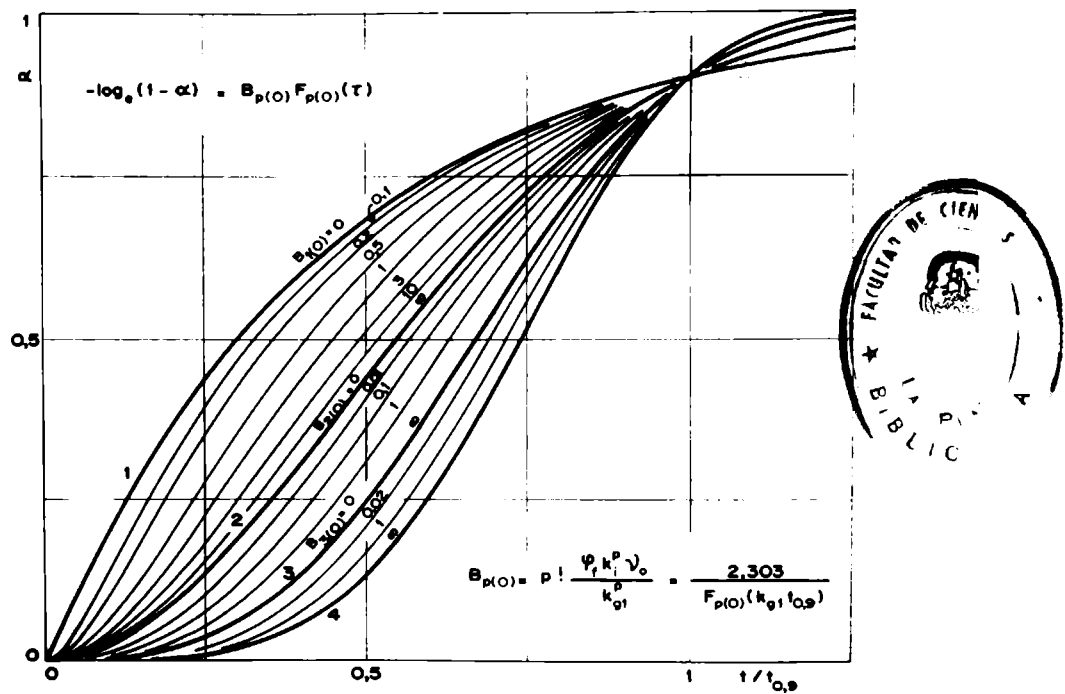


Fig. 24: Representación de la curva obtenida teóricamente a partir de la ecuación (17).

La zona entre 1 y 2 , 2 y 3 , y 3 y 4 comprende a núcleos que crecen en forma mono, di y tridimensional.

Para calcular el valor de k_{g1} se sigue el método siguiente: A partir del gráfico de la Fig. 15 y 16, se obtiene el valor de la pendiente, que resulta ser uno.

Según Delmon⁶⁸⁾, a la pendiente del gráfico de las figuras 15 y 16 se le denomina $\Pi'_{p(\theta)}(\mathcal{C})$. Como resulta ser $p = 1$, para $\Pi'_{p(\theta)}$ igual a p , y p igual a 1, con ayuda del gráfico de la figura 25 se puede calcular \mathcal{C} , que resulta ser igual a 1000.

Con un tiempo elegido arbitrariamente, ejemplo $t_{0,9}$, para el cual transcurrió casi completamente la transformación, se pueden calcular los valores de k_{g1} para las distintas temperaturas y para las dos muestras utilizadas en los ensayos. La ecuación a usar es la siguiente:

$$k_{g1} = \frac{\mathcal{C}}{t_{0,9}}$$

Los valores de k_{g1} obtenidos se sintetizan en la Tabla XX.

TABLA XV

a) Cálculo de k_{g1} a partir de la ecuación $k_{g1} = \mathcal{C}/t_{0,9}$ para $\mathcal{C}=1000$, correspondiente a espodumeno de 68,5 %.

Temperatura (°C)	$t_{0,9}$ (min)	k_{g1} (l/min)
1050	2,8	357,1
1020	5,6	178,5
980	9,2	108,6
970	12,6	79,3
950	23,0	43,4

b) Id. para espodumeno 99%.

1050	1,8	555,5
1020	3,5	285,7
980	6,0	166,6
950	15,0	66,6
920	62,0	16,1

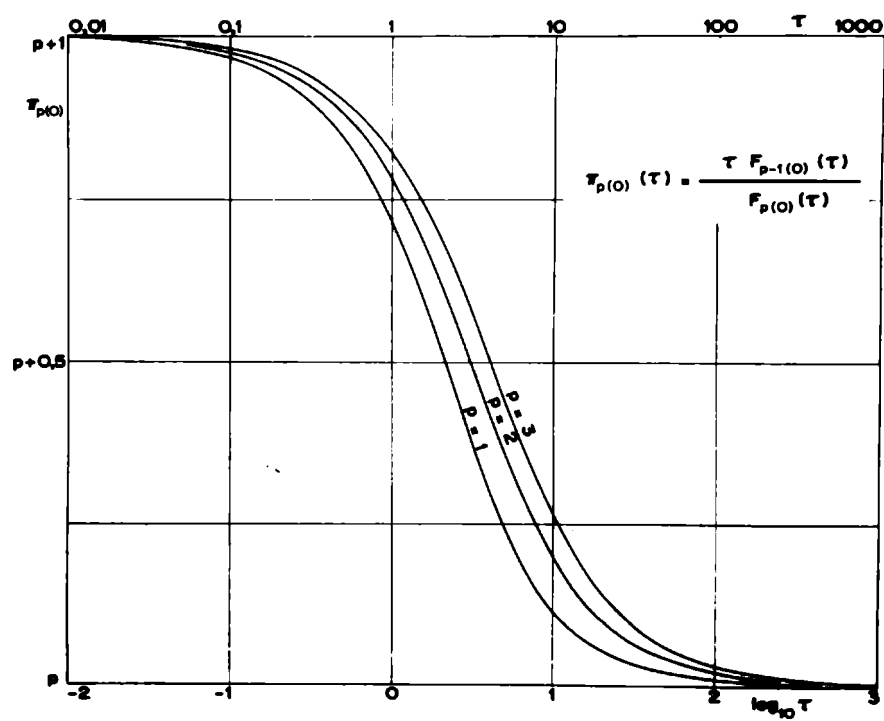


Fig. 25: Representación de la función $\pi_{p(0)}(\tau)$.

Considerando la ecuación

$$B_{p(0)} = \frac{p! \psi_f k_i^p \nu_0}{k_{g1}^p} = \frac{2,303}{F_{p(0)}(k_{g1} \cdot t_{0,9})} \quad (21)$$

se puede calcular con precisión $B_{p(0)}$ para las distintas temperaturas, ya que a partir del gráfico de la Fig. 24, el dato de $B_{p(0)}$ es aproximado.

La tabla XVI sintetiza los valores calculados de $B_{p(0)}$ para las muestras de espodumeno utilizadas y las diferentes temperaturas experimentadas, utilizando la ecuación (21).

TABLA XVI

Cálculo de $B_{p(0)}$ a partir de la ecuación (21).

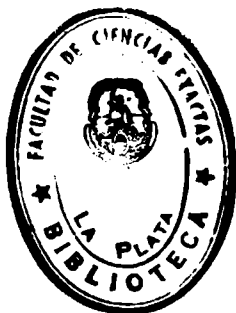
a) Espodumeno 68,5 %.

Temp.	$t_{0,9}$	k_{g1}	$(k_{g1} \cdot t_{0,9})$	$F_{p(0)}(C_{0,9})$	$B_{p(0)}$
1050	2,8	357,1	999,88	999,88	$2,3 \cdot 10^{-3}$
1020	5,6	178,5	999,60	999,60	"
980	9,2	108,6	999,12	999,12	"
970	12,6	79,3	999,18	999,18	"
950	23,0	43,4	998,2	998,2	"

b) Espodumeno 99 %.

1050	1,8	555,5	999,90	999,90	$2,3 \cdot 10^{-3}$
1020	3,5	285,7	999,95	999,95	"
980	6,0	166,6	999,60	999,60	"
950	15,0	66,6	999,0	999,0	"
920	62,0	16,1	998,2	998,2	"

En el estudio acerca del mecanismo de transformación, mediante la teoría de Avrami, utilizamos la expresión



fenomenológica:

$$- \ln (1 - \alpha) = (K t)^u \quad \text{donde } u = 1.$$

La constante K , considerada como constante global de velocidad de transformación, comprende las constantes $B_{p(0)} \cdot k_{g1}$, dadas por la teoría actual, es decir

$$- \ln (1 - \alpha) = \underbrace{B_{p(0)} k_{g1}}_K t$$

Por lo tanto, a partir de la constante global y conociendo el valor de k_{g1} , se puede obtener el valor de $B_{p(0)}$ de forma diferente a la anterior, obteniéndose los valores resumidos en la tabla XVII .

TABLA XVII

Valores de $B_{p(0)}$ calculados en base a los datos de K (obtenidos de la teoría de Avrami) y k_{g1} .

a) Espodumeno 68,5 %.

Temperatura	k_{g1}	K	$B_{p(0)} = K/k_{g1}$
1050	357,1	0,870	$2,43 \cdot 10^{-3}$
1020	178,5	0,400	2,24 "
980	108,6	0,215	1,97 "
970	79,3	0,172	2,16 "
950	43,4	0,0945	2,17 "

b) Espodumeno 99 %.

1050	555,5	1,30	$2,34 \cdot 10^{-3}$
1020	285,7	0,65	2,27 "
980	166,6	0,355	2,13 "
950	66,6	0,134	2,01 "
920	16,1	0,024	1,49 "

Con los valores obtenidos de la constante específica de velocidad de nucleación k_{g1} se puede calcular la energía de activación correspondiente a la transformación I — II del espodumeno, según datos resumidos en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

Datos necesarios para el cálculo de la energía de activación; $\log k_{g1}$ para diferentes temperaturas.

a) Espodumeno 68,5 %.

Temp (°C)	Temp (°K)	1/T	k_{g1}	$\log k_{g1}$
1050	1323	$7,55 \cdot 10^{-4}$	357,1	2,5527
1020	1293	7,73 "	178,5	2,2516
980	1253	7,98 "	108,6	2,0358
970	1243	8,04 "	79,3	1,8993
950	1223	8,17 "	43,4	1,6375

b) Espodumeno de 99 %.

1050	1323	$7,55 \cdot 10^{-4}$	555,5	2,7447
1020	1293	7,73 "	285,7	2,4559
980	1253	7,98 "	166,6	2,2216
950	1223	8,17 "	66,6	1,8235

La representación gráfica de los valores dados en la Tabla XVIII se observa en la Fig. 26. A partir de la misma es posible determinar la energía de activación, que resulta ser 69,9 kcal/mol, tanto para la muestra pura como para la muestra comercial. Dicho dato de energía de activación coincide con el obtenido mediante la teoría de Avrami, mencionada al comienzo de la discusión acerca de la cinética de transformación del espodumeno.

Asimismo de la expresión

$$B_p(0) = \frac{p! \cdot \psi_f \cdot k_i \cdot p \cdot J_0}{k_{g1} \cdot p}$$

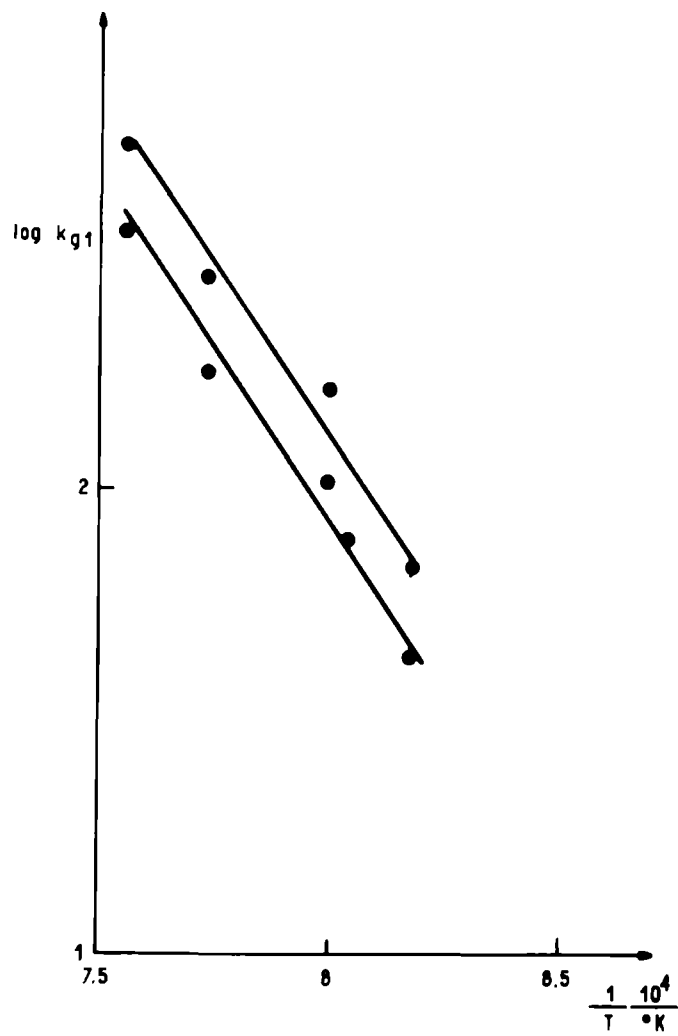


Fig. 26: Representación de $\log k_{g1}$ en función de $1/T$ para el cálculo de la energía de activación.

al resultar $p = 1$, la expresión queda:

$$B_{p(0)} = \frac{\varphi_f k_i v_0}{k_{g1}} \implies B_{p(0)} k_{g1} = \varphi_f k_i v_0$$

Es posible de este modo agrupar constantes, permitiéndonos apreciar en forma aproximada la constante k_i correspondiente a la velocidad con que aumenta el radio del germen, es decir la velocidad de avance de la interfase de transformación.

La nucleación en esta zona resulta rápida, con valores de k_{g1} muy elevados, y, por consiguiente, valores de k_i muy pequeños, lo que nos induce a pensar que el número de sitios potenciales debe ser muy elevado.

Conclusión

De acuerdo a la teoría de Delmon⁶⁸⁾, y con la ayuda de los gráficos correspondientes, podemos decir que la nucleación a temperaturas próximas a la de transformación es rápida, avanzando la interfase de transformación en forma unidimensional. A temperaturas alejadas de la de transformación, la nucleación tiende a hacerse más lenta.

