

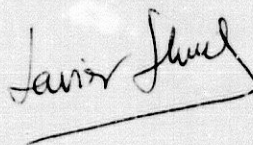
UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

**Síntesis Hidrotermal de Caolinita.
Estudio cinético.**

Memoria presentada para optar al Grado de
Doctor en Ciencias.

Granada, Mayo de 1991



Francisco Javier Huertas Puerta
Ldo. en Ciencias Químicas

Los Directores

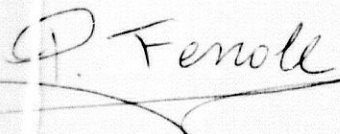


Fdo. Dr. José Linares González
Prof. Investigación C.S.I.C.



Fdo. Dr. Francisco Huertas García
Inv. Científico C.S.I.C.

VºBº del Tutor



Fdo. Dr. Purificación Fenoll Hach-Alí
Catedrática Univ. Granada



ACTA DE GRADO DE DOCTOR

DOCTORANDO D. FRANCISCO JAVIER HUERTAS PUERTA
LICENCIADO EN CIENCIAS QUIMICAS por la Universidad de GRANADA
PROGRAMA DE DOCTORADO MINERALOGIA-CRISTALOGRAFIA-PETROLOGIA-GEOQUIMICA

DEPARTAMENTO RESPONSABLE MINERALOGIA Y PETROLOGIA
TITULO DE LA TESIS "SINTESIS HIDROTHERMAL DE CAOLINITA. ESTUDIO CINETICO"

DIRECTOR/ES DR. D. JOSE LINARES GONZALEZ
DR. D. FRANCISCO HUERTAS GARCIA
TUTOR DRA. D^a PURIFICACION FENOLL HACH-ALI

TRIBUNAL

PRESIDENTE Prof. Dr. D. Manuel Rodríguez Gallego
VOCALES Prof. Dr. D. Emilio Galán Huertos
Prof. Dr. D. Francisco López Aguayo
Prof. Dr. D. Gonzalo Dios Cancela
SECRETARIO Prof. Dr. D. Miguel Ortega Huertas

Reunido el día de la fecha el Tribunal nombrado para el Grado de Doctor de D. FRANCISCO JAVIER HUERTAS PUERTA éste procede al acto de mantenimiento y defensa de la Tesis Doctoral.

Terminado dicho acto y contestadas las objeciones formuladas por el Tribunal, éste le calificó APTO CUM LAUDE

Granada 5 de Julio de 1991
El Secretario del Tribunal,

EL PRESIDENTE.

Fdo.: Manuel Rodríguez Gallego

El Secretario del Tribunal,

Fdo.: Miguel Ortega Huertas

EL VOCAL.

Fdo.: E. Galán Huertos

EL VOCAL.

Fdo.: Fco. López Aguayo

EL VOCAL.

Fdo.: G. Dios Cancela

Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mi más sincero agradecimiento mis maestros y directores de esta Memoria. Su constante ayuda y aliento han permitido superar las dificultades encontradas a lo largo de este trabajo. El Dr. Huertas me dio las primeras motivaciones que despertaron mi interés por el estudio de la Naturaleza. Más tarde, junto con el Dr. Linares dirigieron mis pasos hacia la búsqueda de la Verdad, escondida dentro de todas las cosas. A ellos debo gran parte de mis conocimientos y espíritu de trabajo.

A la Profa. Fenoll, tutora de este trabajo, que siempre me animó a avanzar en el conocimiento de las cosas.

Al Prof. Rodríguez Gallego, por su docencia en el campo de la Cristalografía y la Mineralogía.

Al Dr. Dios, con cuya ayuda fue posible abordar el estudio cinético de los resultados y realizar una adecuada interpretación de los mismos.

Al Dr. Fiore (C.N.R., Italia), amigo y compañero de una parte importante del trabajo realizado. Las discusiones entre ambos han sido esclarecedoras para algunas etapas de la elaboración de la Memoria.

Al Dr. Barahona por su colaboración en el tratamiento edafológico y numérico, con una mente siempre abierta y libre de los prejuicios que producen la convivencia excesiva con los resultados.

Al Sr. Bellver, amigo y compañero, quien me inició en la informática y ha participado en la elaboración de algunos de los programas empleados.

Al Sr. Rodríguez Robledo por la realización de los diagramas de difracción de rayos-X y trabajo fotográfico. A la Srta. Civantos, por su desinteresada ayuda en todos los trabajos ejecutados en el laboratorio. A la Srta. Martín-Vivaldi, por la tediosa labor de mecanografía y edición.

A todas las personas de la U.E.I. de Físico-Química y Geoquímica Mineral, que pusieron a mi disposición sus medios técnicos y humanos, y a la Estación Experimental del Zaidín (C.S.I.C.), en la cual se ha realizado la mayor parte de esta Memoria.

A la Universidad de Bari (Italia) y a los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, donde se realizaron las determinaciones de FRX y análisis térmico y los estudios con microscopio electrónico.

Y a todas aquellas personas que, ajenas a esta tarea, hicieron de este periodo de mi vida una etapa grata e indirectamente facilitaron los estudios realizados, especialmente a toda mi familia y amigos. Y muy especialmente a Aquel a quien todo debo, al cual ofrezco todo mi trabajo.

La presente Tesis Doctoral se ha realizado gracias a una Beca de formación de personal investigador del Ministerio de Educación y Ciencia, de la convocatoria de 1988, y al proyecto PB 88-0093 financiado por la CICYT.

Algunas abreviaturas usadas

- $\Lambda_{(hkl)}$: Área de la reflexión (hkl) medida por DRX.
- IH: Índice de Hinckley.
- T: Temperatura.
- t: Tiempo.
- b: Parámetro experimental del modelo cinético hiperbólico.
- k: Constante de velocidad.
- v: Velocidad de reacción.
- n: Orden de reacción.
- A: Factor de frecuencia.
- E_{act} : Energía de activación.
- R: Constante universal de los gases (empleada sólo en ecuaciones).
- α : Fracción de material reaccionado (Ec. 4.6.).
- B: Frecuencia de nucleación y velocidad de crecimiento cristalino (Ec. 4.6.).
- m: Constante relacionada con la geometría del sistema (Ec. 4.6.).
- $t_{1/2}$: Tiempo de semirreacción.
- I: Intermedio de reacción (precursor de la caolinita).
- K_T : Constante de equilibrio a la temperatura T.
- ΔG : Incremento de energía libre de reacción.
- ΔH : Incremento de entalpía de reacción.
- ΔS : Incremento de entropía de reacción.
- X^\ddagger : Complejo activado.
- K^\ddagger : Constante de equilibrio del complejo activado.
- k: Constante de Boltzman.
- h: Constante de Planck
- \hbar : h/k .
- $\Delta^\ddagger U$: Incremento de energía interna de activación.
- $\Delta^\ddagger H$: Incremento de entalpía de activación.
- $\Delta^\ddagger S$: Incremento de entropía de activación.
- P: Presión.
- $\Delta^\ddagger V$: Incremento de volumen de activación.
- SC: Suelo caolinitizable.

Indice

PROLOGO	1
1.- INTRODUCCION	5
1.1. Características generales de la caolinita.	5
1.2. Síntesis de caolinita.	11
Precipitación a temperatura ambiente	11
Condiciones hidrotermales	14
Estudios cinéticos	17
1.3. Objetivos.	18
2.- METODOS	19
2.1. Preparación de los geles sílico-alumínicos.	20
2.2. Tratamiento hidrotermal de los geles.	22
2.3. Difracción de rayos X.	23
2.4. Análisis térmico (ATD-TG).	23
2.5. Espectroscopía infrarroja.	24
2.6. Microscopía electrónica y microanálisis.	24
2.7. Agua estructural y área superficial específica.	25
2.8. Análisis químico de los geles.	27
2.9. Coordinación del aluminio.	27
2.10. Ensayos iniciales de síntesis.	29
3.- RESULTADOS	32
3.1. Geles de partida.	33
Descripción de los geles de partida.	34
3.2. Difracción de rayos X.	41
Influencia de la temperatura.	41
Influencia de la composición	42
Cristalinidad.	43

Otras fases minerales.	44
3.3. Análisis térmico.	60
Curvas de ATD-TG.	62
Pico endotérmico a 550°C	67
Influencia de la composición	67
Pérdida de peso de los OH.	67
Temperatura del pico endotérmico a 550°C	68
Asimetría del pico endotérmico a 550°C.	68
Otras fases minerales.	69
3.4. Espectroscopía infrarroja.	83
El espectro de las caolinita	83
Región de 4000 a 3000 cm ⁻¹	86
Región de 1300 a 600 cm ⁻¹	87
3.5. Microscopía electrónica de barrido, transmisión y microanálisis.	97
Serie gel MK7, R=0.316	98
Serie gel MK8, R=0.353.	99
Serie gel MK9, R=0.402.	100
Serie gel MK10, R=0.462.	100
Partículas circulares.	114
Cristales de caolinita	114
3.6. Otras determinaciones.	120
Coordinación del aluminio.	120
Agua estructural	121
Area superficial.	122
pH de la solución de equilibrio.	122
3.7. Estimación de la caolinita sintetizada.	136
4.- DISCUSION	146
4.1. Modelo cinético hiperbólico.	147
4.2. Reacciones en estado sólido.	157
4.3. Modelo cinético en dos etapas.	163
4.4. Mecanismo de formación de la caolinita.	186
4.5. Formación de caolinita en suelos.	189

5.- CONCLUSIONES 196

6.- BIBLIOGRAFIA 200

PROLOGO

Todos los procesos químicos que se producen en la corteza terrestre se rigen por las leyes de la cinética y de la termodinámica. Estas dos grandes áreas de la ciencia suministran leyes universales cuya aplicación permite comprender muchos aspectos de las reacciones químicas, reconstruir los mecanismos que provocaron una cierta situación y predecir como evolucionará un sistema bajo unas determinadas condiciones. Cinética y termodinámica son dos modos de abordar un mismo problema. No aportan la misma información, sino que sus conclusiones son complementarias.