Como puede apreciarse, los resultados obtenidos coinciden con los calculados mediante la aplicación de otras teorías.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

- 1) El valor de la variación de entalpía correspondiente a la transformación I — II del espodumeno, calculado por análisis térmico diferencial, es de $6,31 \pm 0,12$ kcal/mol extrapolada para una muestra de 100 % de pureza.
- 2) La temperatura de transformación se ve afectada por la presencia de impurezas, aumentándola éstas considerablemente, según se comprobó por A. T. D.
- 3) El análisis de espectroscopía de IR permite diferenciar las dos variedades de espodumeno, y proporciona una forma más de incluir la transformación I — II dentro de las consideradas reconstructivas, dado que la evidente diferencia entre los espectros de ambas formas revela un marcado cambio en la coordinación de los átomos en la red y en los tipos de enlace.
- 4) Cinéticamente, la transformación se interpreta mediante un fenómeno de nucleación y crecimiento de núcleos. Mediante la aplicación de distintas teorías y en el estado actual de los conocimientos acerca de procesos que tienen lugar en toda la masa de un sólido, se llega a establecer que el proceso global es de nucleación por activación de sitios potenciales, con crecimiento de los núcleos formados.
A bajas temperaturas (menores a 930°C) sólo tiene lugar la formación de núcleos de la fase II, mientras que a temperaturas mayores el proceso ocurre como una nucleación rápida, avanzando la interfase de transformación en forma unidimensional.
- 5) El modelo matemático que interpreta la transformación global es el dado por la siguiente relación

$$\ln (1 - \alpha) = - K.t$$

0 en forma más explícita, según la teoría de Delmon

$$- \ln (1 - \alpha) = B_{p(0)} F_{p(0)} (\mathcal{C})$$

donde $B_{p(0)} =$

$$B_{p(0)} = p! \frac{\varphi_f k_i^p v_0}{k_{gl}^p}$$

y

$$F_{p(0)} (\mathcal{C}) = (-1)^{p+1} \left[e^{-\mathcal{C}} - 1 + \mathcal{C} \dots (-1)^{p+1} \frac{\mathcal{C}^p}{p!} \right]$$

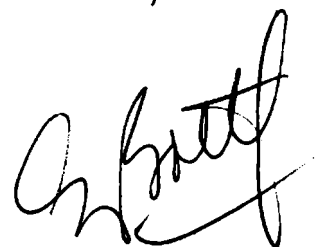
Estas expresiones nos permiten conocer más detalles del proceso, tales como características del crecimiento, constante específica de velocidad de formación de núcleos, etc.

- 6) La energía de activación hallada con la constante específica de velocidad de transformación global presenta dos valores diferentes, relacionados a la evolución del fenómeno con la temperatura.

El dato de energía de activación calculado en la zona de temperatura próxima al punto de transformación (nucleación rápida y crecimiento de núcleos) es de 69,0 kcal/mol, mientras que el correspondiente a la zona de temperatura menor a 930°C (solamente nucleación), es de 180,0 kcal/mol.

En ambos casos los valores no son afectados por la presencia de impurezas.

- 7) Por último, podemos citar que el método de análisis térmico diferencial, utilizado para el cálculo de $H_{\text{transf.}}$, nos permite elaborar un método analítico, sencillo y rápido, de evaluación de espodumeno en muestras de mineral obteniendo datos afectados por un error de $\pm 2\%$.



APENDICES

APENDICE I

OBTENCION DE ESPODUMENO II SINTETICO.

Los cristales de espodumeno II se obtuvieron a partir de una mezcla de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$.

Se partió de 1,0194 g de α - Al_2O_3 , 2,7193 g de SiO_2 (hidratado un 8 %), y 0,7371 g de Li_2CO_3 p. a., a fin de mantener la relación estequiométrica 1 Al_2O_3 : 1 Li_2O : 4 SiO_2 .

La mezcla se calentó en una cápsula de platino hasta lograr un fundido homogéneo, a 1425°C . Se disminuyó luego lentamente la temperatura, hasta que del líquido comenzaron a formarse cristales (50°C debajo de la temperatura citada), manteniendo el fundido a esta temperatura durante unos minutos más.

Luego se introdujo la cápsula de platino en un baño de agua, produciéndose un enfriamiento rápido y obteniendo, de este modo, cristales de espodumeno II ¹⁴⁾.

A los cristales obtenidos se les practicó un análisis de difracción por rayos X y un análisis químico, comprobándose la pureza de los mismos.

APENDICE II

PURIFICACION DE ESPODUMENO.

Detalles de la técnica empleada

La muestra previamente molida, de tal modo que pase tamiz 325 (0,044 mm de diámetro), para asegurar una buena liberación de las impurezas (cosa que se controló microscópicamente), se mezcló con tetrabromoetano, en una proporción de 15 g de muestra a 30 cm³ de líquido.

Se mezcló en un tubo de centrífuga y se centrifugó a aproximadamente 5000 RPM durante 20 minutos.

Una vez transcurrido ese tiempo, se mezcló suavemente a fin de que partículas ocluidas migrasen hacia sus respectivas capas, y se centrifugó unos minutos más. El uso de la fuerza centrífuga fue necesario debido a la forma de agujas de los cristales, lo que hizo dificultosa la decantación de los mismos, tendiendo a flotar, junto a los cristales de menor densidad.

Una vez centrifugada, se separó la capa sobrenadante y el precipitado de espodumeno se lavó con tetracloruro de carbono varias veces y finalmente se secó.

Al residuo purificado se le practicó un análisis de difracción por rayos X, y por no haber resultado una purificación total, se realizó un nuevo tratamiento con tetrabromoetano.

La pureza se determinó, finalmente, controlando el contenido de Li₂O.

Los valores obtenidos por análisis químico, previa disgregación de la muestra, según técnica convencional, se sintetizan en la tabla dada a continuación.

Valores obtenidos por análisis químico y en base a ellos cálculo de la pureza de la muestra.

Emisión	Li ₂ O ppm dil 1:4	Li ₂ O ppm dil 1:2	Li ₂ O ppm extraídos	pureza promedio
23,8	19,75	39,5	79,5	
24,0	20,0	40,0	80,0	99 %
24,0	20,0	40,0	80,0	
23,5	19,65	39,30	78,6	

Nota: Se trabajó con 100 mg de muestra llevando a un volumen final de 100 ml.

APENDICE III

CALCULO UTILIZADO PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS DE RED DEL ESPODUMENO I.

Ecuación general para sistema monoclinico:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 h l \cos \beta}{a \cdot c}}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$$

Trabajando con los valores de d (Å) para distintos planos se pueden calcular los valores de a , b , c y β del sistema monoclinico. La ecuación presenta cuatro incógnitas, necesitándose, por lo tanto, el conocimiento de los valores de d (Å) para cuatro planos diferentes, que se indican a continuación, así como los pasos a seguir para el cálculo de los parámetros.

1) Plano 020

$$d_{020} = \frac{1}{\sqrt{\frac{k^2}{b^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{b^2}}} \Rightarrow b = 2 d_{020}$$

2) Plano 002

$$d_{002} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{c^2 \sin^2 \beta}}} \Rightarrow c^2 \sin^2 \beta = 4 d_{002}^2 = X$$

3) Plano 310

$$d_{310} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3^2}{a^2 \sin^2} + \frac{1}{b^2}}}$$

$$\sqrt{\frac{9}{a^2 \operatorname{sen}^2 \beta} + \frac{1}{b^2}} = \frac{1}{d_{310}^2}$$

$$\frac{9}{a^2 \operatorname{sen}^2 \beta} = \frac{1}{d_{310}^2} - \frac{1}{b^2} \quad \therefore$$

$$a^2 \operatorname{sen}^2 \beta = \frac{9}{\frac{1}{d_{310}^2} - \frac{1}{b^2}} = Y$$

4) Plano 111

$$d_{111} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2 \operatorname{sen}^2 \beta} + \frac{1}{c^2 \operatorname{sen}^2 \beta} + \frac{2 \cos \beta}{ac \operatorname{sen}^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$$

$$d_{111} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{Y} + \frac{1}{X} + \frac{1}{b^2} - \frac{2 \cos \beta}{ac \operatorname{sen}^2 \beta}}}$$

$$X \cdot Y = a^2 \operatorname{sen}^2 \beta \cdot c^2 \operatorname{sen}^2 \beta = a^2 \cdot c^2 \cdot \operatorname{sen}^4 \beta$$

$$\sqrt{X \cdot Y} = a \cdot c \operatorname{sen}^2 \beta \quad \therefore$$

$$d_{111} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{Y} + \frac{1}{X} + \frac{1}{b^2} - \frac{2 \cos \beta}{\sqrt{X \cdot Y}}}}$$

$$d_{111}^2 = \frac{1}{\frac{1}{Y} + \frac{1}{X} + \frac{1}{b^2} - \frac{2 \cos \beta}{\sqrt{X \cdot Y}}}$$

$$\frac{1}{Y} + \frac{1}{X} + \frac{1}{b^2} - \frac{1}{d_{111}^2} = \frac{2 \cos \beta}{\sqrt{X \cdot Y}}$$

$$\cos \beta = \left(\frac{1}{Y} + \frac{1}{X} + \frac{1}{b^2} - \frac{1}{d_{111}^2} \right) \frac{\sqrt{X \cdot Y}}{2}$$

∴ se puede calcular β a partir de la ecuación anterior como

$$\beta = \arccos \left[\left(\frac{1}{Y} + \frac{1}{X} + \frac{1}{b^2} - \frac{1}{d_{111}^2} \right) \frac{\sqrt{X \cdot Y}}{2} \right]$$

De $c^2 \operatorname{sen}^2 \beta = X$

$$c = \sqrt{\frac{X}{\operatorname{sen}^2 \beta}}$$

y de $a^2 \operatorname{sen}^2 \beta = Y$

$$a = \sqrt{\frac{Y}{\operatorname{sen}^2 \beta}}$$

APENDICE IV

METODOS DE ANALISIS.

- a- Difracción por rayos X cualitativo.
- b- Difracción por rayos X cuantitativo.
- c- Análisis térmico diferencial.
- d- Espectroscopía de IR.
- e- Análisis químico de muestras de mineral original (espodumeno I).
- f- Análisis químico de muestras de mineral transformado (espodumeno II)..

a- ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X.

Generalidades

El procedimiento de difracción por rayos X, proporciona un método rápido y seguro para la determinación cualitativa de las fases cristalinas existentes en un material.

Muchas veces, suele ser el único método asequible para determinar cuál de las posibles formas polimórficas de una sustancia están presentes. También es útil para la determinación de productos presentes en mezclas, para las que el análisis químico sólo descubre la presencia de los iones y no la verdadera forma de combinación.

El método de espectroscopía de emisión de rayos X, puede servir para realizar tanto análisis cuali como cuantitativos. Para éstos últimos se hace uso de un standard, midiéndose las intensidades relativas que aparecen en el difractograma correspondiente.

La mezcla de la muestra con el patrón interno o standard debe ser realizada de tal manera que asegure la homogeneidad de ésta, lo que se obtiene realizando una suspensión con un solvente adecuado, ej. acetona, en un mortero y luego secándola en la estufa.

Los factores que deben tenerse en cuenta para el método del análisis de difracción por rayos X, con el procedimiento de polvos con contadores, y que aseguran la reproducibilidad de los datos son:

- 1- Tamaño de los cristales en el polvo.
- 2- Montado de la muestra.
- 3- Tipo de técnica operativa.

El punto 1- queda solucionado ya que la muestra estudiada se ha pulverizado hasta una granulometría tal que pasa malla 200. Con respecto al punto 2- el problema que podría presentarse debido a la orientación preferencial de las partículas, queda solucionado por el uso del porta-muestras rotatorio.

Respecto al punto 3- cabe decir que la técnica utilizada en el análisis cuantitativo, consiste en medir el área de los picos y no la intensidad de los mismos, evitando, de esta forma, dificultades.

Equipo utilizado y condiciones de trabajo

Difractómetro Philips P W 1010, con contador proporcional, radiación $K\alpha$ de Cu, filtro de Ni, Kv: 40; mA: 20; velocidad de goniómetro 1º de 2θ / min.

b- Análisis de difracción por rayos X cuantitativo

El objeto de las determinaciones efectuadas por esta técnica fue calcular la cantidad de espodumeno II obtenida en función del tiempo de calentamiento a una temperatura determinada.

Para llevar a cabo el análisis cuantitativo de la transformación I — II del espodumeno, se efectuó la calibración del equipo, utilizando a tal efecto espodumeno II obtenido sintéticamente.

La línea de difracción elegida para el análisis, fue la correspondiente a $2\theta = 25,52$, dato extraído de la tarjeta de identificación ASTM del espodumeno.

Como patrón interno se eligió al caolín, y específicamente la línea de difracción correspondiente a los planos de distancia interplanar que se reflejan en $2\theta = 12,43$. Los datos obtenidos para representar la curva de calibración se sintetizan en la siguiente tabla y se representan en el gráfico de la figura mostrada en la página 120.

La medida de la intensidad de las líneas, se realizó calculando el área de las mismas entre los límites preseleccionados (comienzo y finalización del pico). Para ello, al número de cuentas obtenido al recorrer la línea de difracción, se le restó el promedio de las mismas, obtenido en sus límites, durante un período de tiempo idéntico al empleado en recorrer la línea en estudio. De este modo se procedió en todos los casos, promediando el resultado de varias determinaciones.

Datos utilizados para la confección de la curva de calibración.

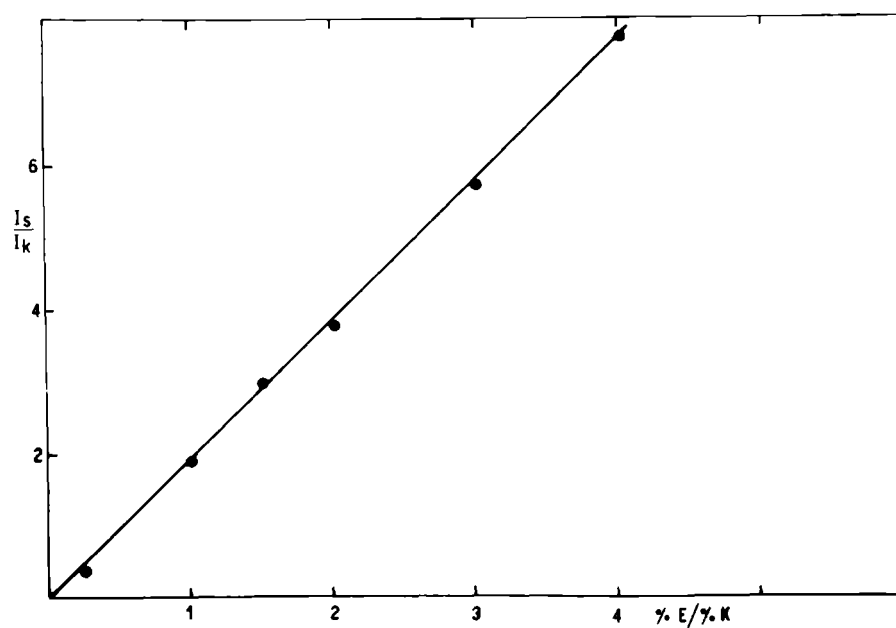
Nº cuentas netas de caolín 2θ = 12,43	Nº cuentas netas espodum. II 2θ = 25,52	<u>Nº c. Espodum.</u> <u>Nº c. caolín</u>	% caolín	% espod. II	<u>% espodum.</u> <u>% caolín</u>
9436	2783	0,33	80	20	0,25
4998	9350	1,87	50	50	1
4871	14126	2,90	40	60	1,5
4162	15690	3,77	34	66	1,94
3150	18049	5,73	25	75	3
2435	18968	7,79	20	80	4

Con las medidas de las muestras en estudio, así como con las de las muestras usadas para la calibración se realizaron correcciones a fin de solucionar dos problemas que se presentaron. Los mismos se deben a:

- 1) Superposición del pico en estudio con un pico de cuarzo (impureza presente en las muestras en estudio).
- 2) Superposición del pico de espodumeno considerado con un pico de caolín (patrón interno).

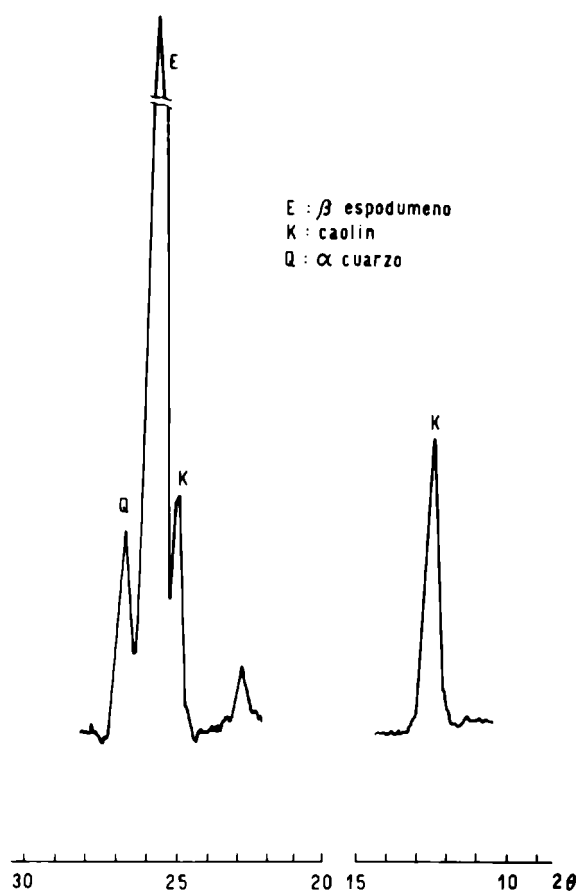
Esta superposición se observa tanto en el análisis de las muestras estudiadas como en la determinación de datos necesarios para la construcción de la curva de calibración.

El difractograma de una muestra que ha sufrido el proceso de transformación, es el que se observa en la figura que se muestra en la página 121, donde aparece la porción del diagrama que comprende el pico en estudio (en la



Curva de calibración para la determinación cuantitativa de espodumeno II. En la misma se representa la relación entre las intensidades de las líneas de espodumeno y caolín, y la relación entre % de mineral estudiado y % de patrón interno.

zona de $2\theta = 25^\circ$) y el pico del patrón interno.



Difractograma de una muestra de espodumeno que ha sufrido el proceso de transformación. En la misma se observa la superposición de los picos de cuarzo y caolín sobre el de espodumeno. Además se aprecia el pico de caolín, utilizado como referencia en $2\theta = 12,43$.

Para subsanar el inconveniente que se presentó debido a la superposición del pico de α cuarzo, se procedió de la manera detallada a continuación:

El número neto de cuentas correspondientes al espodumeno, se calculó mediante un análisis de las muestras comercial y pura, como la diferencia entre ambas. Dichos valores pudieron obtenerse en la forma citada, ya que el α -cuarzo permanece invariable durante la transformación del mineral estudiado. Los datos del número de cuentas correspondientes al cuarzo, obtenidos por diferencia entre una muestra de espodumeno puro y otra de mineral impurificado, se indican a continuación:

Sustancia	Nº de cuentas
Espodumeno II puro	18.347
Espodumeno II 68,5 %	19.480

Cuentas correspondientes al α -cuarzo = 1.133 .

Esta corrección no se llevó a cabo en el cálculo de valores utilizados para la obtención de la curva de calibración, dado que el espodumeno II utilizado no contenía α -cuarzo.

El segundo inconveniente surgió como consecuencia de la preparación de la muestra para la obtención del difractograma. Trabajando con las muestras en estudio, al introducir al caolín como patrón interno, adicionado en una cantidad igual al 20 % del espodumeno real presente, apareció en el difractograma de la mezcla, un pico correspondiente al caolín en $2\theta = 12,43$, que fue el considerado como referencia, pero también se observó una línea de difracción de la misma sustancia, en la zona donde se visualizó el pico de espodumeno, exactamente en $2\theta = 25,00$, como pudo apreciarse en la figura anterior.

Este inconveniente se salvó realizando una relación entre áreas, según el hecho de que las mismas son proporcionales al número de cuentas. La relación se hizo entre las líneas de difracción correspondientes a los picos ubicados en $2\theta = 12,43$ y $25,00$ del caolín.

La siguiente tabla sintetiza los valores hallados, cuya representación se observa en la figura indicada a continuación.

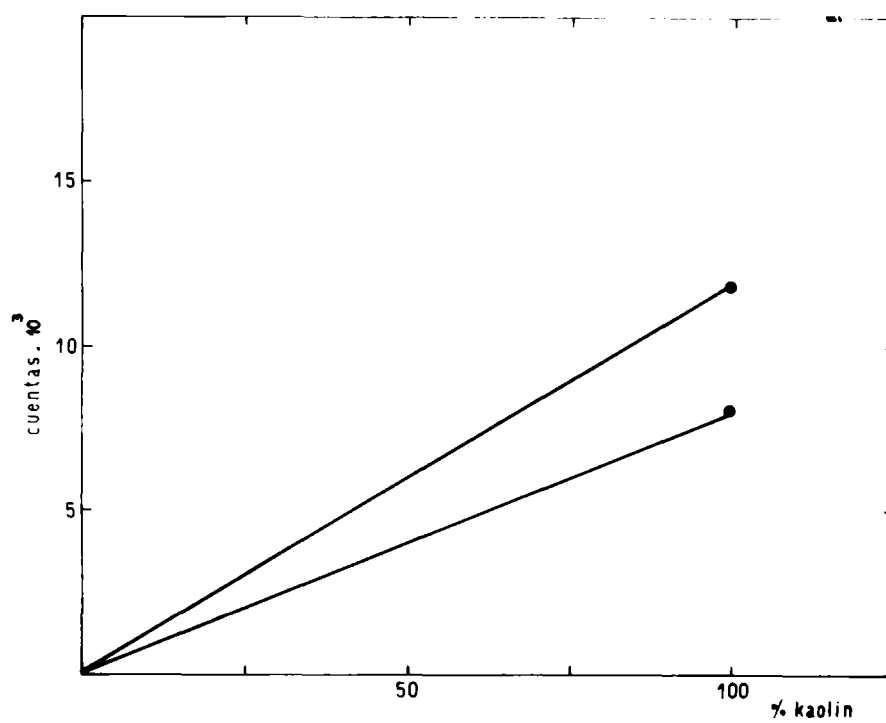
% caolín	2θ	Nº de cuentas netas (caolín)
100	12,43	11.887
100	25,00	8.048

Cabe notar que la corrección efectuada para la obtención de la curva de calibración, respecto a la superposición del pico de caolín en $2\theta = 25,00$ con el de espodumeno, se basó también en la proporcionalidad existente entre el número de cuentas y las áreas de los picos de referencia e interferente.

La diferencia en la corrección de valores, de las muestras utilizadas para la realización de la curva de calibración y de las muestras problema, se debe al hecho de que el patrón interno se agregó en el primer caso en proporciones variables, mientras que en el segundo caso se adicionó en una cantidad constante e igual al 20 % de la mezcla.

Una vez corregidos los valores obtenidos con muestra en estudio, y con ayuda de la curva de calibración, se obtiene la tabla que se detalla en la página 125, correspondiente a ensayos realizados con muestra de 68,5 % de pureza en espodumeno, y a una temperatura de 970°C .

Es importante aclarar que los datos obtenidos, son coincidentes con los observados por análisis químico.



Relación entre el número de cuentas correspondiente a las líneas de difracción en $2\theta = 12,43$ y $25,00$ para el caolín, y el porcentaje del mismo.

Mediciones realizadas con muestra de 68,5 % de pureza en es-
podumeno, a una temperatura de 970°C.

<u>Nº cuentas</u> <u>netas para</u> <u>caolín</u>	<u>Nº cuentas</u> <u>netas para</u> <u>espodum. II</u>	<u>Nº c. espodum.</u> <u>Nº c. caolín</u>	<u>% espodum.</u> <u>% caolín</u>	<u>% transfor-</u> <u>mación</u>	<u>t</u> <u>(min)</u>
2080	6690	2,95	1,53	30,6	2
2224	11702	5,16	2,60	52,0	5
2271	19109	8,43	4,20	84,0	8
2116	19806	8,74	4,44	88,8	12
2250	20487	9,04	4,64	92,8	16
2162	19998	9,25	4,75	95,0	18
2140	22106	9,76	4,94	96,0	20
2217	22208	9,80	5,00	100	30

c- Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial es útil para de terminar ciertos aspectos de minerales y mezclas de ellos que no son revelados por otras técnicas como análisis químico y de difracción por rayos X.

El calor de reacción involucrado en cualquier efecto térmico está estrechamente relacionado con la superficie del pico obtenido en un diagrama de diferencia de temperatura vs. temp. La relación entre el calor puesto en juego y el área de pico está dada por la siguiente relación

$$\text{Area de pico} = m H = g_t c_t \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$$

donde

m = masa de la sustancia reactiva (g).

H = calor de reacción por unidad de masa (cal/g)

g_t = constante de carácter geométrico (cm), que tiene en cuenta la distribución del gradiente de temperatura dentro de la muestra.

c_t = conductividad térmica de la muestra (cal/°C·cm·seg).

ΔT = diferencia de temperatura entre la muestra y la sustancia inerte (°C).

t_1 = tiempo inicial de reacción (seg).

t_2 = tiempo final de reacción (seg).

Asimismo, el área encerrada por la curva en el diagrama térmico es proporcional a la masa, o lo que es igual, a la concentración del material reaccionante.

En la práctica pueden hacerse determinaciones satisfactorias para el estudio de mezclas en las que los diferentes componentes tengan un tamaño de partículas semejante, preparando una curva de calibración de área vs. pureza o concentración del componente a determinar.

Para la determinación del calor de reacción para una sustancia determinada, se deben calibrar las super-

ficies de los picos en términos de calorías, mediante el uso de sustancias con calores de reacción bien conocidos.

La determinación cuantitativa de minerales, se ve influenciada por diversos factores que deben tenerse en cuenta para asegurar resultados exactos. Los factores que deben cuidarse son los siguientes: tamaño de partícula, velocidad de aumento de temperatura, compactado de la muestra, capacidad térmica de las termocuplas, difusibilidad --ya que de existir diferencias entre la de la muestra y la del standard, se observan desviaciones en la línea base, que pueden ser minimizadas seleccionando un material de referencia cuyas características térmicas se aproximen tanto como sea posible a aquellas de las muestras ensayadas—. Tanto para el análisis cuali como cuantitativo el standard que se usa es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual es químicamente inerte y no sufre alteraciones con el calentamiento. Bajo las condiciones mencionadas, los valores de calor de reacción pueden ser determinados con una exactitud de $\pm 2\%$.

d- Análisis de espectroscopía de IR

La medida de los espectros de absorción en el IR son un valioso instrumento para identificar sustancias puras, descubrir e identificar pequeñas cantidades de impurezas y elucidar la estructura de las moléculas.

La mayoría de las frecuencias fundamentales se hallan comprendidas entre 3 y 50 μ del espectro de IR. En muchos de los modos normales de vibración de una molécula los principales participantes de la vibración son dos átomos unidos por un enlace químico. Las frecuencias sólo son ligeramente afectadas por otros átomos unidos a los dos átomos principales, y de esta manera, estos modos vibratorios son característicos de los grupos de la molécula y resultan útiles para identificar un compuesto, especialmente para decidir la estructura de una sustancia desconocida.

La sustancia utilizada para el análisis fue espodumeno puro, debido a que las impurezas presentes son también silicatos que por sus características estructurales interfieren en el espectro de la sustancia problema.

Para la obtención de los espectros se utilizó la técnica habitual de realizar una suspensión en nujol, extendiéndola entre discos de KBr. La exactitud de los valores de las ν está relacionada con el ancho de las bandas obtenidas y, naturalmente, con el equipo utilizado. El espectrofotómetro utilizado es el Perkin Elmer 457, que registra la región comprendida entre 4000 y 250 cm^{-1} .

Con este equipo puede estimarse que la exactitud es de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ para los picos más agudos y de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ para los más anchos.

En todos los gráficos de espectros de IR se representa el % de transmitancia en función del número de ondas en cm^{-1} .

e- Análisis químico de muestras de mineral original por espectrofotometría de emisión por llama

Generalidades

Numerosos procedimientos son descritos en la literatura para la determinación de litio por fotometría de llama.

La base del procedimiento consiste en medir la intensidad de la radiación correspondiente a los $670,8 \text{ m}\mu$, que se emite cuando la solución de la muestra es atomizada en una llama.

Una vez calibrado el equipo con soluciones de composición y concentración conocidas, es fácil relacionar la intensidad de una determinada raya espectral con la cantidad del elemento presente que emite la radiación particular.

La emisión de iones metálicos es afectada por la presencia de otros elementos. La magnitud del efecto depende de la temperatura de la llama, de la velocidad a la que se efectúa la atomización, de la concentración de la sustancia interferente y de la concentración de la solución conteniendo al elemento que se trata de medir.