A la cinética química le interesan las reacciones químicas mientras estas se están produciendo; es decir, estudia la evolución de reactivos y productos en el tiempo y los mecanismos por los que esta evolución transcurre. Una reacción de estequiometría muy simple, tal como la transformación de *A* en *B*, puede ser íntimamente muy compleja. La situación idílica bajo la cual los átomos y moléculas colisionan para reaccionar, tal y como se expresa en la ecuación de la reacción, puede verse complicada por la presencia de más caminos de reacción (reacciones paralelas) para formar los mismos o diferentes productos; puede transcurrir a través de varios pasos (reacciones consecutivas), con períodos de inducción; se pueden producir reacciones en cadena a través de diversas etapas elementales; en otras situaciones, la acción catalítica o inhibidora de ciertas sustancias puede alterar considerablemente la reacción. Para realizar el análisis cinético de los datos hay que tener presentes estas y otros posibles modos de reacción.

A nivel macroscópico, una reacción química es el resultado de un comportamiento a escala molecular. Aquí si se puede considerar que cada reacción es un proceso elemental. Este es el verdadero mecanismo de la reacción. Sin embargo, en bastantes ocasiones no es posible el estudio a nivel molecular, por lo que hay que remitirse a los datos globales. El acercamiento

al sistema se ha de realizar a través de modelos matemáticos, con frecuencia complicados, que hagan accesible el comportamiento íntimo del sistema y permitan hipotizar un mecanismo de reacción.

En cada etapa elemental es imprescindible calcular la constante de velocidad, el orden de reacción y la energía de activación. Esta última representa la barrera de energía que deben superar las moléculas de reactivos para formar los productos. Depende del tipo de reacción, del medio en que tiene lugar, de reactivos y productos, entre otros factores. Una vez conocidos estos parámetros se puede formular un mecanismo de reacción, que vendrá expresado por un conjunto de ecuaciones que describen la evolución del sistema en el tiempo.

La termodinámica por su parte atiende a la energética del sistema, entendido como algo más que el proceso exclusivamente. No considera el proceso durante, sino una vez alcanzado el equilibrio o un estado estacionario (o pseudoestacionario). A partir del cálculo de funciones termodinámicas se aporta información sobre los cambios de energía que tienen lugar en un sistema químico como consecuencia de una reacción química. Se puede conocer bajo que condiciones se producirá una determinada reacción o que caminos de reacción seguirán los reactivos bajo ciertas condiciones. Dice cuando una reacción es espontánea o no y que reacción es la más favorable dentro de un conjunto de varias posibilidades. Sin embargo no dice nada de la velocidad de la reacción.

Conociendo los parámetros termodinámicos de una reacción es posible modificar las condiciones y los reactivos para dirigir una reacción hacia la formación de los productos deseados. También se podrán reconstruir condiciones precedentes que han dado lugar a una situación actual o predecir la evolución de un sistema. No obstante, el tratamiento de los datos termodinámicos no es sencillo, ya que son muchos los datos de muchos compuestos químicos, naturales o artificiales, que no se han calculado y por

tanto se desconocen. Así, aunque las ecuaciones no sean excesivamente complejas, es frecuente chocar con la ausencia de datos imprescindibles. En tales situaciones se calculan o se estiman por otras vías siempre que sea posible, pero en otras es imposible y requiere un cálculo experimental que no se ha realizado. Tales determinaciones experimentales son delicadas y laboriosas, y no siempre factibles.

La aplicación en sí complicada de estas dos herramientas de cálculo a los procesos en la corteza terrestre agrava la situación, ya que las reacciones se complican al existir numerosas sustancias reaccionantes en el medio de reacción. Además, la irreversibilidad de algunas reacciones obliga a abordarlas con planteamientos ligeramente diferentes (termodinámica de los procesos irreversibles). En otros casos no es posible acceder al sistema en las condiciones en las que transcurre el proceso (por ejemplo, la diagénesis), teniendo que conformarse con el estudio en las condiciones superficiales cuando el material aflora. Pero al situarse bajo condiciones superficiales comenzará la transformación de las fases metaestables. Afortunadamente son muchos los procesos que transcurren suficientemente despacio para que este no sea el principal escollo. En definitiva hay que tener en cuenta que la Tierra es un complejísimo sistema que no está en equilibrio, aunque parcialmente se puedan considerar estados pseudoestacionarios.

La experimentación en el laboratorio es un acercamiento al problema y a su vez es una simplificación del mismo. Salvo casos muy particulares, no es posible simular exactamente un determinado proceso, ya que son muchos los factores y especies químicas a tener en cuenta. Además, en la medida de lo posible, se evitan las reacciones colaterales, simplificando así la situación. En lo que respecta al factor tiempo, baste decir que la vida de un hombre es 10 ó 1000 veces menor que el tiempo de formación de un suelo. La lentitud de numerosos procesos obliga a diseñar las experiencias bajo condiciones en las que transcurran más rápido, para luego extrapolar los resultados a las

condiciones deseadas. Pero esto introduce errores propios de una extrapolación y la incertidumbre relativa a la conservación del mecanismo fuera del rango experimentado. A pesar de todo no hay otra solución mejor.

Conviene también tener presente qué son el control cinético y el control termodinámico de una reacción. Una determinada reacción que no es espontánea necesita un aporte de energía para que tenga lugar. Pero cuando se le suministra esta energía al sistema, la reacción tiene lugar a una velocidad, que será más o menos grande. En este caso existe un control termodinámico de la reacción.

Supóngase ahora que la reacción es espontánea, pero que al poner en contacto los reactivos no ocurre nada. Tal situación se debe a que la cinética ejerce el control de la reacción. En este caso, la energía de activación de la reacción es tan alta que son muy pocas las moléculas que reaccionan, resultando una velocidad tan pequeña que parece no producirse la reacción. Sin embargo la reacción es espontánea, bastando un aporte inicial de energía para que la reacción prosiga por sí misma.

La raíz de los planteamientos cinéticos y termodinámicos es la misma. Reside en la energía de átomos y moléculas y en las distribución de estas en los diferentes niveles energéticos del sistema. No se puede olvidar que cinética y termodinámica son sólo distintas caras de una misma situación. Los resultados a que ellas llegan se pueden alcanzar empleando las funciones de partición de la termodinámica estadística. Las funciones de partición son ecuaciones que expresan la energía del sistema en función de parámetros moleculares (masas moleculares, distancia de enlace, frecuencia de vibración de enlace, temperatura). A partir de consideraciones microscópicas se puede justificar el comportamiento macroscópico del sistema, unificando los fundamentos de los estudios relativos a las reacciones químicas. En definitiva, es la energía del sistema la que dirige su comportamiento. El resto son modos parciales y complementarios de aproximación al mismo.

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION.

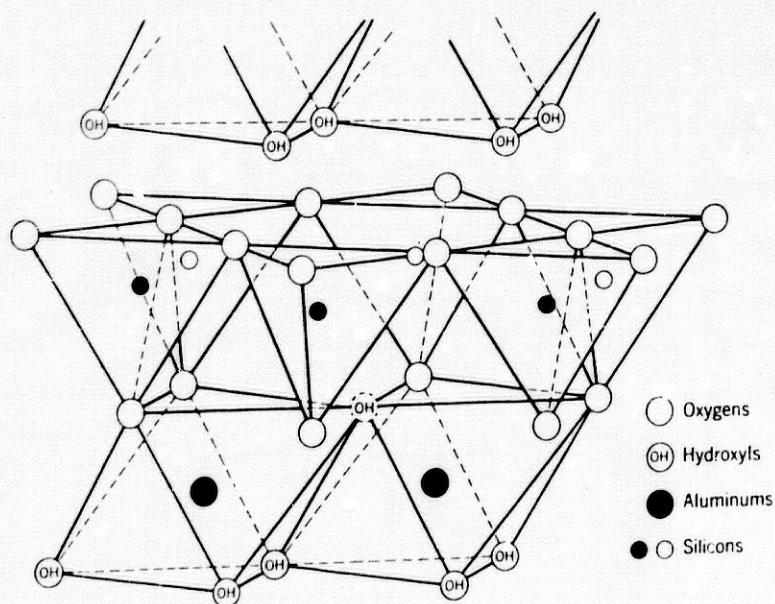
1.1. Características generales de la caolinita.

La caolinita es uno de los minerales de la arcilla más ampliamente distribuidos en suelos, especialmente en regiones cálidas, y en los sedimentos oceánicos del cinturón ecuatorial. Se forma como producto de alteración ácida de rocas graníticas y arcillas pelíticas, pudiendo también originarse a partir de rocas básicas. Casi estrictamente es un aluminosilicato laminar de composición 1:1, ya que presenta muy poca o nula sustitución isomórfica. Tiene un área superficial baja, así como baja capacidad de cambio de aniones y cationes.

Estructuralmente la caolinita está formada por una capa tetraédrica de sílice y una capa octaédrica de alúmina, las cuales constituyen una lámina simple de 7 Å de espesor en una celda unitaria triclinica (Brindley & Robinson, 1946) (figura 1.1.). El aluminio ocupa dos tercios de los huecos octaédricos, formando dos filas paralelas a lo largo del eje-X; queda una tercera fila de vacantes, paralela con las dos filas anteriores y alterna con ellas. Se trata pues de un filosilicato dioctaédrico.

Figura 1.1.

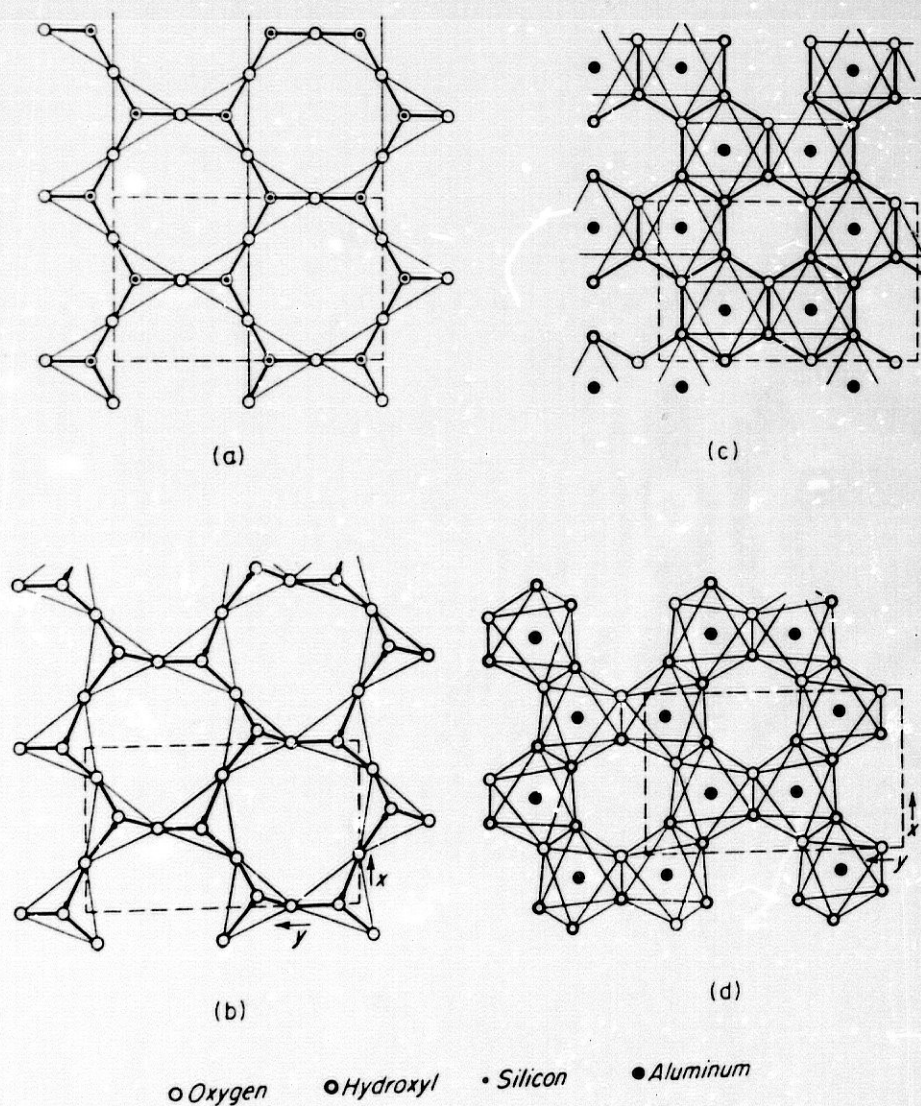
Esquema de la estructura en láminas de la caolinita.



La repulsión entre los cationes Al^{+3} y la existencia de huecos vacíos en la estructura ocasiona una contracción del entorno octaédrico ocupado, en relación al tamaño de la posición vacante. Como consecuencia se produce una rotación alterna de los tetraedros, que reduce las dimensiones de la capa tetraédrica y mejora la unión de ambas capas (Bailey, 1963) (figura 1.2.).

Figura 1.2.

Configuración de los huecos tetraédricos (a y b) y octaédricos (c y d) en la caolinita. En b y d se muestra la deformación por rotación de los tetraedros. La línea punteada corresponde a la celdilla unidad.



El empaquetamiento de las láminas de caolinita cumple dos de los tres criterios enunciados por Newnham (1961): (1) la fuerte repulsión entre cationes Si y Al evita la superposición de ambos; (2) la rotación de los oxígenos hacia los hidroxilos de la lámina adyacente para fortalecer los enlaces interlaminares. El resultado es una red triclinica con los siguientes parámetros cristalográficos (Bailey, 1980):

Grupo espacial: C1

$a=5.139$, $b=8.932$, $c=7.371$ Å

$\alpha=91.6^\circ$, $\beta=104.8^\circ$, $\gamma=89.9^\circ$

Como consecuencia del empaquetamiento se pueden originar redes desordenadas. Plançon y Tchoubar, a partir de una serie de estudios teóricos (Tchoubar et al., 1982; Plançon et al., 1988 y 1989) clasifican en tres los defectos de apilamiento:

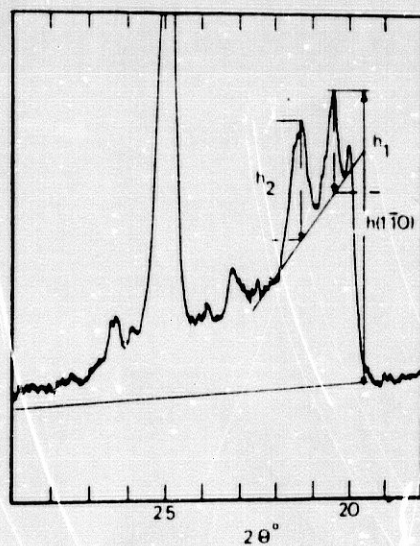
1. Por desplazamiento lineal solamente, arbitrario y $b/3$.
2. Por rotación de láminas.
3. Defectos debidos a desplazamientos de las vacantes de cationes Al.

Mediante una serie de cálculos a partir de los perfiles de curvas de los diagramas de difracción de rayos-X cuantifican el desorden. También se puede mencionar la medida del desorden a partir del "índice de cristalinidad" de Hinckley, HI (Hinckley, 1963). Este se basa en la resolución de la banda $(02,1\bar{1})$ del diagrama de difracción de la caolinita (figura 1.3.).

La caolinita presenta sustitución isomórfica nula o muy baja. Bajo condiciones de intensa meteorización, el material formado es estrictamente un silicato aluminico hidratado (Velde, 1985), aunque se pueden encontrar

pequeñas cantidades de hierro en su estructura cuando se forma en condiciones fuertemente oxidantes (Hogg et al., 1975; Rozenson et al., 1979; 1982). Sin embargo, se puede considerar que la presencia de hierro no afecta a la estabilidad de estas muestras respecto a la caolinita pura, ya que la extensión de la solución sólida es pequeña y la coexistencia de la caolinita con el óxido de hierro sólo sucede en la superficie (Velde, 1985).

Figura 1.3.
Determinación del índice de Hinckley (HI) de la caolinita



$$HI = \frac{h_1 + h_2}{h(110)}$$

El área superficial de la caolinita se debe mayoritariamente a las superficies externas (001), más la superficie de los bordes. Cuando la caolinita se presenta con morfología similar a grandes libros, el área superficial de esta

corresponde principalmente a la superficie externa de las partículas, aunque existe una cierta región interlaminar. Los valores de superficie específica son bastante bajos, oscilando entre 12 y 16 m²/g (Besoain, 1985). La capacidad de cambio de cationes es de 3-15 meq/100g (Grim, 1953). Este valor bastante pequeño se produce en gran parte en las uniones Si-O-Al situadas en los bordes de fractura del cristal. Depende fuertemente del pH y es reversible, siendo la carga positiva en medio ácido, negativa en medio básico y cero cerca de la neutralidad. El aumento del desorden y la disminución del tamaño de partícula produce un pequeño aumento de la capacidad de cambio de cationes, que llega a valer 12-20 meq/100g.