La influencia de la concentración sobre la emisión en un metal determinado, trae aparejado el fenómeno de autoabsorción, dando lugar a líneas de resonancia. La autoabsorción puede eliminarse haciendo uso de soluciones diluídas.

Cuando existen interferencias, el procedimiento consiste en comparar la concentración aparente del elemento en cuestión en la muestra con la de una porción diluída a la mitad de su concentración original. Si no hay interferencias, el segundo valor será exactamente igual a la mitad del primero. Para corroborar este dato, puede trabajarse con la solución diluída a un cuarto, de la original, o hasta que el valor obtenido, multiplicado por el factor de dilución, permanezca constante.

De todas las interferencias producidas por elementos que frecuentemente acompañan al litio en sus minerales, se concluye que los alcalinos (sodio, potasio) y el calcio, producen una exaltación en la emisión del litio, en tanto que el aluminio y el fósforo muestran un efecto depresivo.

Asimismo, es de fundamental importancia la acidez de la solución, no sólo por su acción sobre la emisión del litio, sino también porque influye en las interferencias producidas por otros elementos, tales como el aluminio (41), (42).

Equipo utilizado

Espectrómetro de absorción atómica y emisión por llama, JARRELL-ASH, modelo 82-251, equipado con monocromador tipo Ebert de 250 mm de distancia focal.

Condiciones de trabajo

a- Utilizando llama acetileno-aire.

KV : 650
 λ : 671 $m\mu$
 Giro del mechero : 90°
 Altura del mechero : 5
 Presión de acetileno : 2 SCFH
 Presión de aire : 18 SCFH

b- Utilizando llama hidrógeno-aire.

KV : 750
 λ : 671 $m\mu$
 Giro del mechero : 90°
 Altura del mechero : 5
 Presión de hidrógeno : 10 SCFH
 Presión de aire : 18 SCFH

Preparación de soluciones patrones

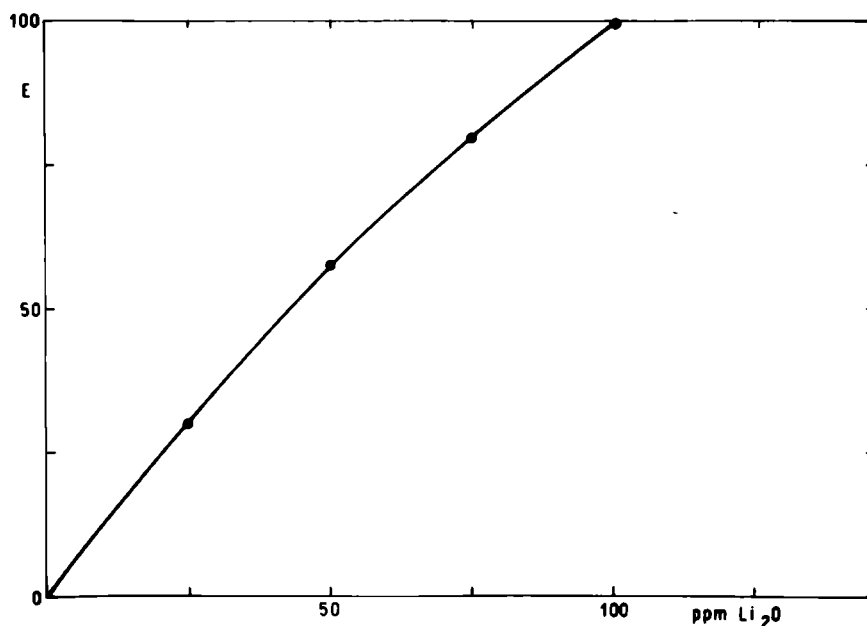
Las soluciones patrones de litio necesarias para la calibración del equipo se preparan a partir de Li_2CO_3

p. a., disuelto en agua destilada. Las diferentes "soluciones tipo" se obtienen por diluciones respectivas, ajustando el pH a cada caso.

Las soluciones patrones empleadas son de 100 , 75, 50 y 25 ppm de Li_2O .

La curva de calibración se construye llevando a un sistema de coordenadas las lecturas de la emisión como ordenadas vs. las concentraciones en ppm como abscisas. Los valores y la representación de los mismos se muestran a continuación.

Emisión	ppm Li_2O
100	100
80	75
59	50
30	25



Curva de calibración del espectrofotómetro Jarrell-Ash para la determinación de litio, en la que se representan lectura de emisión en función de la concentración en ppm de Li_2O .

Técnica operatoria

Al mineral original se lo disgrega con mezcla de $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ hasta eliminación total de la sílice, lo que se asegura tratando al espodumeno con la mezcla disgregante dos o tres veces, y evaporando hasta humos blancos de SO_3 .

El residuo se toma con HCl concentrado y se lleva a volumen con agua destilada cuidando que el contenido de Li_2O no supere el de la solución patrón más concentrada. Luego se practican las diluciones respectivas al medio y al cuarto de la concentración original, y finalmente se efectúan las lecturas, previa calibración del equipo.

Cabe destacar que la cantidad de espodumeno pesada para la realización del ensayo depende de la pureza del mismo, a fin de que el dato esté comprendido dentro de la curva de calibración realizada. Generalmente las pesadas son inferiores a 500 mg.

f- Análisis químico para determinar litio a partir de la forma II del espodumeno

Técnica operatoria

Se utilizan 400 mg de muestra a los que se agrega 1 ml de H_2SO_4 98 % y se calienta la mezcla a $250^\circ C$ durante una hora y media. La cantidad de ácido usada está en exceso respecto a la cantidad requerida estequiométricamente para la formación de Li_2SO_4 , a fin de asegurar una extracción total. Se filtra lavando repetidas veces con agua destilada, quedando en solución el Li_2SO_4 , y se lleva a un volumen de 250 ml.

Es importante destacar que la pesada de espodumeno depende de la pureza del mismo, correspondiendo la cantidad citada en la técnica a una muestra de 68,5 % de pureza. Para muestras de mayor pureza, las pesadas serán respectivamente menores, dado que los contenidos deben estar comprendidos dentro de los datos en la curva de calibración.

Las soluciones patrones empleadas se prepararon teniendo en cuenta el medio sulfúrico 0,06 M, dado que la lectura se hace con la solución diluída al medio, que es, en nuestro caso, la dilución necesaria para evitar interferencias.

APENDICE V

CALCULO DE LA PUREZA DE LAS DIFERENTES MUESTRAS DE ESPODUMENO UTILIZADAS EN EL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

Muestra Nº	Emisión sol. dil. $\frac{1}{2}$	ppm Li ₂ O	ppm Li ₂ O extraídas	pureza %	pureza promedio
1	15,0	12,5	25,0	31,13	
1	14,5	11,5	23,0	28,64	29,86
2	21,0	17,2	34,4	42,83	
2	21,0	17,2	34,4	42,83	42,83
3	28,0	23,0	46,0	57,28	
3	27,7	22,7	45,4	56,53	56,90
4	34,0	27,5	55,0	68,49	
4	34,0	27,5	55,0	68,49	68,49
5	39,0	31,5	63,0	78,45	
5	38,0	31,0	62,0	77,20	77,80
6	41,0	33,5	67,0	83,43	
6	42,0	34,5	69,0	85,92	84,67
7	43,5	36,0	72,0	89,66	
7	43,5	36,0	72,0	89,66	89,66
8	44,0	36,5	73,0	90,9	
8	44,0	36,5	73,0	90,9	91,0
9	47,5	39,7	79,4	98,87	
9	47,5	39,7	79,4	98,87	98,87

Nota 1) En todos los casos se trabajó con 1 g de mineral ,
llevando a un volumen final de 500 ml.

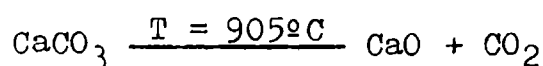
2) Los datos correspondientes a la curva de calibración utilizada para las determinaciones es la siguiente:

Emisión	ppm Li ₂ O
100	100
80	75
58,5	50
30	25

APENDICE VI

CALCULO DE LOS CALORES DE REACCION PARA SU APLICACION EN
A. T. D.

a) CaCO_3



$$\text{PM}=100,09$$

$$\Delta H_f^\circ{}_{25^\circ\text{C}} (\text{CaO}) = -151,9 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ{}_{25^\circ\text{C}} (\text{CO}_2) = -94,03 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ{}_{25^\circ\text{C}} (\text{CaCO}_3) = -289,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{25^\circ\text{C}} &= [\Delta H_f^\circ{}_{25^\circ\text{C}} (\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ{}_{25^\circ\text{C}} (\text{CO}_2)] - \\ &\quad - \Delta H_f^\circ{}_{25^\circ\text{C}} (\text{CaCO}_3) = \\ &= (-151,8) + (-94,03) - (-289,5) = \\ &= 43,670 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta C_p = [C_p \text{ CaO (s)} + C_p \text{ CO}_2 \text{ (g)}] - [C_p \text{ CaCO}_3 \text{ (s)}]$$

$$C_p (\text{CaO}) = 10,0 + 4,84 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{CO}_2) = 6,396 + 10,1 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{CaCO}_3) = 19,68 + 11,89 \cdot 10^{-3} T$$

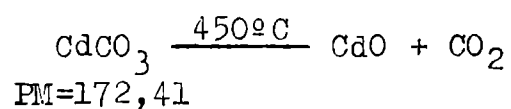
$$\Delta C_p = 16,396 + 14,94 \cdot 10^{-3} T - (19,68 + 11,89 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta C_p = -3,284 + 3,05 \cdot 10^{-3} T$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{905^\circ\text{C}} - \Delta H_{25^\circ\text{C}} &= -3,284 (1178 - 298) + \\ &\quad + \frac{1}{3} \cdot 3,05 \cdot 10^{-3} (1178^2 - 298^2) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{1178^\circ\text{K}} = 43,670 - 2889,92 + 1974,297 = 427,54 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{1178^\circ\text{K}} = 427,18 \text{ cal/g}$$

b) CdCO_3 

$$\Delta H_f^\circ_{25^\circ\text{C}} (\text{CdCO}_3) = -178,7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ_{25^\circ\text{C}} (\text{CdO}) = -60,86 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ_{25^\circ\text{C}} (\text{CO}_2) = -94,05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ_{25^\circ\text{C}} = 23.800 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta C_p = [C_p \text{ CO}_2 (\text{g}) + C_p \text{ CdO} (\text{s})] - [C_p \text{ CdCO}_3 (\text{s})]$$

$$C_p \text{ CdO} = 9,78 + 2,02 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p \text{ CO}_2 = 6,396 + 10,1 \cdot 10^{-3} T$$

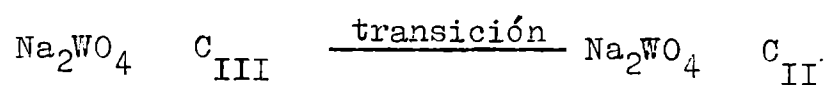
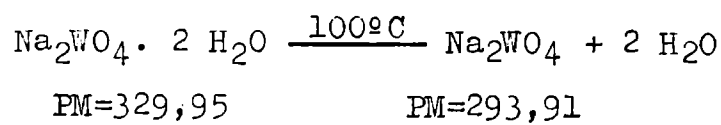
$$C_p \text{ CdCO}_3 \approx C_p \text{ CaCO}_3 = 19,68 + 11,89 \cdot 10^{-3} T$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= (9,78 + 6,396) + (2,02 + 10,1) \cdot 10^{-3} T - (19,68 + \\ &+ 11,89) \cdot 10^{-3} T = \\ &= -3,51 + 0,23 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

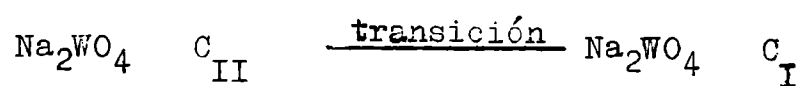
$$\Delta H_{450^\circ\text{C}} - \Delta H_{25^\circ\text{C}} = 3,51 (723 - 298) + \frac{0,23}{2} (723^2 - 298^2) \cdot 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{723^\circ\text{K}} &= 23.800 - 3,51 (425) + 0,115 (723^2 - 298^2) \cdot 10^{-3} \\ &= 23.800 - 1491,75 + 49,88 = 22.358,1 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{723^\circ\text{K}} = 129,88 \text{ cal/g}$$

c) Na_2WO_4 

$$\Delta H_{\text{trans } 1} = 7,4 \text{ kcal/mol}$$



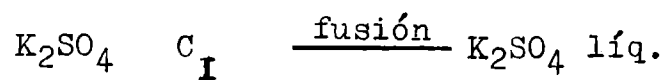
$$\Delta H_{\text{trans } 2} = 1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{trans}} = 28,57 \text{ cal/g de Na}_2\text{WO}_4.$$

$$T = 588 \text{ }^\circ\text{C}$$

d) K_2SO_4 

$$\Delta H_{\text{tr.}} = 1,94 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_f = 8,76 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{PM K}_2\text{SO}_4 = 174,26$$

$$\Delta H_f = 50,26 \text{ cal/g}$$

$$T = 1075 \text{ }^\circ\text{C}$$

APENDICE VII

TABLA X

<u>Sustancia</u>	<u>Temp.</u>	<u>Tipo de reacción</u>	<u>ΔH cal/g.</u>
CdCO ₃	450	-CO ₂	129,88
CaCO ₃	905	-CO ₂	427,18
Na ₂ WO ₄	588	C _{III} — C _I	28,57
K ₂ SO ₄	1075	C _I — liq.	50,27

TABLA XI

<u>Sustancia</u>	<u>tipo de reacción</u>	<u>cant. de muestra (mg)</u>	<u>área de pico (cm²)</u>
CdCO ₃	-CO ₂	75	6,00
CdCO ₃	-CO ₂	100	7,84
CdCO ₃	-CO ₂	140	11,06
CdCO ₃	-CO ₂	170	13,66
CaCO ₃	-CO ₂	50	7,32
CaCO ₃	-CO ₂	100	14,46
CaCO ₃	-CO ₂	150	21,67
Na ₂ WO ₄	C _{III} — C _I	100	1,32
Na ₂ WO ₄	C _{III} — C _I	150	1,83
Na ₂ WO ₄	C _{III} — C _I	200	2,47
Na ₂ WO ₄	C _{III} — C _I	250	3,15
K ₂ SO ₄	C _{III} — liq	100	1,41
K ₂ SO ₄	C _{III} — liq	200	2,61
K ₂ SO ₄	C _{III} — liq	300	3,94

TABLA XII

<u>Sustancia</u>	<u>ΔH cal/g.</u>	<u>temp. °C</u>	<u>área</u>	<u>cantidad de muestra (mg)</u>	<u>ΔH cal/cm²</u>
CaCO ₃	427,18	905	14,35	100	2,975
CdCO ₃	129,88	451	7,85	100	1,654
Na ₂ WO ₄	28,57	588	1,28	100	2,232
K ₂ SO ₄	50,27	1075	1,40	100	3,590

TABLA XIII

<u>Pureza</u>	<u>Peso (mg)</u>	<u>Area (cm²)</u>
29,86	175	0,245
29,86	250	0,360
42,83	100	0,244
42,83	175	0,428
42,83	250	0,610
57,00	100	0,360
57,00	175	0,665
57,00	250	0,946
68,50	100	0,430
68,50	200	0,860
68,50	250	1,130
77,80	100	0,610
77,80	175	1,100
77,80	250	1,480
84,70	100	0,840
84,70	150	1,226
84,70	200	1,660

Cont. Tabla XIII

<u>Pureza</u>	<u>Peso (mg)</u>	<u>Area (cm²)</u>
89,66	100	0,900
89,66	175	1,560
89,66	250	2,310
91,00	100	0,931
91,00	175	1,663
91,00	250	2,313
99,00	100	0,990
99,00	150	1,470
99,00	200	1,910
99,00	250	2,450

APENDICE VIII

EVALUACION DE ESPODUMENO EN MUESTRAS DE MINERAL MEDIANTE EL METODO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

El método de análisis térmico diferencial proporciona la forma de determinar el contenido de espodumeno sin necesidad de realizar el análisis químico correspondiente.