Las características fisico-químicas y estructurales de la caolinita han propiciado su empleo en numerosos campos de la industria. Dentro de estas aplicaciones podemos señalar su uso como soporte de adhesivos y pegamentos; catalizador en reacciones químicas orgánicas; carga en la fabricación de cementos; vehículo de tintas de impresión y pinturas; decolorante; adsorbente para aplicaciones médicas y farmacéuticas; aditivo de gomas y plásticos, actuando como agente capaz de modificar las propiedades de los polímeros; soporte en la preparación de pesticidas y biocidas, etc (Galán, 1972).

Si bien algunas de estas aplicaciones no requieren caolinitas de elevada pureza, otras necesitan materiales muy puros y de unas características químicas y estructurales muy precisas. La alta especificidad de las nuevas tecnologías requiere materiales muy uniformes y de propiedades siempre constantes.

Las materias primas naturales adolecen, con frecuencia de esta homogeneidad, debido a la complejidad de procesos y de materiales que tienen lugar en la corteza terrestre, incluso dentro de un mismo yacimiento monominerálico.

La necesidad de elaborar materiales perfectamente tipificados y de establecer los mecanismos que intervienen en los procesos de formación de estos han dirigido en numerosas ocasiones la investigación hacia la síntesis

experimental de productos de interés mineralógico o industrial. Tal ha sido el caso de la síntesis de la caolinita.

1.2. Síntesis de caolinita.

Las intentos de síntesis de caolinita en el laboratorio han sido numerosos y los resultados de tales experiencias, en muchas ocasiones, inciertos. El problema se ha abordado bajo diferentes perspectivas en cuanto a las condiciones de formación, a los materiales de partida y al medio de reacción. En todos los casos el principal obstáculo residía en la coordinación del aluminio. En la red filosilicatada el aluminio se encuentra en coordinación octaédrica, por lo que es necesario inducir esta coordinación antes o durante la formación de la caolinita.

En virtud de las condiciones de trabajo podemos dividir las experiencias de síntesis en dos grandes grupos: (1) Síntesis por precipitación de la caolinita a temperatura ambiente, y (2) Síntesis en condiciones hidrotermales.

Precipitación a temperatura ambiente

Según Hénin y colaboradores (1953), la formación de minerales de la arcilla en condiciones ambientales de presión y temperatura parece estar determinada por la existencia de una fase laminar de hidróxido tipo brucita, que induce el desarrollo de sílice tetraédrica sobre la lámina. A pH inferior a 6-7 se produce la precipitación del aluminio como hidróxido, pero su rápida recristalización a bohemita impide la formación de caolinita. De Kimpe y colaboradores (1961) estudian las condiciones necesarias para estabilizar el Al^{VI} , encontrando que a pH bajo (4-4.5) en condiciones ambiente precipita un

gel que contiene un material tipo caolinita, identificable por microscopio electrónico y difracción de electrones. Posteriormente, De Kimpe y Gastuche (1964) indican que la síntesis de caolinita se produce en condiciones críticas, ya que la velocidad de formación de Al^{VI} debe coincidir con la velocidad de fijación de la sílice. La temperatura no favorece igualmente ambos procesos. En condiciones ambiente hay que recurrir a métodos de estabilización del Al^{VI} .

Wey y Siffert (1962) sugieren que la presencia de moléculas orgánicas favorece la hexacoordinación del aluminio. Consiguen la precipitación de caolinita a partir de complejos oxálicos de aluminio en solución saturada de sílice monómera. Posteriormente continúan sus trabajos usando diferentes ácidos orgánicos (cítrico, tartárico, salicílico) o inorgánicos (sulfúrico y clorhídrico), indicando la necesidad de una estructura pre-gibbsítica para lograr la síntesis. Explican la formación de la red a través de la polimerización de unidades que combinan tetraedros de sílice y octaedros de aluminio (Siffert y Wey, 1973).

Estos mismos autores consideran que la dificultad del aluminio para sintetizar caolinita a baja temperatura proviene del comportamiento del catión Al^{+3} en solución, debido a su fuerte hidratación y a la baja solubilidad que presenta en el ámbito de síntesis de la caolinita. Su pequeño radio y su carga elevada provocan una polarización y retención de las moléculas de agua, que impide la reacción con la sílice. Si la temperatura se eleva por encima de $175^{\circ}C$, la solubilidad de la alúmina aumenta y se deshidrata, pudiendo precipitar la caolinita. Se explica así que a $200^{\circ}C$ y tiempos cortos se obtenga caolinita a partir de sílice amorfa o minerales alumínicos.

Kittrick (1970) consiguió obtener caolinita a temperatura ambiente a partir de montmorillonita de $0.2-5\mu m$, exenta de hierro y acidificada con HCl, equilibrándola con solución de sílice monómera a diferentes pH. Transcurridos 3-4 años se formó caolinita en algunas muestras sobresaturadas respecto a la

caolinita, pero no hubo neoformación en las no sobresaturadas o en la montmorillonita original. La caolinita sintetizada era de baja cristalinidad.

Linares y Huertas (1971) consiguen la síntesis de la caolinita en condiciones similares a las de su formación en suelos. La coordinación octaédrica del aluminio se logra por la acción de ácidos fúlvicos, en condiciones de pH entre 3 y 9. La Iglesia y Martín Vivaldi (1973) obtienen caolinita empleando ácidos fúlvicos; aunque la precipitación es posible a partir de iones en solución, la síntesis se favorece si se diluye la solución. No obstante, queda una fase amorfa, que se transforma en caolinita por tratamiento en autoclave a 132°C y 2 atm, en presencia de ácidos fúlvicos. Según estos autores, la reacción transcurre por coprecipitación de sílice e iones aluminio, que se ve impedida al alcanzar la solubilidad mínima de la gibsita y la caolinita.

El empleo de métodos de precipitación homogénea evita la existencia de altas concentraciones de reactivos en ciertas zonas de la solución. Puede aplicarse a la precipitación de la caolinita. La Iglesia y Martín Vivaldi (1975) precipitan caolinita a temperatura ambiente aplicando esta técnica: si una solución ácida de cloruro o acetato de aluminio y silicato sódico se mantiene en contacto con una resina cambiadora aniónica en forma (OH), se produce un lento cambio de pH, que provoca la precipitación de caolinita. El anión acompañante del aluminio puede impedir la precipitación de caolinita (sulfato u oxalato), o que aparezcan diferentes fases secundarias, como bayerita si se emplea Cl⁻ o haloisita en presencia de acetato. También puede lograrse la síntesis partiendo de soluciones alcalinas de aluminio y sílice, empleando como cambiador de pH resinas catiónicas en fase (H) (La Iglesia y Serna, 1974).

Los estudios de síntesis en condiciones hidrotermales son más abundantes que los anteriores. Roy y colaboradores (Roy y Roy, 1955) encuentran caolinita estudiando el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$, la cual se sitúa en el tramo más aluminico del diagrama de estabilidad del sistema. Por encima de 400°C aproximadamente, no se encuentra ya caolinita. Señalan que los materiales de partida más adecuados para la síntesis hidrotermal son los vidrios, aunque emplean también geles y mezclas de óxidos, con buenos resultados. Así mismo, hacen notar el incremento de velocidad experimentado en las reacciones al aumentar la presión en el sistema. Por otra parte encuentran que el efecto de la presión sobre la temperatura de equilibrio para una reacción es bastante bajo, dentro del rango de presión estudiado (aproximadamente 340 a 2000 atm).

De Kimpe y Gastuche (1964) abordan la síntesis de caolinita partiendo de hidróxidos y geles en que el aluminio se encontraba como Al^{VI} . Un factor controlante de la reacción es el paso $\text{Al}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}^{\text{VI}}$, con una energía de activación de $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cuya velocidad aumenta por activación térmica. Para estos autores el aluminio debe encontrarse en un estado "dinámico", que definen como potencialmente capaz de transformarse en gibsita, con el objeto de inducir la formación de una red filosilicatada 1:1. El pH óptimo estaría situado entre 4.5 y 5.5.

Los trabajos de De Kimpe continúan con el estudio de la caolinita, trabajando a 175°C con geles silicoaluminicos, precipitados desde soluciones de tetraetil ortosilicato e isopropil aluminio, en diferentes proporciones. El estudio de estos geles le lleva a afirmar que el número máximo de Al^{IV} que puede entrar en una red silícica corresponde a una razón $R = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.30. El resto del aluminio debería estar en coordinación seis y por ello más hidratado (De Kimpe, 1964). Bajo condiciones ácidas se produce una desmezcla

del gel en bohemita y en gel de composición 0.30 en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; si el pH es alcalino se obtienen zeolitas (De Kimpe, 1964).

Hay que notar que es posible preparar caolinita desde zeolitas (De Kimpe y Fripiat, 1968). La síntesis se realiza en medio HCl 0.1 N y en presencia de AlCl_3 , a 175 y 230°C durante 10 días. El resultado fue la transformación parcial o total en caolinita. Postulan que la formación de pequeñas cadenas Si-O- Al^{VI} podría ser el paso determinante de la formación de caolinita, mucho más que la inclusión de Al^{VI} en la fase silícica preorganizada. El mecanismo podía iniciarse por una rápida hidratación del Al^{IV} y posterior cambio de coordinación. Posteriormente (De Kimpe, 1969) conjetura que la síntesis de caolinita a partir de geles amorfos se produce a través de un estado zeolítico no detectable.