Con ayuda de la curva de calibración de la Fig. 11, en la que se representó gráficamente pureza del mineral en función de área correspondiente a un peso determinado de mineral (se promedió gráficamente el área para un gramo de muestra), se puede determinar la riqueza en espodumeno de una muestra desconocida. Sólo hace falta conocer el área de pico de transformación, obtenida del diagrama térmico correspondiente.

Con tal motivo, se realizaron ensayos con muestras desconocidas de mineral, tendientes a comprobar las bondades del método propuesto. Se obtuvieron resultados satisfactorios, según pudo comprobarse, al corroborarse los citados datos con los obtenidos por análisis químico.

Las muestras utilizadas provenían de los depósitos "La Totorá" y "Cabeza de Novillo", ubicados en las sierras de la Provincia de San Luis.

Cabe destacar que las impurezas que acompañan al espodumeno, son las que generalmente se presentan en todos los depósitos de ese mineral, ya que se halla clasificado como roca pegmatítica y generalmente viene asociado con los mismos minerales.

Por lo tanto, la curva de calibración es válida para aquéllas muestras que presenten una composición semejante a la vista, que es en términos generales la más común para este tipo de minerales.

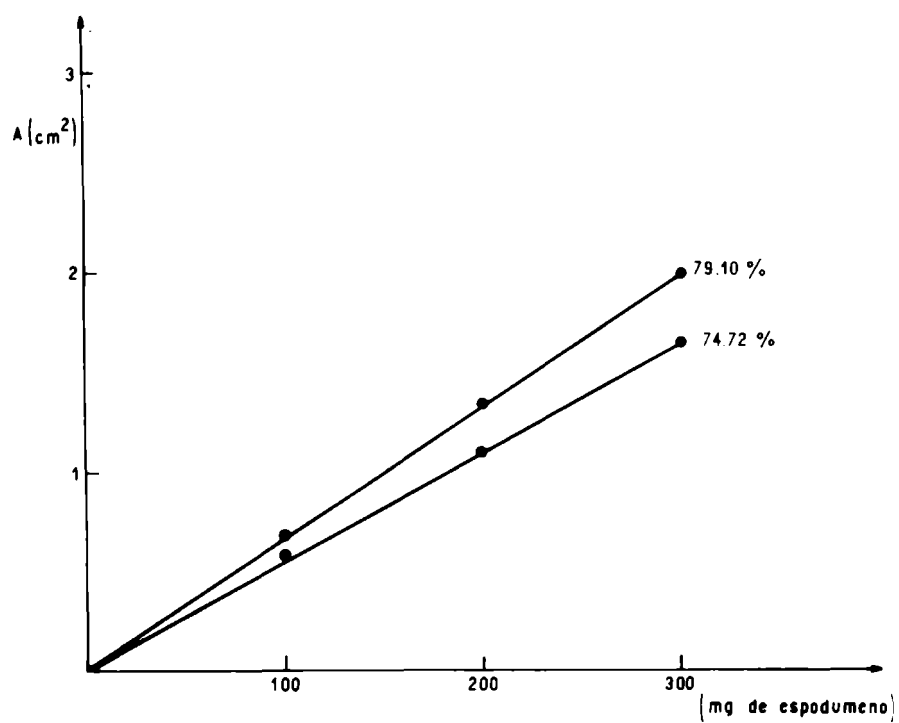
A continuación se detallan las muestras usadas, consignando las asociaciones más importantes y los valores

obtenidos por análisis químico (según el contenido de Li_2O) y por análisis térmico diferencial (de acuerdo al área de pico).

Muestra	asociaciones	% Li_2O	riqueza según anál. qco. (% espodumeno)	área de pico	riqueza según curva calib. (% espodumeno)
"La Totorá"	cuarzo, albita muscovita, microclino.	6,00	74,72	5,9	74,50
"Cabeza de Novillo"	cuarzo, microclino, albita	6,35	79,10	6,7	80,00

El valor del área de pico en cm^2/g se obtuvo promediando gráficamente, al representar las áreas de pico en función de la cantidad de muestra usada. Los datos de pureza, pesos de muestra y área correspondiente a cada uno de ellos se indican en la tabla siguiente, apreciándose la representación gráfica de los mismos a continuación de la tabla citada.

Riqueza en espodumeno (según análisis quím.) %	peso de espodumeno (mg)	área de pico (cm^2)
74,72	100	0,59
74,72	200	1,10
74,72	300	1,65
79,10	100	0,69
79,10	200	1,34
79,10	300	2,00



Representación de área de pico (cm^2) en función de cantidad de sustancia para muestras de espodumeno utilizadas para corroborar los datos de la curva de calibración de la figura 11.

APENDICE IX

TABLA a : Datos obtenidos por análisis químico que conducen a valores de % de transformación en función de tiempo de calentamiento para diferentes temperaturas, trabajando con muestras de espodumeno de 99,0 y 68,5 % de pureza.

<u>Pureza</u> <u>(% esp.)</u>	<u>T</u> <u>(°C)</u>	<u>t</u> <u>(min)</u>	<u>Edil$\frac{1}{2}$</u>	<u>Li₂O</u> <u>ppm</u>	<u>Li₂O ppm</u> <u>extraídas</u>	<u>transforma-</u> <u>ción %</u>
99	1050	1	35,0	28,5	57,0	72,06
"	"	1	35,5	29,0	58,0	73,40
"	"	3	48	39,7	79,4	100,00
"	"	3	47,5	39,2	78,4	99,00
"	1020	1	19,0	15,7	31,4	39,69
"	"	1	19,0	15,7	31,4	39,69
"	"	2	35,0	28,7	57,4	72,29
"	"	2	36,0	29,5	59,0	74,30
"	"	3	41,0	34,0	68,0	85,60
"	"	3	41,5	34,5	69,0	87,20
"	"	5	45,0	38,0	76,0	95,70
"	"	5	45,5	38,5	77,0	96,90
"	"	6	48,0	39,7	79,4	100,00
"	"	6	48,0	39,7	79,4	100,00
"	980	1	14,5	11,0	22,0	27,70
"	"	1	15,0	11,5	23,0	29,00
"	"	2	25,0	20,5	41,0	51,60
"	"	2	24,5	20,0	40,0	50,40
"	"	4	38,0	31,0	62,0	78,00
"	"	4	38,0	31,0	62,0	78,00
"	"	6	42,0	35,5	71,0	89,40
"	"	6	42,0	35,5	71,0	89,40
"	"	8	48,0	39,7	79,4	100,00
"	"	8	48,0	39,7	79,4	100,00
"	950	3	16,0	13,3	26,6	33,63

cont. tabla a

<u>Pureza</u> <u>(% esp.)</u>	<u>T</u> <u>(°C)</u>	<u>t</u> <u>(min)</u>	<u>E_{dil} $\frac{1}{2}$</u>	<u>Li₂O</u> <u>ppm</u>	<u>Li₂O ppm</u> <u>extraídas</u>	<u>transforma-</u> <u>ción %</u>
99	950	3	15,5	13,0	26,0	32,80
"	"	6	26,5	21,5	43,0	54,00
"	"	6	26,5	21,5	43,0	54,00
"	"	8	32,0	26,0	52,0	65,70
"	"	8	32,0	26,0	52,0	65,70
"	"	10	35,5	29,0	58,0	73,04
"	"	10	37,0	30,5	61,0	76,80
"	"	12	40,0	33,0	66,0	83,40
"	"	12	41,5	34,0	68,0	85,90
"	920	2,5	3,0	2,50	5,00	6,20
"	"	2,5	3,5	2,70	5,40	6,80
"	"	5	5,0	4,00	8,00	10,10
"	"	5	5,0	4,00	8,00	10,10
"	"	10	9,5	8,00	16,00	20,10
"	"	10	10,0	8,50	17,00	21,41
"	"	20	19,5	16,00	32,00	40,40
"	"	20	19,5	16,00	32,00	40,40
"	"	30	26,5	21,50	43,00	54,00
"	"	30	26,5	21,50	43,00	54,00
"	"	40	32,0	26,00	52,00	65,00
"	"	40	32,5	26,50	53,00	67,00
"	890	60	8,5	7,00	14,00	18,00
"	"	60	8,5	7,00	14,00	18,00
"	"	90	13,0	11,00	22,00	27,60
"	"	90	12,5	10,50	21,00	26,40
"	"	120	17,5	14,30	28,60	36,00
"	"	120	17,5	14,30	28,60	36,00
"	"	150	22,5	18,00	36,00	43,20
"	"	150	21,0	17,00	34,00	42,80
"	"	180	25,5	20,60	41,20	52,00
"	"	180	25,5	20,60	41,20	52,00

Cont. tabla a

<u>Pureza</u> <u>(% esp.)</u>	<u>T</u> <u>(°C)</u>	<u>t</u> <u>(min)</u>	<u>E_{dil} $\frac{1}{3}$</u>	<u>Li₂O</u> <u>ppm</u>	<u>Li₂O ppm</u> <u>extraídas</u>	<u>transforma-</u> <u>ción %</u>
68,5	1050	1	31,0	25,00	50,00	56,80
"	"	1	31,0	25,00	50,00	56,80
"	"	2	42,5	36,00	72,00	81,80
"	"	2	42,5	36,00	72,00	81,80
"	"	3	49,0	41,00	82,00	93,00
"	"	3	49,0	41,00	82,00	93,00
"	"	5	53,0	44,00	88,00	100,00
"	"	5	53,0	44,00	88,00	100,00
"	1020	1	14,0	11,00	22,00	25,00
"	"	2	24,5	20,00	40,00	45,40
"	"	2	25,5	21,00	42,00	47,70
"	"	4	42,0	35,5	71,00	80,60
"	"	4	41,5	34,0	68,00	77,20
"	"	6	46,5	40,00	80,00	90,90
"	"	6	46,5	40,00	80,00	90,90
"	"	8	53,0	44,00	88,00	100,00
"	"	8	53,0	44,00	88,00	100,00
"	980	1	8,5	7,00	14,00	15,00
"	"	3	26,5	22,00	44,00	50,00
"	"	3	26,5	22,00	44,00	50,00
"	"	6	39,5	32,50	65,00	74,00
"	"	6	39,0	32,00	64,00	72,72
"	"	9	46,0	39,50	79,00	89,77
"	"	9	46,0	39,50	79,00	89,77
"	"	12	53,0	44,00	88,00	100,00
"	"	12	53,0	44,00	88,00	100,00
"	970	1	9,5	6,35	12,70	14,43
"	"	1	7,5	5,20	10,40	11,81
"	"	2	20,5	14,50	29,00	32,95
"	"	2	20,0	13,50	27,00	30,68
"	"	3	28,0	20,00	40,00	45,40
"	"	3	28,0	20,00	40,00	45,40

Cont. tabla a

Pureza (% esp.)	T (°C)	t (min)	E. dil $\frac{1}{2}$	Li ₂ O ppm	Li ₂ O ppm extraídas	transforma- ción %
68,5	970	4	26,0	18,50	37,00	42,00
"	"	4	26,0	18,50	37,00	42,00
"	"	5	34,0	24,00	48,00	54,50
"	"	5	34,5	25,00	50,00	56,80
"	"	8	47,0	35,70	71,40	81,13
"	"	12	50,5	39,00	78,00	88,63
"	"	12	50,5	39,00	78,00	88,63
"	"	16	53,0	41,00	82,00	93,18
"	"	16	53,5	41,50	83,00	94,30
"	"	20	55,0	44,00	88,00	100,00
"	"	20	54,0	42,30	84,6	95,00
"	"	25	55,0	44,00	88,00	100,00
"	"	25	55,0	44,00	88,00	100,00
"	950	5	19,0	15,70	31,40	35,60
"	"	5	19,5	16,00	32,00	36,60
"	"	10	34,0	27,70	55,40	62,90
"	"	10	34,0	27,70	55,40	62,90
"	"	15	40,0	33,50	67,00	76,10
"	"	15	40,5	34,00	68,00	77,20
"	"	20	45,5	37,70	75,40	85,68
"	"	20	45,5	37,70	75,40	85,68
"	920	5	2,5	2,00	4,00	4,54
"	"	5	2,0	1,70	3,40	3,86
"	"	15	7,5	6,00	12,00	13,63
"	"	15	7,0	5,50	11,00	12,50
"	"	30	12,0	10,00	20,00	22,72
"	"	30	12,0	10,00	20,00	22,72
"	"	45	16,0	13,00	26,00	29,54
"	"	45	16,0	13,00	26,00	29,54
"	"	60	21,5	18,00	36,00	40,90
"	"	60	21,5	18,00	36,00	40,90

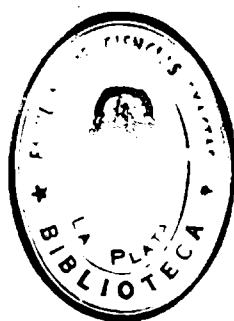
TABLA b : Cálculo de $\ln \left(\ln \frac{1}{1-\alpha} \right)$ en función de $\ln t$.

NOTA : En realidad, como se aplican logaritmos decimales , los términos que se calculan contemplan la equivalencia entre \lg y \ln , resultando $\lg \left(2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha} \right)$ en función de $\lg t$.

Pureza (% esp.)	T(°C)	t(min)	$\lg t$	α	$\lg(2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha})$
99	1050	1	0	0,73	0,1163
"	"	2	0,3010	0,925	0,4128
"	1020	1	0	0,39	-0,3069
"	"	2	0,3010	0,72	0,1041
"	"	3	0,4771	0,86	0,2929
"	"	4	0,6020	0,92	0,3998
"	"	5	0,6989	0,965	0,5248
"	980	1	0	0,28	-0,4848
"	"	2	0,3010	0,51	-0,1475
"	"	3	0,4771	0,66	0,0322
"	"	4	0,6020	0,76	0,1538
"	"	5	0,6989	0,83	0,2479
"	"	6	0,7781	0,89	0,3432
"	"	7	0,8451	0,945	0,4619
"	950	2	0,3010	0,23	-0,5846
"	"	3	0,4771	0,325	-0,4066
"	"	5	0,6989	0,485	-0,1789
"	"	6	0,7781	0,55	-0,0983
"	"	7	0,8451	0,61	-0,0267
"	"	8	0,9031	0,66	0,0322
"	"	9	0,9542	0,705	0,0860
"	"	10	1,0000	0,745	0,1351
"	"	12	1,0791	0,805	0,2127

Cont. tabla b

Pureza (% esp.)	T(°C)	t(min)	lg t	α	$\lg(2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha})$
99	920	2	0,3010	0,045	-1,3401
"	"	5	0,6989	0,11	-0,9367
"	"	7	0,8454	0,155	-0,7757
"	"	10	1,0000	0,215	-0,6180
"	"	15	1,1761	0,32	-0,4148
"	"	20	1,3010	0,41	-0,2787
"	"	30	1,4771	0,53	-0,1228
"	"	40	1,6020	0,64	0,0186
"	890	50	1,6989	0,18	-0,7038
"	"	80	1,9030	0,275	-0,4938
"	"	110	2,0413	0,36	-0,3512
"	"	140	2,1461	0,43	-0,2509
"	"	170	2,2304	0,52	-0,1349
68,5	1050	1	0	0,59	-0,0502
"	"	2	0,3010	0,835	0,2552
"	"	3	0,4771	0,92	0,4019
"	"	4	0,6020	0,97	0,5443
"	1020	1	0	0,25	-0,5422
"	"	2	0,3010	0,545	-0,1044
"	"	3	0,4771	0,62	-0,0149
"	"	4	0,6020	0,72	0,1041
"	"	5	0,6989	0,86	0,2929
"	"	6	0,7781	0,915	0,3913
"	"	7	0,8451	0,96	0,5072
"	980	2	0,3010	0,34	-0,3821
"	"	3	0,4771	0,47	-0,1982
"	"	4	0,6020	0,575	-0,0685
"	"	5	0,6989	0,66	0,0322
"	"	6	0,7781	0,73	0,1163
"	"	7	0,8451	0,79	0,1923
"	"	8	0,9031	0,85	0,2776
"	"	10	1,0000	0,93	0,4242



Cont. tabla b

Pureza (% esp.)	T(°C)	t(min)	lg t	α	$\lg(2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha})$
68,50	970	1	0	0,135	-0,8426
"	"	2	0,3010	0,31	-0,4315
"	"	3	0,4771	0,42	-0,2644
"	"	4	0,6020	0,50	-0,1598
"	"	6	0,7781	0,65	0,0205
"	"	8	0,9031	0,77	0,1664
"	"	10	1,0000	0,865	0,3010
"	"	12	1,0791	0,875	0,3174
"	"	14	1,1461	0,91	0,3811
"	"	16	1,2041	0,94	0,4485
"	"	18	1,2552	0,965	0,5248
"	"	20	1,3010	0,975	0,5663
"	"	22	1,3424	0,99	0,6627
"	950	3	0,4771	0,24	-0,5632
"	"	4	0,6020	0,31	-0,3285
"	"	6	0,7781	0,42	-0,2645
"	"	8	0,9031	0,53	-0,1228
"	"	12	1,0791	0,69	0,0678
"	"	14	1,1461	0,74	0,1287
"	"	17	1,2304	0,80	0,2060
"	"	20	1,3010	0,86	0,2931
"	920	5	0,6989	0,045	-1,3401
"	"	10	1,0000	0,085	-1,0565
"	"	15	1,1761	0,120	-0,8962
"	"	20	1,3010	0,165	-0,7457
"	"	25	1,3979	0,195	-0,6648
"	"	30	1,4771	0,225	-0,5947
"	"	35	1,5441	0,25	-0,5422
"	"	40	1,6020	0,27	-0,5025
"	"	45	1,6532	0,31	-0,4312
"	"	50	1,6989	0,335	-0,3674
"	"	55	1,7403	0,36	-0,3512

Cont. tabla b

<u>Pureza</u> <u>(% esp.)</u>	<u>T(°C)</u>	<u>t(min)</u>	<u>lg t</u>	<u>α</u>	<u>$\lg(2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha})$</u>
68,50	920	60	1,7781	0,40	-0,2927
"	880	60	1,7781	0,015	-1,8274
"	"	120	2,0791	0,035	-1,4536
"	"	180	2,2552	0,05	-1,2955
"	"	240	2,3802	0,065	-1,1762
"	"	300	2,4771	0,075	-1,1143
"	"	350	2,5440	0,095	-1,0013
"	"	400	2,6020	0,115	-0,9133
"	"	450	2,6532	0,130	-0,8583
"	"	500	2,6989	0,150	-0,7908
"	"	540	2,7323	0,170	-0,7322

TABLA c : Cálculo de $\ln(1-\alpha)$ en función del tiempo para el cálculo de K, constante específica de velocidad de transformación (aplicación de la ecuación $(F(\alpha) - \ln(1-\alpha) = Kt)$).

Pureza (% esp.)	T(°C)	t(min)	α	$\ln(1-\alpha)$	K
99	1050	1	0,73	1,3093	1,3093
"	"	2	0,925	2,5919	1,2959
"	1020	1	0,39	0,4943	0,4943
"	"	2	0,72	1,2730	0,6365
"	"	3	0,86	1,9661	0,6553
"	"	4	0,92	2,5257	0,6314
"	"	5	0,965	3,3622	0,6724
"	980	1	0,28	0,3285	0,3285
"	"	2	0,51	0,7134	0,3567
"	"	3	0,66	1,0788	0,3596
"	"	4	0,76	1,4241	0,3560
"	"	5	0,83	1,7720	0,3544
"	"	6	0,89	2,2073	0,3 78
"	950	2	0,23	0,2614	0,1307
"	"	3	0,325	0,3932	0,1310
"	"	5	0,485	0,6634	0,1326
"	"	6	0,55	0,7985	0,1330
"	"	8	0,66	1,0788	0,1348
"	"	10	0,745	1,3667	0,1366
"	"	12	0,805	1,6350	0,1362
"	920	2	0,045	0,0461	0,0230
"	"	5	0,11	0,1165	0,0233
"	"	7	0,155	0,1605	0,0240
"	"	10	0,215	0,2421	0,0242
"	"	15	0,32	0,3857	0,0257
"	"	20	0,41	0,5276	0,0264
"	"	30	0,53	0,7550	0,0251
"	"	40	0,64	1,0217	0,0255

Cont. tabla c

Pureza (% esp.)	T(°C)	t(min)	α	$\ln(1-\alpha)$	K
99	890	50	0,18	0,1985	0,0039
"	"	80	0,275	0,3217	0,0040
"	"	110	0,36	0,4463	0,0040
"	"	140	0,43	0,5621	0,0040
"	"	170	0,52	0,7340	0,0042
68,5	1050	1	0,59	0,8916	0,8916
"	"	2	0,835	1,8020	0,9010
"	"	3	0,92	1,5257	0,8419
"	"	4	0,97	3,5066	0,8766
"	1020	1	0,25	0,2877	0,2877
"	"	2	0,545	0,7875	0,3937
"	"	3	0,62	1,1712	0,3904
"	"	4	0,72	1,5606	0,3901
"	"	5	0,86	1,9661	0,3932
"	"	6	0,915	2,4669	0,4111
"	980	2	0,34	0,4155	0,2027
"	"	3	0,47	0,6349	0,2116
"	"	4	0,575	0,8557	0,2139
"	"	5	0,66	1,0788	0,2157
"	"	6	0,73	1,3093	0,2182
"	"	7	0,79	1,5606	0,2229
"	"	8	0,85	1,8971	0,2371
"	"	10	0,93	2,6593	0,2659
"	970	2	0,31	0,3711	0,1855
"	"	4	0,50	0,6931	0,1732
"	"	6	0,65	1,0498	0,1740
"	"	8	0,77	1,4697	0,1837
"	"	10	0,83	1,7720	0,1772
"	"	12	0,875	2,0801	0,1733
"	"	14	0,91	2,4079	0,1720
"	"	16	0,94	2,8134	0,1758
"	"	18	0,965	3,3627	0,1868
"	"	20	0,975	3,7093	0,1854

Cont. tabla c

<u>Pureza (% esp.)</u>	<u>T(°C)</u>	<u>t(min)</u>	<u>α</u>	<u>ln (1-α)</u>	<u>K</u>
68,5	950	3	0,24	0,2744	0,0914
"	"	4	0,31	0,3711	0,0927
"	"	6	0,42	0,5447	0,0908
"	"	8	0,53	0,7550	0,0943
"	"	11	0,655	1,0643	0,0967
"	"	12	0,69	1,1712	0,0976
"	"	14	0,74	1,3471	0,0962
"	"	17	0,80	1,6094	0,0946
"	"	20	0,86	1,9661	0,0983
"	920	5	0,045	0,0461	0,0092
"	"	10	0,085	0,0888	0,0088
"	"	15	0,12	0,1278	0,0085
"	"	25	0,195	0,2127	0,0086
"	"	35	0,25	0,2877	0,0082
"	"	45	0,31	0,3711	0,0082
"	"	55	0,36	0,4463	0,0081
"	"	60	0,40	0,5108	0,0085
"	880	60	0,015	0,0151	25 10 ⁻⁵
"	"	120	0,035	0,0356	29 "
"	"	240	0,065	0,0672	28 "
"	"	300	0,075	0,0780	26 "
"	"	350	0,095	0,0998	28 "
"	"	400	0,115	0,1221	30 "
"	"	450	0,13	0,1393	30 "
"	"	500	0,15	0,1655	32 "
"	"	540	0,17	0,1863	34 "

TABLA d : Datos de K para muestras de espodumeno de 99 y 68,5 % de pureza, dadas para diferentes temperaturas, utilizadas para el cálculo de la energía de activación.

Pureza	T(°C)	T(°K)	$\frac{1}{T} \left(\frac{1}{^{\circ}K} \right)$	K	lg K
99 %	1050	1323	7,56	1,30	0,1139
68,5	1050	1323	7,56	0,87	-0,0605
99	1020	1293	7,73	0,65	-0,1871
68,5	1020	1293	7,73	0,40	-0,3979
99	980	1253	7,98	0,355	-0,4498
68,5	980	1253	7,98	0,215	-0,6676
68,5	970	1243	8,04	0,172	-0,7645
99	950	1223	8,17	0,134	-0,8729
68,5	950	1223	8,17	$9,45 \cdot 10^{-2}$	-1,0246
99	920	1193	8,38	$2,40 \cdot 10^{-2}$	-1,6998
68,5	920	1193	8,38	$8,50 \cdot 10^{-3}$	-2,0706
99	890	1163	8,59	$4,00 \cdot 10^{-4}$	-3,3980
68,5	880	1153	8,67	$2,75 \cdot 10^{-4}$	-3,5607

APENDICE IX-e

Obtención de la ecuación $\log \frac{P\alpha + 1}{1 - \alpha} = Mvt$

Se parte de la ecuación

$$d\alpha = N v (1 - \alpha) dt$$

donde $N = C + S\alpha$

$$\therefore d\alpha = (C + S\alpha) (1 - \alpha) v dt$$

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = C v dt + S\alpha v dt$$

Dividiendo por C

$$\frac{d}{(1 - \alpha)C} = v dt + \frac{S}{C} \alpha v dt = v dt + P \alpha v dt$$

donde $P = \frac{S}{C}$

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)(1+P\alpha)} = \int_0^t C v dt \quad (1)$$

El primer término es una integral del tipo

$$\frac{dx}{(ax+b)(cx+d)}$$

cuya solución resulta (de tablas)

$$\frac{dx}{(ax+b)(cx+d)} = \frac{1}{bc + ad} \ln \frac{cx+d}{ax+b}$$

$bc - da \neq 0$

Para aplicarla a nuestro caso hacemos:

$$\begin{aligned}x &= \alpha \\a &= -1 \\b &= 1 \\c &= P \\d &= 1\end{aligned}$$

$$\therefore \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)(1+P\alpha)} = \frac{1}{P-1} \ln \frac{P\alpha+1}{1-\alpha}$$

Aclarado el primer término de la ecuación (1), podemos resolver la ecuación total, resultando:

$$\frac{1}{P-1} \ln \left(\frac{P\alpha+1}{1-\alpha} \right) = C v t$$

$$2,3 \lg \frac{P\alpha+1}{1-\alpha} = (P-1) C v t$$

$$\lg \frac{P\alpha+1}{1-\alpha} = \left(\frac{S}{C} - 1 \right) \frac{C v t}{2,3}$$

$$\lg \frac{P\alpha+1}{1-\alpha} = \left(\frac{S-C}{2,3} \right) v t = M v t$$

donde $M = \frac{S-C}{2,3}$

$$\lg \frac{P\alpha+1}{1-\alpha} = M v t$$

TABLA f : Datos calculados para graficar $\log \frac{P\alpha + 1}{1 - \alpha}$ en función del tiempo para espodumeno de 68 % de pureza.