Los trabajos siguientes (De Kimpe, 1976; De Kimpe et al., 1981) continúan en la misma línea de síntesis. Sus autores encuentran que en solución de NaOH y dependiendo de la composición Si-Al del gel se obtiene caolinita, zeolitas y esmectita. Sin embargo, cuando la solución empleada es de KOH sólo se forma caolinita. En el segundo caso encuentran una mayor transformación del gel en segmentos hidratados, tipo Si-O-Al-OH, que condensan en una estructura filosilicatada bajo condiciones neutras. Estudiando geles envejecidos en H_2O y soluciones de HCl, NaOH y KOH 0.1N se encuentra que existe una fuerte influencia del catión en el envejecimiento de los geles (De Kimpe y Kodama, 1984).

Una vía de formación de caolinita en la naturaleza es la meteorización ácida de los silicatos, como es el caso de los feldespatos de las rocas graníticas. Oberlin y Couty (1970) proceden a estudiar la formación de caolinita por alteración de albita en medio ácido. Los citados autores afirman que la síntesis se produce por un intermedio que fije el aluminio de una forma fácilmente disponible para ser retirado y precipitar junto con la sílice en solución,

formando láminas de caolinita. Tal intermedio sería la pseudobohemita, la cual puede reaccionar para formar bohemita o transformarse en caolinita.

Rodrique et al. (1973) sometieron geles silico-alumínicos a envejecimiento hidrotermal en soluciones de HCl 1N y 0.1N, en solución a pH=4.8 y en agua. El incremento de temperatura favorece la formación de caolinita a pH más ácido y desde geles más ricos en alúmina. Están favorecidos los geles cuya composición en alúmina está empobrecida respecto a la caolinita pura. Para Rodrique y colaboradores la caolinita se forma sin pasar por ninguna fase intermedia activada, a través de un mecanismo de yuxtaposición de polímeros Si-O-Al-OH, y que implica la sustracción de sílice del gel inicial. La morfología de las caolinitas sintetizadas era anormal, predominando filamentos, las membranas rugosas y partículas esféricas. Observaron analogías entre las esférulas y las alofanas de suelos. Rodrique y colaboradores sostienen que, al menos parcialmente, la caolinita se forma a través de estas esferas, centros activos de la síntesis. Un mecanismo a través de esferas-filamentos-láminas rugosas podría enlazar el gel con las láminas de caolinita.

Las investigaciones de Eberl y Hower (1975) sobre la síntesis de caolinita se dirigen hacia la influencia ejercida por los cationes en solución sobre el proceso. Encuentran que la temperatura de desaparición de la caolinita depende de la composición del gel inicial. Si la razón Si/Al es superior a 2, la caolinita se transforma en pirofilita a 345°C, pero si es inferior a 2 persiste hasta los 405°C. Por un lado, empleando vidrios silicoalumínicos, obtienen caolinita a 150°C en condiciones cercanas a la neutralidad si la razón alcali/H⁺ es baja. Por otra parte indican que la formación de caolinita ordenada está favorecida por un incremento de la temperatura y una baja razón Si/Al.

Otro estudio del sistema SiO₂-Al₂O₃ en agua, pero a temperatura algo más elevada, pues alcanza los 400°C, es el realizado por De Vijnck (1973), empleando geles coprecipitados. Con geles 1:1 no se obtiene caolinita. Si la

composición es 2:1 esta se forma como única fase hasta una temperatura de 350-360°C, a partir de la cual sólo aparece hidralsita.

En otros casos la síntesis transcurre en direcciones algo diferentes. Así, el tratamiento hidrotermal de montmorillonitas que contienen polímeros de Al-OH en la interlámina conduce a la formación de caolinita en el espacio interlamilar (Poncelet y Brindley, 1967). Un examen más detallado del producto neoforado indica que se trata de una estructura filosilicatada dioctaédrica, similar a la clorita en estructura y ciertas propiedades.

También se ha procedido recientemente a la síntesis de caolinita con una importante sustitución isomórfica de Fe^{+3} (Petit y Decarreau, 1990). Mediante tratamiento a 200°C y a pH=5 de un gel sílico-alumínico-férrico de la composición deseada, se obtiene un mineral laminar que puede ser caracterizado como caolinita, cuyo contenido en Fe_2O_3 es de hasta un 7%.

Estudios cinéticos

No obstante todas las experiencias de síntesis, son muy pocos los trabajos en que se estudia la cinética del proceso. Fripiat y Gastuche (1962) y De Kimpe y Gastuche (1964) hacen algunas consideraciones sobre la energía de activación y la entropía de activación. Pero sólo Rayner (1962) y La Iglesia y Martín Vivaldi (1975) aportan valores numéricos de los parámetros cinéticos. De ellos Rayner trabaja en condiciones hidrotermales y realiza una extrapolación del tiempo de semirreacción a temperatura ambiente. Sin embargo, el valor de $1.6 \cdot 10^5$ años es muy alto si lo comparamos con los tiempos de formación de caolinita en suelos, los cuales son de pocos miles de años (Birkeland, 1984).

1.3. Objetivos.

Después de estudiar la situación en que se encuentran las investigaciones sobre síntesis de caolinita y teniendo en cuenta la importancia de este mineral, tanto en ambientes de la corteza terrestre, como suelos, sedimentos o depósitos hidrotermales, como en numerosos procesos industriales, se han trazado los siguientes objetivos:

- a) Obtención de materiales precursores de la caolinita y establecer las condiciones de síntesis en ambientes hidrotermales.
- b) Caracterización de las caolinitas sintéticas por difracción de rayos X, análisis térmico ATD-TG, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, microanálisis, fluorescencia de rayos X.
- c) Estudio cinético y termodinámico del proceso de neoformación, que permita establecer el mecanismo por el cual tiene lugar la síntesis.
- d) Extrapolación de los resultados a la corteza terrestre: formación de caolinita en suelos, alteraciones hidrotermales, etc.

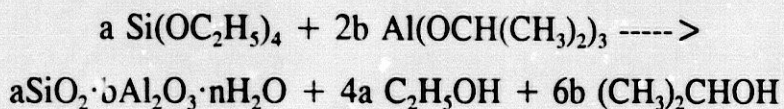
2. METODOS

2. METODOS

2.1. Preparación de los geles silico-alumínicos.

El material de partida empleado en la síntesis de las caolinitas está constituido por gel silico-alumínico, preparado por coprecipitación de compuestos de silicio y aluminio. De los diferentes métodos reseñados en la bibliografía para obtener los geles, se ha elegido la coprecipitación a partir de ésteres de silicio y aluminio a través de la hidrólisis de los mismos. La fuente de sílice empleada es el tetraetil ortosilicato (TEO-Si), mientras que el aluminio procede del triisopropil aluminato (TIP-Al) (De Kimpe y col., 1981).

La coprecipitación se produce a través de la reacción siguiente en medio acuoso:



Una vez calculada la cantidad necesaria de TEO-Si y de TIP-Al para preparar cierta cantidad de gel y la razón de ambos requerida para obtener la composición del gel deseada, esta se divide en 6 fracciones. Cada una de ellas se adiciona a un frasco de vidrio que contiene unos 800 ml de agua destilada y el recipiente se agita por volteo durante una hora. Cada hora se realiza una adición hasta completar las seis fracciones. Seguidamente se continúa la agitación durante la noche.

Transcurrido el tiempo de agitación, los frascos contienen una suspensión de gel silico-alumínico de la composición deseada en una mezcla de agua y alcoholes, de aproximadamente 7.5 g de gel/l. La suspensión se seca por evaporación a unos 60°C, hasta eliminación total del líquido. El gel se muele y se seca a 110°C en estufa, y se guarda en desecador para su posterior empleo.

Operando de esta forma reducimos al mínimo la presencia de otros compuestos, que pudieran interferir en el procedimiento de síntesis, y limitamos la manipulación de los geles. No es necesaria la acción de ácidos o bases que modifiquen el pH de la suspensión y provoquen la precipitación. La utilización de estos agentes requiere posteriormente múltiples lavados del gel para eliminar los aniones o cationes no deseables y que permanecen en el gel. En el método seguido aquí, la hidrólisis se produce de manera espontánea en el agua destilada, que es el medio de precipitación. Además los subproductos originados son alcohol etílico e isopropílico, que se eliminan al calentar la suspensión.

Para evitar una precipitación muy rápida y una deshomogeneización del gel precipitado, es necesario realizar la adición de los ésteres en pequeñas dosis, debido a su baja solubilidad en agua y a que no es posible una mezcla previa, por ser el TEO-Si un líquido y el TIP-Al un polvo. La precipitación se mejora si se añade al agua destilada cierta cantidad de etanol (50 ml), ya que aumenta la solubilización de los ésteres. Por otra parte, la agitación prolongada tiene por objeto la homogeneización del gel precipitado.