T(°C)	t(min)	α	$\log \frac{P\alpha + 1}{1 - \alpha}$ para:				
			P=0	P=1	P=5	P=10	P=15
880	60	0,015	0,0064	0,0128	0,0374	0,0644	0,0945
"	120	0,035	0,0153	0,0294	0,0863	0,1430	0,1989
"	180	0,050	0,0220	0,0414	0,1173		0,2653
"	240	0,065	0,0289	0,0531	0,1492	0,2455	0,3247
"	300	0,075	0,0334	0,0645	0,1703	0,2552	0,3517
"	350	0,095	0,0433	0,0792	0,2095	0,3324	0,4279
"	400	0,115	0,0530	0,0969	0,2479	0,3856	0,4884
"	450	0,130	0,0603	0,1106	0,2764	0,4216	0,5302
"	500	0,150	0,0704	0,1303	0,3117	0,4683	0,5824
"	540	0,170	0,0806	0,1461	0,3463	0,5118	0,6321
920	5	0,045	0,0199	0,0374	0,1072	0,1789	
"	10	0,085	0,0382	0,0718	0,1903	0,3053	
"	15	0,12	0,0554	0,1038	0,2600	0,3979	
"	20	0,16	0,0781	0,1398	0,3324	0,4927	
"	25	0,195	0,0941	0,1703	0,3655	0,5635	
"	30	0,225	0,1106	0,1986	0,4377	0,6222	
"	35	0,25	0,1248	0,2201	0,4771	0,6684	
"	40	0,27	0,1367	0,2380	0,5065	0,7041	
"	50	0,335	0,1866	0,3010	0,6042	0,8156	
"	60	0,40	0,2216	0,3673	0,6989	0,9206	
950	3	0,24	0,1189	0,2122	0,4609	0,6503	
"	5	0,375	0,2041	0,3424	0,6627	0,8808	
"	7	0,475	0,2796	0,4471	0,8075	1,0394	
"	11	0,655	0,4621	0,6803	1,0939	1,3400	
"	14	0,740	0,5850	0,8254	1,2569		
"	15	0,765	0,6289	0,8756	1,3124	1,5658	
"	17	0,80	0,6989	0,9542	1,3979	1,6532	
"	19	0,84	0,7958	1,0607	1,5118	1,7690	
"	20	0,86	0,8538	1,1232	1,5781	1,8361	

Cont. tabla f

Cálculos para graficar $\log \frac{P\alpha+1}{1-\alpha}$ en función del tiempo para espodumeno de 99 % de pureza.

T(°C)	t(min)	α	log $P\alpha+1/1-\alpha$ para:			
			P=0	P=1	P=5	P=10
890	50	0,18	0,0860	0,1553	0,3636	0,5327
"	80	0,275	0,1395	0,2430	0,5145	0,7135
"	110	0,36	0,1917	0,3263	0,6405	0,8561
"	140	0,43	0,2440	0,3979	0,7419	0,9638
"	170	0,52	0,3187	0,4997	0,8751	1,1109
			P=15	P=20	P=30	
890	50	0,18	0,6543	0,7488	0,8920	
"	80	0,275	0,8494	0,9523	1,1058	
"	110	0,36	1,0000	1,1075	1,2655	
"	140	0,43	1,1163	1,2263	1,3870	
"	170	0,52	1,2632	1,3756	1,5388	
			P=0	P=1	P=5	P=10
920	2	0,045	0,0199	0,0374	0,1072	0,1789
"	5	0,11	0,0504	0,0934	0,2405	0,3710
"	7	0,155	0,0729	0,1335	0,3222	0,4785
"	10	0,215	0,1048	0,1875	0,4216	0,6031
"	15	0,32	0,1673	0,2878	0,5821	0,7903
"	20	0,41	0,2289	0,3766	0,7126	0,9365
"	30	0,53	0,3277	0,5118	0,8898	1,1271
"	40	0,64	0,4539	0,6580	1,0644	1,3128
950	2	0,23	0,1132	0,2014	0,4654	0,6314
"	3	0,325	0,1705	0,2922	0,5888	0,7985
"	5	0,485	0,2880	0,4594	0,8228	1,0554
"	6	0,55	0,3467	0,5365	0,9206	1,1596
"	7	0,61	0,4089	0,6149	1,0162	1,2600
"	8	0,66	0,4685	0,6884	1,1017	1, 600
"	9	0,705	0,5300	0,7612	1,1855	1,4358
"	10	0,745	0,5934	0,8351	1,2676	1,5202
"	12	0,805	0,6940	0,9661	1,4109	1,6666

TABLA g : Datos de log C para distintas temperaturas, necesarios para calcular la energía de activación correspondiente a bajas temperaturas (menores de 950 °C).

Pureza	T(°C)	T(°K)	$\frac{1}{T} \left(\frac{1}{°K} \right)$	P	log C
68,5	880	1153	$8,67 \cdot 10^{-4}$	0	-0,5210
"	"	"	"	1	-0,5752
"	"	"	"	5	-0,6216
"	"	"	"	10	-0,7305
"	"	"	"	15	-0,7994
"	920	1193	$8,38 \cdot 10^{-4}$	0	0,9469
"	"	"	"	1	0,8561
"	"	"	"	5	0,6284
"	"	"	"	10	0,4742
"	950	1223	$8,04 \cdot 10^{-4}$	0	2,0607
"	"	"	"	1	1,8048
"	"	"	"	5	1,3793
"	"	"	"	10	1,1737
99	890	1163	$8,59 \cdot 10^{-4}$	0	0,6284
"	"	"	"	1	0,48073
"	"	"	"	5	0,2307
"	"	"	"	10	-0,0269
"	"	"	"	15	-0,0367
"	"	"	"	20	-0,2281
"	"	"	"	30	-0,3339
"	920	1193	$8,38 \cdot 10^{-4}$	0	1,4070
"	"	"	"	1	1,3182
"	"	"	"	5	1,0394
"	"	"	"	10	0,8426
"	950	1223	$8,04 \cdot 10^{-4}$	0	2,1853
"	"	"	"	1	2,0607
"	"	"	"	5	1,5835
"	"	"	"	10	1,3201

TABLA h : Valores de fracción transformada en función de tiempo reducido $t/t_{0,9}$ y $t/t_{0,5}$ para las temperaturas de trabajo con espodumeno 68,5 y 99% de pureza.

Pureza	T(°C)	α	t(min)	$t/t_{0,9}$	$t/t_{0,5}$
99	1050	0,73	1	0,55	1,39
"	"	0,925	2	1,11	2,78
"	1020	0,39	1	0,28	1
"	"	0,72	2	0,57	2
"	"	0,86	3	0,85	3
"	"	0,92	4	1,140	4
"	"	0,965	5	1,42	5
"	980	0,28	1	0,16	0,55
"	"	0,51	2	0,32	1,10
"	"	0,66	3	0,48	1,65
"	"	0,76	4	0,64	2,20
"	"	0,83	5	0,80	
"	"	0,89	6	0,92	
"	"	0,935	7	1,12	0
"	950	0,23	2	0,13	0,40
"	"	0,325	3	0,19	0,60
"	"	0,485	5	0,33	1,00
"	"	0,58	6	0,39	1,20
"	"	0,61	7	0,46	1,40
"	"	0,66	8	0,53	1,60
"	"	0,705	9	0,59	1,80
"	"	0,745	10	0,66	2,00
"	"	0,805	12	0,79	2,40
"	920	0,045	2	(¹) 0,030	0,070
"	"	0,11	5	(¹) 0,075	0,175
"	"	0,215	10	(¹) 0,30	0,35
"	"	0,41	20	(¹) 0,45	0,70
"	"	0,53	30	(¹) 0,60	1,05
"	"	0,64	40	(¹) 0,75	1,40

Cont. tabla h

Pureza	T(°C)	α	t(min)	t/t _{0,9}	t/t _{0,5}
99	890	0,18	60	(¹) 0,19	0,342
"	"	0,275	90	(¹) 0,29	0,513
"	"	0,36	120	(¹) 0,39	0,684
"	"	0,43	150	(¹) 0,49	0,85
"	"	0,52	180	(¹) 0,59	1,02
68,5	1050	0,59	1	0,357	1,53
"	"	0,835	2	0,714	3,16
"	"	0,92	3	1,071	4,61
"	"	0,97	4	1,428	6,15
"	1020	0,25	1	0,178	0,52
"	"	0,62	3	0,534	1,66
"	"	0,86	5	0,890	2,60
"	"	0,915	6	1,068	3,15
"	"	0,96	7	1,246	3,68
"	980	0,34	2	0,217	0,62
"	"	0,575	4	0,434	1,24
"	"	0,66	5	0,543	1,55
"	"	0,73	6	0,651	1,86
"	"	0,79	7	0,760	2,17
"	"	0,85	8	0,868	2,48
"	"	0,93	10	1,086	3,10
"	970	0,135	1	0,079	0,26
"	"	0,42	3	0,237	0,78
"	"	0,50	4	0,316	0,04
"	"	0,65	6	0,474	1,56
"	"	0,77	8	0,632	2,08
"	"	0,83	10	0,790	2,60
"	"	0,91	14	1,106	3,64
"	"	0,94	16	1,264	4,16
"	950	0,24	3	0,13	0,39
"	"	0,375	5	0,215	0,65
"	"	0,475	7	0,301	0,91
"	"	0,53	8	0,344	1,04

Cont. tabla h

<u>Pureza</u>	<u>T(°C)</u>	<u>α</u>	<u>t(min)</u>	<u>t/t_{0,9}</u>	<u>t/t_{0,5}</u>
68,5	950	0,655	11	0,473	1,43
"	"	0,74	14	0,602	1,82
"	"	0,80	17	0,731	2,21
"	"	0,86	20	0,86	2,60
"	920	0,045	5	No se	0,065 (')
"	"	0,085	10	calcu-	0,13 (')
"	"	0,16	20	ló por	0,26 (')
"	"	0,225	30	ser muy	0,39 (')
"	"	0,27	40	grande	0,52 (')
"	"	0,33	50	el error	0,65 (')
"	"	0,40	60	que se	0,78 (')
"	880	0,015	360	comete	0,22 (')
"	"	0,035	420	al extra	0,26 (')
"	"	0,075	600	polar	0,37 (')
"	"	0,115	700	t _{0,9} .	0,43 (')
"	"	0,15	800		0,49 (')
"	"	0,17	840		0,52 (')

(') : Datos extrapolados.

NOMENCLATURA

- a Parámetro de red (\AA).
- A Area de pico (cm^2).
- $A_{p(g)}$ Constante adimensional utilizada en la ecuación general de nucleación de probabilidad uniforme⁶⁸).
- b Parámetro de red (\AA).
- $B_{p(0)}$ Constante adimensional utilizada en la ecuación de nucleación de orden uno debida a la activación de núcleos potenciales⁶⁸).
- \bar{a} Parámetro de red (\AA).
- C Constante adimensional utilizada en la ecuación $N = C + S\alpha$ ⁷⁸).
- C_p Capacidad calorífica ($\text{cal/mol}\cdot^\circ\text{C}$).
- C_t Conductividad térmica ($\text{cal}/^\circ\text{C seg cm}$).
- D Densidad (g/cm^3).
- d Distancia interatómica (\AA).
- E Lectura de emisión en espectrofotometría de llama.
- E_{act} Energía de activación (kcal/mol).
- $F_{p(0)}^{(c)}$ Parámetro que indica la dependencia con el tiempo en la ecuación general de nucleación por activación de sitios potenciales⁶⁸ (min).
- $F(\alpha)$ Función dada por $-\ln(1-\alpha) = K \cdot t = F(\alpha)$.
- g_t Constante geométrica que considera la distribución del gradiente de temperatura dentro de la muestra en A. T. D. (cm).
- H Entalpía en cal/g o kcal/mol .
- h Índice de Miller (adimensional).
- I Símbolo que representa una de las formas cristalinas de una sustancia polimórfica.

- J Idem I.
- K Constante específica de velocidad global de transformación (min^{-1}).
- k Índice de Miller (adimensional).
- k_B Constante de Boltzmann ($\text{cal}/^\circ\text{K}$).
- k_{g1} Constante específica de velocidad de formación de núcleos (min^{-1}).
- k_i Velocidad de avance de la interfase o crecimiento de una dimensión de un núcleo.
- L Símbolo que representa metal.
- l Índice de Miller (adimensional).
- M Constante adimensional : $= \frac{S - C}{2,3}^{78}$.
- m Masa de sustancia (g).
- M_I Símbolo que representa catión ubicado entre cadenas de piroxenos de fórmula general $M_I M_{II} (\text{SiO}_3)_2$.
- M_{II} Idem M_I .
- N Velocidad de nucleación ⁷⁸⁾ ec. (9), en $(\text{min mm}^3)^{-1}$.
- n Número de núcleos por unidad de volumen.
- O Símbolo que representa oxígeno.
- P Constante adimensional ⁷⁸⁾ igual a $\frac{S}{C}$.
- p Parámetro que indica modo de crecimiento de un núcleo (1, 2 o 3 según sea mono- di o tridimensional).
- q Parámetro que indica modo de nucleación (-1 , 0 , +1 según sea rápida, a velocidad constante o siguiendo una ley exponencial).
- R Constante de los gases ($\text{cal}/^\circ\text{K mol}$).
- S Constante adimensional utilizada en la ecuación ⁷⁸⁾ $N = C + S\alpha$.

- t Tiempo (min, seg).
 T Temperatura ($^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{K}$).
 u Parámetro cinético adimensional que depende del tipo de reacción, geometría de núcleos, etc.
 v Volumen (mm^3).
 V_e Volumen específico (\AA^3)
 X Símbolo utilizado en el cálculo de parámetros de red para sistema monoclinico.
 Y Idem X .
 Z Factor de frecuencia (ecuación de Arrhenius).
 α Fracción transformada.
 β Ángulo formado entre plano ab y eje c del sistema monoclinico.
 θ Ángulo de Bragg (grados).
 λ Longitud de onda ($m\mu$).
 ν Frecuencia de estiramiento ($1/\text{cm}$).
 ν_0 Número de núcleos potenciales por unidad de volumen.
 $\pi_{p/o}(\tau)$ Función definida por la relación $\frac{F_{p-1(0)}}{F_{p(0)}(\tau)}$ ⁶⁸⁾
 τ Tiempo adimensional = $k_{g1} \cdot t$
 φ_f Factor de forma.
 ΔH Variación de entalpía (cal/g o kcal/mol).