La composición de los geles obtenidos se etiqueta por la razón en peso R:

$$R = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{Ec. 2.1.})$$

Se han preparado geles de composición teórica R igual a 0.30, 0.35, 0.40 y 0.45. El valor de R en la caolinita es de 0.46. Se emplean geles menos aluminicos que la caolinita porque en ellos está favorecida la síntesis (De Kimpe, 1976).

2.2. Tratamiento hidrotermal de los geles.

Los geles, preparados como se ha indicado anteriormente, constituyen el material de partida para la síntesis de caolinita en condiciones hidrotermales. El envejecimiento es el proceso por el cual se modifica la estructura del material de partida por acción de la temperatura, la presión, el tiempo y una solución en contacto con el gel. El resultado del envejecimiento es la formación de otros compuestos, que en este caso es caolinita sintética.

Se ha trabajado en las siguientes condiciones experimentales:

- * Temperatura: 150, 175, 200, 225 y 250°C.
- * Presión: 4.7, 8.8, 15.3, 25.2 y 39.8 atm.
- * Tiempo: entre 0.5 y 60 días.
- * Solución de KOH 0.1 N.

La presión corresponde a la presión de vapor del agua a la temperatura a la cual se ha realizado la síntesis.

El envejecimiento se ha realizado en reactores de teflón de 25 y 50 ml de volumen, protegidos externamente por una carcasa metálica. El calentamiento de los mismos se ha realizado mediante una estufa, con un error en la medida de temperatura del 2%.

Para obtener cada una de las muestras sintetizadas se ha partido de 2.50 g de gel y 10 ml de solución de KOH. Los reactores de teflón se han mantenido durante el tiempo previsto, bajo las condiciones de presión y temperatura adecuadas.

Transcurrido el tiempo de síntesis los reactores se dejan enfriar. Por centrifugación se extrae la solución de equilibrio y en ella se mide pH. El residuo sólido se lava tres veces con acetona, para extraer los restos de solución que pueda contener. La solución de lavado se une a la de equilibrio; se elimina la acetona por calentamiento suave y se lleva a 100 ml de volumen. En esta

solución final se determina pH.

El sólido se seca inicialmente a unos 60°C y después a 110°C. Queda así listo para su estudio y caracterización.

2.3. Difracción de rayos X.

Las muestras sintéticas se han analizado por difracción de rayos X (DRX) para conocer su composición mineralógica. Se ha trabajado con un difractómetro Philips PW 1730, dotado de contador de centelleo y discriminador de altura de impulsos, operando bajo las siguientes condiciones: 35 kV de tensión, 40 mA de intensidad, anticátodo de Cu, monocromador de grafito, rendija de ventana de 1° y velocidad de exploración 2°/min, sensibilidad 10^3 y constante de tiempo 2.

El estudio se ha realizado sobre muestra total, aplicando el método de polvo, sobre portamuestras plano. Los diagramas se han rodado entre 2 y $65^\circ 2\theta$.

Sobre los difractogramas se realizó la identificación de las fases presentes, tales como el gel de partida o la caolinita sintética. Posteriormente se midieron las áreas de las reflexiones (001) y (002) de la caolinita, correspondientes a 7.1 y 3.57 Å, respectivamente. También se midió el índice de cristalinidad de Hinckley sobre la banda (hk0), como se indica en la figura 1.3.

2.4. Análisis térmico (ATD-TG).

Se ha empleado un equipo Netzch para análisis simultáneo ATD-TG. Las condiciones experimentales han sido: unos 75 mg de muestra, referencia de

alúmina calcinada, crisoles de alúmina, velocidad de barrido de 10°C/min, termopar de Pt-Rh/Pt al 10%, escala en TG de 25 mg, sensibilidad en ATD de 0.05 mV, operando desde temperatura ambiente hasta 1200°C.

Sobre los diagramas se han leído las diferentes pérdidas de peso que se muestran por TG, y el área y temperatura de los picos de ATD. A partir de estos datos, y empleando como patrón la caolinita API-1, se ha podido estimar la cantidad de caolinita presente en cada muestra sintética.

2.5. Espectroscopía infrarroja (IR).

Los geles y las muestras se analizaron por espectroscopía IR, empleando un espectrómetro Zeiss IMR-16. Los espectros cubren un rango entre 4000 y 625 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr al 1%, secada previamente la muestra a 175°C durante varias horas.

A diferencia de la DRX, que requiere una cierta estructura cristalina para poder observar reflexiones características de las fases minerales, la espectroscopía IR pone de manifiesto la estructura a corta distancia del material estudiado. Permite, por ello, el estudio y caracterización de materiales amorfos o protocristalinos, como son los geles o las fases precaoliníticas del material sintetizado.

A partir de los espectros IR se ha podido seguir la neoformación de caolinita y la mejora de la cristalinidad de la misma. Para todo esto ha sido necesaria la asignación de las bandas de absorción a los diversos modos de vibración de los diferentes grupos estructurales presentes en el material.

2.6. Microscopía electrónica y microanálisis.

El estudio morfológico de las muestras se ha realizado con un microscopio electrónico de barrido (SEM), Cambridge Stereoscan S360, dotado

de microanálisis EDS. Se prepararon suspensiones acuosas de las muestras, similares a las anteriores. Una gota de solución se dejó evaporar sobre portamuestras de grafito pulimentado. Posteriormente se metalizaron lentamente con grafito en atmósfera de argón.

Operando de esta manera se puede realizar análisis de las partículas depositadas sobre el fondo de grafito, sin que haya interferencias del soporte debido al efecto pera del haz electrónico bajo la superficie del material. Por otra parte, se ha evitado la metalización con Au, ya que el gran tamaño de este átomo provocaba un enmascaramiento de la superficie de las partículas y, especialmente, de los poros y fracturas de las mismas.

El estudio morfológico se completó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), en un equipo Zeiss 10MC. Las suspensiones acuosas de las muestras se estudiaron sobre láminas de "formvar" estabilizado con carbón, soportadas sobre rejillas adecuadas. La tensión de trabajo fue de 80 kV.

2.7. Agua estructural y área superficial específica.

El agua estructural (H_2O^+) se ha determinado por pesada, a partir de la pérdida de peso que experimenta una pequeña cantidad de muestra, secada a $110^\circ C$, al ser calentada a $1000^\circ C$ durante 2 horas.

El área superficial específica (S) se ha determinado a partir del método de la higroscopicidad de Keeling (1961). En un desecador que contiene una solución saturada en NaCl se coloca un pesasubstancias con unos 0.2 g de muestra pesados exactamente, previamente secada a $110^\circ C$. Cada 24 horas se controla por pesada la hidratación de la muestra. La higroscopicidad (H%) viene dada por el aumento de peso que experimenta la muestra al adsorber agua, expresado como porcentaje:

$$H\% = 100 \frac{P_{\text{muestra}} - P_{110^{\circ}\text{C}}}{P_{110^{\circ}\text{C}}} \quad (\text{Ec. 2.2.})$$

El agua adsorbida por la muestra forma una monocapa. Conociendo la sección de una molécula de agua y el número de moléculas adsorbidas, se puede calcular la superficie recubierta, S:

$$S(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = \frac{H\% \cdot N_A \cdot \sigma}{P_m \cdot 10^{22}} \quad (\text{Ec. 2.3.})$$

S: Area superficial.

N_A : Número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ molécula \cdot mol $^{-1}$).

σ : Sección de la molécula de agua ($10.8 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$).

P_m : Peso molecular del agua.

Este proceso se realiza a temperatura fija (temperatura ambiente), por lo cual los datos de adsorción corresponden a una isoterma. Si se emplea el área superficial como parámetro de medida y aplicando una isoterma de Langmuir, los datos experimentales se ajustarán a la siguiente ecuación:

$$S_t = \frac{S t}{a + t} \quad (\text{Ec. 2.4.})$$

S_t : Area superficial específica.

t: Tiempo

S: Area superficial específica a tiempo infinito.

a: Parámetro experimental.

Por medio de una representación de dobles inversos se puede calcular el valor del área a tiempo infinito (S),

$$\frac{1}{S_t} = \frac{1}{S} + \frac{S}{a} \cdot \frac{1}{t} \quad (\text{Ec. 2.5.})$$

que es el área superficial específica de la muestra.

2.8. Análisis químico de los geles.

El análisis de los geles se ha llevado a cabo por fluorescencia de rayos-X (FRX). Se ha trabajado en un equipo Philips PW1480, con anticátodo de cromo. La elaboración de las intensidades de fluorescencia se ha realizado por el método de la corrección del efecto de matriz (Franzini y col., 1972; 1975).

2.9. Coordinación del aluminio.

La distancia de enlace Al-O depende de la coordinación del mismo dentro de la red cristalina. Según se sitúe en un tetraedro (Al^{IV}) o en un octaedro (Al^{VI}), la distancia de enlace vale, respectivamente, 1.75 y 1.92 Å (Moore, 1978). Esta diferencia de longitud va a provocar diferentes energías de enlace. White y col., (1958) encontraron que la posición de la línea de emisión de fluorescencia $\text{AlK}\alpha$ varía según se encuentre el aluminio como Al^{IV} o como Al^{VI} . Si se toma como referencia la posición de dicha línea en el aluminio metálico, el desplazamiento de la línea en una muestra será, en

unidades $^{\circ}2\theta$:

$$\Delta^{\circ}2\theta = ^{\circ}2\theta(\text{Al metálico}) - ^{\circ}2\theta(\text{muestra}) \quad (\text{Ec. 2.6.})$$

Los desplazamientos, producidos hacia longitud de onda menor, son mayores para el Al^{VI} que para el Al^{IV} .