REFERENCIAS

1. B. of Mines, Bull. Nº 650 . Ed. 1970.
2. Angeleli V., Rinaldi C. A. Inf. Nº 91 Com. Nac. de Energía Atómica (1963).
3. Herrera A. Rev. Asoc. Geol. Arg. 19 (1), 35-56 (1964).
4. Wyckoff R. "Crystal Structures", Interscience Publishers Inc. N. Y. (1953).
5. Wells A. F. "Structural Inorganic Chemistry" 3º Ed. Oxford University Press, London (1962).
6. Hückel W. "Química Estructural Inorgánica" MCMLIII.
7. Schneer C. "The Am. Mineral" 37 (3,4) 223 (1953).
8. Porter & Spiller "The Barker Index of Crystals" Vol II tomo II.
9. Peacor D. "The Am. Mineral" 52 (31,41)(1967).
10. Morimoto N., Appleman D. E. & Evans H. Zeit. Kristallog. 114.(120,147)(1960).
11. Clark S. P., Schairer J. F. & de Neufville J., Carnegie Inst. Wash. Year Book 61 , 59-68 (1962).
12. Gabriel A., Slavin M. & Carl H. F. Econ. Geol. Vol 37 p 116 (1942).
13. Smith J. V. & Bailey S. W. "Second Review of Al-O and Si-O tetrahedral distances" Acta Crystallog., 16 (801-811)(1963).
14. Chi Tang Li & Peacor R. Zeitschrift.für Kristallog. 126 (1,3)(1968).
15. Roy R. & Osborn E., J. Am. Ceram. Soc. Vol 33 p 152 (1950).
16. Barrer R. & White E. A., J. Chem. Soc. London, p 1267 (1951).

17. Šćavničar S. & Sabatier G., Bull. Soc. Franc. Min. Crist. Vol 8, p 308 (1957).
18. Isaacs T. & Roy R., Geochim. et Cosmochim. Acta Vol 15 p 213,(1958).
19. Tippin R. B. & Browning J., Part I: R. I. B. of Mines Nº 6969 (1967) ; Part II: R. I. B. of mines Nº 7134 (1968).
20. Browning J. & Gayle B., R. I. B. of Mines Nº 5657 (1960).
21. Roy R., Roy D. M. & Osborn E. F., J. Am. Chem. Soc. 71 (20,86)(1949).
22. Skinner B. J. & Evans H. T., Am. Jour. Science Bradley, Vol 238 A (312,324)(1960).
23. Warren B. E. & Bischof J., Zeit. Krist. 80 p 394 (1931).
24. Deer W. A., Howie R. & Zussman J., "Rock forming minerals" Vol 2, Chain silicates. Longmans, 4ª Ed. 1965.
25. Bunn C. W., "Chemical Crystallography" 2ª Ed. Oxford at the Clarendon Press 1961.
26. White G. D. & Mc Vay T. N., O. R. N. L. Nº 2450, U. S. Atomic Energy Commission 1958.
27. Werner P. E., Ark. Kemi. 31 , 513 (1969).
28. Halford R. S., J. Chem. Physics 14 , 8 (1946).
29. Müller A., Z. Naturforschung 21-a , 433 (1966).
30. Baran E. J., Tesis Doctoral, Fac. de Química y Farmacia U. N. L. P.,(1967).
31. Baran E. J. y Aymonino P. J., Anales Asoc. Química Argentina, 56 , 11 (1968).
32. Baran E. J., Aymonino P. J. y Müller A., Z. Naturforsch. 24-b , 271 (1969).
33. Müller A., Stockburger M. y Baran E. J., Anales Asoc. Quím. Arg. 57 , 65 (1969).

34. White W. & Roy R., *Am Mineral.* 49 , 1670-1687 (1964).
35. Siebert H. "Anwendungen der Schwingungspektroskopie in der Anorganischen Chemie" Springer 1968.
36. Tarte, P., Thèse D'Agrégation De l'Enseignement Supérieur. Université de Liège. Belgique 1965.
37. Tarte P., *Spectrochim. Acta* 23-A , 2127 (1967).
38. Blinov V. A. & Roy R., *Izv. Akad. Nank. S. S. S. R. Weorgan. Mat.* 5 , 811 (1969).
39. Prendhomme J., Thèse Faculté de Sciences, Université de Liège. Belgique (1970).
40. Merodio J. C. y Miniussi C. L. *Anal. Asoc. Quím. Arg.* 52 , (1,2)(1964).
41. Merodio J. C. *Anales Asoc. Quím. Arg.* 59 (323,333) - (1971).
42. Sakata, Yoshio "Japan J. Geol. and Geography" *Trans.* 28 , (161-168)(1957).
43. Clarck S. & Schairer J., *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 61 , 59-68 (1967).
44. Pankratz L. B. & Weller W. W., *R. I. B. of Mines* N° 7001 (1967).
45. Cohen Arazi, S. Tesis Doctoral. Fac. de Química y Farmacia U. N. L. P. (1966).
46. Lewis G. N. & Randall M. "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances" Mc Graw Hill Book Co. N. Y. (1923).
47. Glasstone S. "Termodinámica para químicos" Ed. Aguilar (1955).
48. Hodgman "Handbook of Chemistry and Physics" Ed 1931.
49. Bichowsky and Rossini, "Thermochemistry of Chemical Substances" Ed. 1936.
50. U. S. Department of Commerce "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Circular of the National Bureau of Standards 500.

51. Bull. 584, B. of Mines. By K. K. Kelley, 1960.
52. Perry, J. H. Chemical Engineers Handbook , 1963.
53. Blass D. "Crystallography and Crystal Chemistry", Holt Rinehart & Winston Inc. 1971.
54. Mc Crone W. "Physics and Chemistry of the Organic Solid State" Vol , cap. 8 "Polimorphism". Mc Crone Associates Inc. Chicago, Illinois - 1965.
55. Kingery W. D. "Property Measurements at High Temperatures" J. Wiley and Sons Inc. N. Y. 1959.
56. Kohnogorov A. N., Izvest. Akad. Nank. S. S. S. R. O T Matem. Nank. (3,55)(1937).
57. Eroféev B. V. "Reactivity of Solids" , Boer (J. H. de) Ed., Elsevier, Amsterdam 273,282 (1961).
58. Johnson W. A. & Mehl R. F., Trans. Amer. Inst. Ming. Metall. Eng. 135 , (416-458)(1939).
59. Jacobs P. W. & Thompkins F. "Classifications and Theory of Solid Reactions" Solid State Chemistry (Ed. W. E. Garner), Butterworths, London Scientific Publications 184,211 ,(1953).
60. Fine M. E., "Phase Transformations in Condensed Systems" Mc Millan Co. 47 , 78 (1964).
61. Christian J. W. "The Theory of Transformations in metals and alloys". Pergamon 471-495 ,(1965).
62. Christian J. W. "Phase Transformations in Physical Metallurgy" Ed. R. W. Cahn, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1968.
63. Hardy & Heal "Simposium on the Mechanism of Phase Transformations in Metals". Inst. Metals 1955 p.1 . Prog. Metal. Physics 5 - 143 (1954).
64. Graen L. J. Thesis Technische Hogeschool Delft - 1956.
65. Avrami M. J. Chem. Phys. 7 , 1103-1112 (1939).

66. Avrami M., J. Chem. Phys. 8 , 212,224 (1940)
67. Avrami M., J. Chem. Phys. 9 , 117,184 (1941)
68. Delmon B., "Introduction a la cinétique hétérogène" Editions Techniq. 1969. Publications de l'institute français du pétrole "Science et Technique du Pétrole N° 15".
69. Volmer M. & Weber A., Z. Phys. Chem. (119,277)(1925).
70. Döring W. & Becher R., Ann. Phys. 24 , 719 (1935).
71. Burke J. "The kinetics of Phase Transformations in metals" Pergamon Press 1965.
72. Sharp J. H., Brindley G. W. & Nakahari Achar, B. N., J. Am. Ceram. Soc. 49 , 7 , 379-382 (1966).
73. Zeldovich J., Acta Physicochim. 18 , 1 (1943).
74. Turnbull D., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 175 , 774 (1948).
75. Turnbull D. & Fischer L., J. Chem. Phys. 17 , 71 (1949)
76. Kantrowitz, J. Chem. Physics 19 , 1097 (1951).
77. Probstein, J. Chem. Physics 19 , 619 (1951).
78. Burgers W. G. & Groen L. J., Diss. of the Faraday Soc. 23 , 183-195 (1957).
79. Bayliss N. S. & Koch D. F., Australian J. Appl. Sci., 6 , 306-311 (1955).
80. Hume J. & Colvin J. Philos. Mag. and J. of Sci., 8 , 589-596 (1923).
81. Briske C. & Hartshome N. H., Diss. of the Faraday Soc. 23 , 196-201 (1957).
82. Hartshome N. H. & Theckray M., J. Chem. Soc., 2122-2131 (1957).
83. Kennedy S. W. & Schultz P. K., Trans. Faraday Soc., 59 part I, 156-164 (1963).

84. Hartshome N. H., Walters G. S. & Montague Williams, W. O., J. Chem. Soc. 1860-1873 (1935).
85. Kitaigorodskii A. J., Mnyukh Yu. V., & Asadov, Yu. G., Dokt. Akad. Nank. S. S. S. R. 148 , 1065-1068 (1963).
86. Mnyukh Yu. V., Kitaigorodskii A. J. & Asadov Yu. G., Zh. Eksper. Teor. Fiz. 48 , 19-28 (1965).
87. Kitaigorodskii A. J., Mnyukh Yu. V. & Asadov Yu. G., J. Phys. Chem. Solids, 26 , 463-472 (1965).
88. Mehl R. F. & Hagel W. C. "Progress in Metal Physics" (Chalmers B. y King R. Ed.) Pergamon, London 6 , 74-134 (1956).

INDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION.

1.1	Análisis preliminar.	2
1.2	Datos estadísticos	3
1.3	Minerales de litio	3
1.4	Porcentajes en Li_2O de comercialización, en los minerales de litio.	5
1.5	Yacimientos argentinos de minerales de litio.	5
1.6	Planteo de los objetivos del presente trabajo.	6

CAPITULO II

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LAS FORMAS I Y II DEL ESPODUMENO.

2.1	Estructura cristalina de la forma I del espodumeno	10
2.2	Estructura cristalina del espodumeno II. . .	14
2.3	Obtención de espodumeno puro. Introducción	15
2.3.1	Procedimiento empleado y resul- tados obtenidos.	8
2.4	Determinación de los parámetros de red de las dos formas polimórficas del es- podumeno. Introducción	19
2.4.1	Método y equipo utilizados	19
2.4.2	Cálculos realizados y datos ob- tenidos para la determinación de los parámetros de red correspon- dientes al espodumeno I.	20

2.4.3	Comparación de muestras de es- podumeno provenientes de dife- rentes lugares de la República Argentina.	21
2.4.4	Cálculos realizados y datos ob- tenidos para la determinación de los parámetros de red del es- podumeno II.	23

CAPITULO III

ESTUDIO DE LOS CAMBIOS ESTRUCTURALES QUE EXPERIMENTA
EL MINERAL DURANTE SU CALENTAMIENTO.

MÉTODOS DE ANÁLISIS.

3.1	Análisis de difracción por rayos X	28
3.1.1	Cualitativo.	28
3.1.2	Cuantitativo	28
3.2	Análisis térmico diferencial	29
3.2.1	Cualitativo.	29
3.2.2	Cuantitativo	29
3.3	Análisis de espectroscopía de I.R.	29
3.3.1	Espectros de I.R. de espodumeno I y II	29
3.3.2	Algunos problemas inherentes al estudio espectroscópico vibra- cional de compuestos sólidos	31
3.3.3	Espectros de I.R. y polimorfis- mo	34
3.3.4	Discusión de los espectros del espodumeno I y II.	35
3.3.5	Conclusiones	39
3.4	Análisis químico	39

CAPITULO IV

DETERMINACION DEL CALOR DE REACCION CORRESPONDIENTE A LA TRANSFORMACION I — II DEL ESPODUMENO.

4.1	Introducción	43
4.2	Equipo y material utilizado.	45
4.3	Preparación de las muestras de espodu <u>me</u> no para la obtención de las curvas de ca <u>l</u> ibración.	45
4.4	Método utilizado	46
4.5	Conclusiones	53

CAPITULO V

ESTUDIO CINETICO DE LA TRANSFORMACION I — II DEL ESPODUMENO.

5.1	Introducción al estudio cinético. Carac <u>terísticas</u> estructurales de las trans- formaciones polimórficas	56
5.1.1	Transformaciones desplazativas	56
5.1.2	Transformaciones reconstructi- vas.	57
5.2	Parte experimental	57
5.3	Datos obtenidos.	58
5.4	Discusión de resultados	
5.4.1	Introducción	58
5.4.2	Análisis cinético del proceso de transformación según la teo <u>ría</u> de Avrami.	65
5.4.3	Análisis cinético del proceso según actuales teorías	88
5.4.4	Aplicación de los resultados experimentales	90

CAPITULO VI

CONCLUSIONES GENERALES105

APENDICES

APENDICE I Obtención de espodumeno II sintético109

APENDICE II Purificación de espodumeno110

APENDICE III Cálculo utilizado para determinar los parámetros de red del espodumeno I112

APENDICE IV Métodos de análisis

- a. Análisis de difracción por rayos X cualitativo.116
- b. Análisis de difracción por rayos X cuantitativo118
- c. Análisis térmico diferencial126
- d. Análisis de espectroscopía de I.R.128
- e. Análisis químico de muestras de mineral original por espectrofotometría de emisión por llama.129
- f. Análisis químico para determinar litio a partir de la forma II del espodumeno.133

APENDICE V Cálculo de la pureza de las diferentes muestras de espodumeno utilizadas en el análisis térmico diferencial134

APENDICE VI Cálculo de los calores de reacción para su aplicación en A. T. D.

- a. CaCO_3135

	b. CdCO_3136
	c. Na_2WO_4137
	d. K_2SO_4137
APENDICE VII	Tabla X138
	Tabla XI138
	Tabla XII139
	Tabla XIII139
APENDICE VIII	Evaluación de espodumeno en muestras de mineral mediante el método de A. T. D.141
APENDICE IX	<u>Tabla a.</u> Datos de análisis químico que conducen a valores de % de transformación vs. tiempo de calentamiento.144
	<u>Tabla b.</u> Cálculo de $\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha})$ en función de $\ln t$149
	<u>Tabla c.</u> Cálculo de $\ln(1-\alpha)$ en función del tiempo de calentamiento, y valores de K (constante específica de velocidad de transformación153
	<u>Tabla d.</u> Datos de K, para diferentes temperaturas, utilizadas para el cálculo de la energía de activación156
	<u>Tabla e.</u> Obtención de la ecuación $\log(\frac{P\alpha+1}{1-\alpha}) = M v t$157
	<u>Tabla f.</u> Datos calculados para graficar $\log \frac{P\alpha+1}{1-\alpha}$ en función del tiempo159
	<u>Tabla g.</u> Datos de $\log C$ para distintas temperaturas necesarios para calcular la energía de activación correspondiente a bajas temperaturas161

Tabla h. Valores de α en función de tiempo reducido $t/t_{0,9}$ y $t/t_{0,5}$ 162

NOMENCLATURA165

REFERENCIAS168

INDICE174