Posteriormente, Brindley y McKinsty (1961) realizaron un estudio de la coordinación del aluminio en arcillas desordenadas y vidrios. Day (1963) en un estudio más amplio encontró que el desplazamiento de la línea $\text{AlK}\alpha$ variaba según el compuesto considerado y los átomos o iones que coordinaban el aluminio. Así, el AlF_3 mostraba mayor desplazamiento que el AlCl_3 , al ser diferente la energía de enlace.

A pesar de estas fuentes de indeterminación, el método se ha usado con frecuencia para estimar el porcentaje de aluminio con una cierta coordinación (De Kimpe y col, 1961; Cloos y col, 1969). En un gel en que exista aluminio en dos coordinaciones, la posición de la línea $\text{AlK}\alpha$ será el resultado de la contribución de ambos estados. Eligiendo patrones adecuados para Al^{VI} y para Al^{IV} se puede establecer un recta de calibrado $\% \text{Al}^{\text{VI}}$ frente a $\Delta^{\circ}2\theta$.

Estas medidas de FRX se hicieron empleando un equipo Philips PE1404-DY0107, con anticátodo de cromo-oro. Se operó a 50kV y 40 mA, empleando un cristal PE. En estas condiciones, la línea $\text{AlK}\alpha$ se sitúa a $145^{\circ}2\theta$. Para localizar su posición lo más exactamente posible, se ajustaron matemáticamente las cuentas por segundo medidas en cada punto de la línea, frente al ángulo 2θ . Posteriormente, se calculó el máximo de la curva.

Los patrones escogidos fueron microclina (0% Al^{VI}) y caolinita API-1 (100% Al^{VI}). Al emplear microclina, que es un silicato de composición parecida a la caolinita, se reducen los posibles errores debidos a la bondad del patrón.

	Microclina	Caolinita
AlK α ($^{\circ}2\theta$)	144.980	144.937
% Al ^{VI}	0	100

Con este método se puede precisar la milésima de la longitud de onda, aunque la determinación del porcentaje de Al^{VI} no supera el 5%.

2.10. Ensayos iniciales de síntesis.

La elección de la metodología de trabajo ha sido una tarea no precisamente fácil. Ya en la introducción se han señalado algunas de las múltiples formas de proceder. Sólo en la preparación de los geles hay numerosas variantes según se empiecen mezclas de distintos materiales ya precipitados o se obtenga un coprecipitado. En algunos casos, normalmente cuando se trata de mezclas de óxidos, los geles se calientan previamente a temperaturas entre 800 y 1000°C, para formar un material vítreo. Además, los materiales de los que se obtienen los coprecipitados pueden ser muy diversos: ésteres orgánicos de elementos metálicos, óxidos o hidróxidos, nitratos, cloruros, etc.

Los recipientes en los que efectuar la síntesis son también muy diversos. Además de los reactores a presión calentados en estufa, se han usado ampollas de oro calentadas en autoclaves, ampollas de vidrio calentadas en estufa y sometidas a agitación, reactores a presión de diseño especial, autoclaves de agua o de aceites, etc.

Ante esta colección de posibilidades hubo que realizar una exploración de las condiciones de trabajo más idóneas para los fines perseguidos.

Los primeros geles usados en el presente trabajo fueron una mezcla de

diferentes compuestos amorfos: gel de sílice Fisher y "hidróxido" de aluminio, que se obtuvo elevando el pH de una solución de cloruro de aluminio mediante adición de NaOH, hasta alcanzar la neutralidad; posteriormente el sólido se lavaba para extraer los iones acompañantes. Ambos compuestos se mezclaban en las proporciones adecuadas. Estas abarcaban composiciones más ricas en sílice que la pirofilita hasta otras con menos sílice que la caolinita.

Este material de partida se sometió a un tratamiento en autoclave a 132°C y 2 atm de presión, durante tiempos que oscilaron entre 15 días y un mes. No se empleaban soluciones salinas, sino agua destilada. Este procedimiento aportaba una temperatura y presión relativamente bajas. Además, no se podía mantener el sólido en contacto con la solución debido al propio autoclave empleado. Los resultados revelaban una ligera transformación del gel, produciéndose incluso cierta desmezcla. Los materiales se calificaron como tipo alofánico.

Ante estos resultados tan imprecisos, se pasó al empleo de geles coprecipitados, obtenidos por el procedimiento previamente descrito en el que se utilizan ésteres de silicio y aluminio. La síntesis se llevó a cabo en reactores a presión de teflón, recubiertos externamente por una carcasa metálica, y usando soluciones de KOH como vehículo de tratamiento hidrotermal. Se comenzó trabajando a 130°C con un gel de $R=0.5$, tratado durante 8 a 30 días. Al cabo de las experiencias sólo se encontraba material amorfo.

Después se procedió a utilizar geles similares a los actuales. Sin embargo no se obtuvieron buenos resultados. La razón de estos comportamientos anómalos puede deberse a la procedencia de los geles coprecipitados. Estos geles comenzaron preparándose en pequeñas cantidades, pensando que sus características serían perfectamente reproducibles. Sin embargo, pequeñas variaciones en la composición, en la velocidad de precipitación, en la temperatura o en la homogeneización de las suspensiones, condicionaban

grandemente los resultados. Por ello, se optó por precipitar una cierta cantidad de gel de cada composición, a partir de las cuales se fueron haciendo todas las síntesis previstas.

Finalmente se encontraron las condiciones de operación que han permitido el desarrollo de este trabajo. Para lograr esto han sido numerosas las muestras desechados y el tiempo invertido en su obtención y estudio. El resultado de esta etapa, que podría parecer estéril ha sido precisamente el conocimiento de la metodología necesaria para obtener unos materiales adecuados y el establecimiento de las condiciones óptimas de trabajo.

3. RESULTADOS

3.- RESULTADOS.

3.1. Geles de partida.

La preparación de geles sílico-alumínicos y el estudio de los mismos se han realizado en numerosas ocasiones como pasos previos a la síntesis de materiales diversos. Estos geles se caracterizan por su composición y estructura, las cuales están muy interrelacionadas. La homogeneidad de los mismos depende de las condiciones de preparación. Para obtener un coprecipitado totalmente homogéneo se requieren unas condiciones de precipitación cercanas a la idealidad. La concentración de reactivos debe ser muy baja y la velocidad de adición de los mismos debe ser lenta. En caso contrario se podrá producir una cierta desmezcla, ya que la solubilidad de la sílice y del aluminio son muy diferentes y dependen además del medio de precipitación. En parte, la deshomogeneización que se produce durante la precipitación se puede corregir sometiendo las suspensiones a agitación continua durante la precipitación y durante un cierto tiempo después de finalizar la adición de reactivos. El tratamiento de las suspensiones con ultrasonidos actúa de la misma forma, favoreciendo la homogeneización del gel, según se ha comprobado en este trabajo.

La estructura del gel depende de su composición, ya que esta determina la coordinación del aluminio. Un gel silico-alumínico fresco, obtenido por coprecipitación, tendrá Al^{IV} dentro de una red de tetraedros de sílice (De Kimpe y col., 1961), siempre que la razón $R = Al_2O_3 / (SiO_2 + Al_2O_3)$ no sea superior a 0.3-0.4. El aluminio se coordina con cuatro oxígenos de tetraedros de sílice, quedando una carga negativa que tiene que ser compensada por cationes o protones.

Cuando el valor de R es superior a 0.3, el aluminio comienza a hexacoordinarse (Leonárd y col., 1964). En un gel con $R \approx 0.4$, el 50% del

aluminio es Al^{VI} (Rodrique y col., 1972). El Al^{VI} se sitúa en posiciones de cambio, neutralizando las cargas generadas por el Al^{IV} . En este mismo sentido, De Kimpe (1976) afirma que un gel de $R=0.4$ está constituido por un núcleo interno de $Si-Al^{IV}$, neutralizado en parte por Al^{VI} . Este aluminio está parcialmente polimerizado. Como consecuencia de la hexacoordinación del aluminio se produce un aumento del agua estructural del gel (Leonárd y col., 1964).

Descripción de los geles de partida

Los geles, preparados como se indica en el capítulo de metodología, se han estudiado por DRX, ATD-TG, espectroscopía IR y SEM-EDS. Paralelamente se ha analizado su composición y se han determinado el área superficial y la coordinación del aluminio. Los resultados del análisis químico de los geles, realizado por FRX, se recogen en la tabla 3.1. Con estos datos se han podido calcular las razones $R=Al_2O_3/SiO_2+Al_2O_3$ de cada uno de los geles, obteniéndose los valores a continuación reseñados:

<u>GEL</u>	<u>R</u>
MK7	0.316
MK8	0.353
MK9	0.402
MK10	0.468

Los valores obtenidos de área superficial y porcentaje de aluminio hexacoordinado son:

<u>GEL</u>	<u>S(m²g⁻¹)</u>	<u>%Al^{VI}</u>
MK7	550.2	63
MK8	551.6	60
MK9	620.3	61
MK10	778.4	71

Tabla 3.1.
Análisis químico de los geles empleados en la síntesis

GEL	MK7	MK8	MK9	MK10
SiO ₂	56.25	52.67	48.67	43.88
Al ₂ O ₃	26.04	28.69	32.75	37.75
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	0.01	0.00	0.00	0.01
Na ₂ O	0.01	0.03	0.03	0.02
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01
H ₂ O ⁺	17.67	18.58	18.53	18.24
Suma	100.00	99.99	100.00	99.92

MgO, TiO₂, K₂O, P₂O₅ < 0.01

a) Difracción de rayos-X. Los diagramas de DRX de los geles (figura 3.1.a) no contienen ninguna reflexión característica. Sólo aparece una gran banda centrada hacia 3.8 Å, que puede corresponder a un material amorfo rico en sílice. No hay ningún indicio de ordenación cristalina.

b) Análisis térmico (ATD-TG). Las curvas de análisis térmico (figura 3.1.c) presentan dos picos endotérmicos, situados a 135°C y 275°C, respectivamente. El primero de ellos, más pequeño, se puede asociar a la pérdida de agua adsorbida sobre el gel. El segundo pico debe corresponder a los hidroxilos del gel (Mackenzie, 1957), ya que la temperatura a la que aparece es moderadamente alta para considerarlo debido a agua adsorbida en alguna forma. La falta de ordenación en el gel sería causa de que no tenga lugar a temperaturas mayores, como es el caso de la imogolita (400°C).

A 900-1000°C existe un pico exotérmico, que se puede asociar con la

formación de mullita y gamma-alúmina (Paterson y Swaffield, 1987). Wada (1974) señala la aparición de este pico en materiales alofánicos e indica que el material contiene enlaces Si-O-Al, ya que no aparece cuando se trata de mezcla de óxidos. En el caso de los geles estudiados, esto permite afirmar que se trata realmente de geles sílico-alumínicos, más o menos homogéneos.

En los termogramas (figura 3.1.d) correspondientes se aprecia una pérdida de peso progresiva, hasta los 800°C. Aunque parece existir algún punto de inflexión, no se pueden diferenciar claramente varias pérdidas de peso.

c) Espectroscopía IR. Los espectros IR de los geles (figura 3.1.b) presentan una ancha banda centrada a 3400 cm^{-1} , que corresponde a la vibración O-H. Su gran anchura sugiere que corresponde a agua adsorbida (Van der Marel y Beutelspacher, 1976). Sin embargo, se aprecia un hombro a unos 3600 cm^{-1} , esta vez asociado a hidroxilos ligados a una estructura (Van der Marel y Beutelspacher, 1976), y que pueden corresponder a la pérdida de agua observada a 275°C en ATD. A 1630 cm^{-1} se sitúa la banda de deformación del agua, que corresponde a agua adsorbida. A frecuencias más bajas están las vibraciones de los enlaces Si-O y Al-O (banda ancha centrada hacia 1100-1000 cm^{-1}) (Farmer, 1974). No se observan bandas apreciables debidas a la deformación del enlace O-H unido a la red (hacia 900 cm^{-1}), ni las vibraciones de red, situadas a frecuencias inferiores. Todo esto corrobora lo afirmado anteriormente sobre el carácter amorfo de los geles preparados.

d) Microscopía electrónica de barrido y microanálisis. Las observaciones realizadas por SEM indican que los geles están compuestos por granos con una estructura formada por hojas arrugadas apiladas, que recuerdan pedazos de "hojaldre". Suelen medir entre 10 y 20 μm . Junto a estos hay otros granos, normalmente de menor tamaño, más compactos (figura 3.2.a). La composición de los granos puede variar según la textura. En la figura 3.2.b se presentan un

Figura 3.1.
Análisis de los geles por a) DRX, b) IR, c) ATD y d) TG.

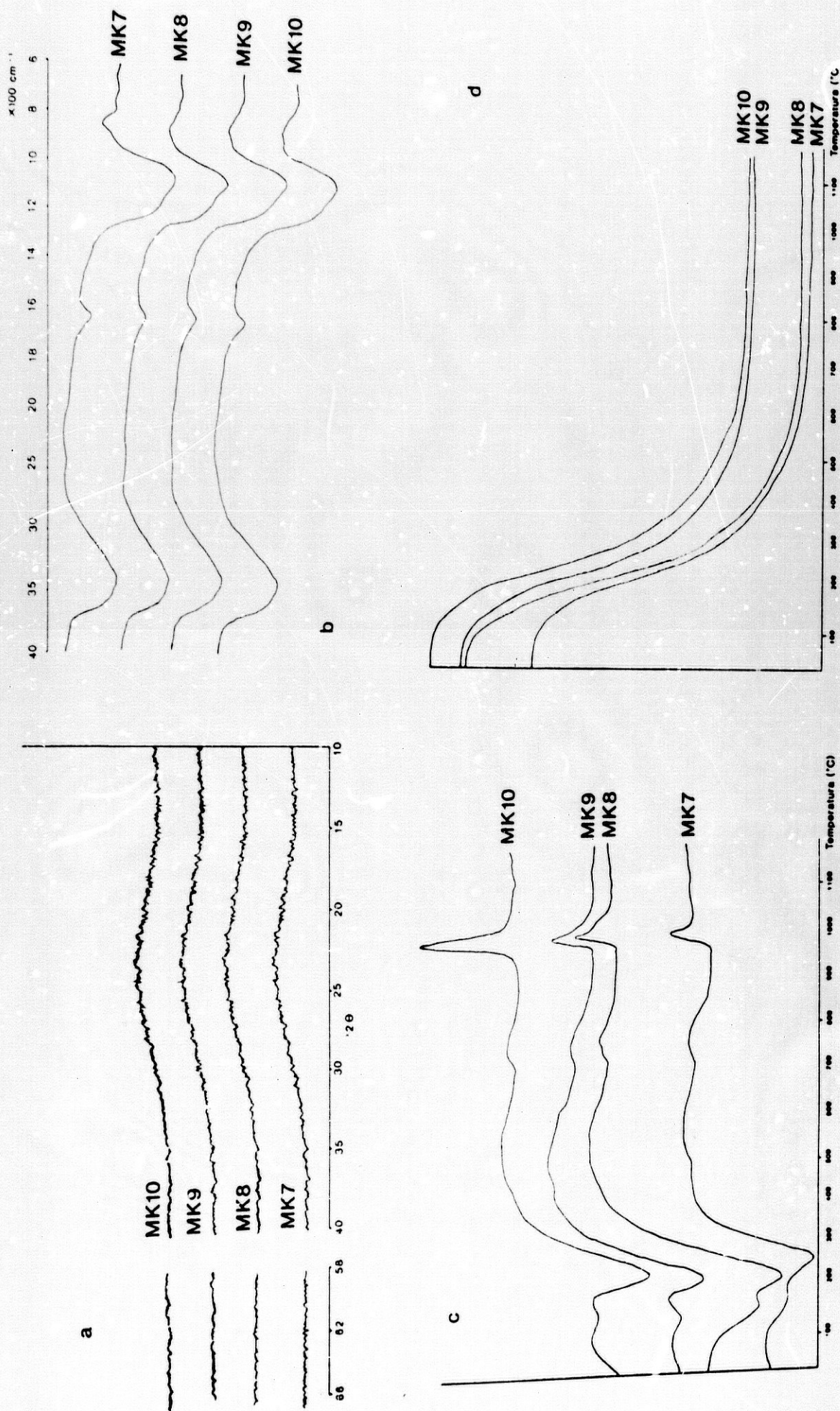


Figura 3.2.



a

b

conjunto de granos y las razones Si:Al que se encuentran por EDS. En general, los granos más compactos son más aluminicos. Por tal motivo, a medida que pasamos hacia geles con mayor valor de R (0.316 a 0.468), se observa una mayor abundancia de granos compactos.

Los datos que se pueden recoger de la bibliografía sobre geles son similares a los hallados en este caso. Las razones R que se han venido empleando para preparar caolinitas oscilan entre 0.25 y 0.5. En todos los casos los geles son casi estrictamente sílice, alúmina y algo de agua (10-20 %), ya que los métodos de preparación intentan que no existan otros elementos contaminantes. Diagramas de difracción de geles sílico-alumínicos se encuentran en Rodrique y col. (1973), De Kimpe (1976), De Kimpe y col. (1981) y De Kimpe y Kodama (1984); en todos los casos no se observan bandas de difracción características de sustancias cristalinas, pero sí una banda ancha a unos 4 Å. En cuanto a los espectros de IR y curvas de análisis térmico (De Kimpe, 1976; De Kimpe y col., 1981), son similares a los encontrados para los geles aquí preparados. De Kimpe y Kodama (1984) determinaron en un gel R=0.4 un contenido en aluminio octaédrico del 55%, similar el que se ha determinado en el gel MK8, de 60%. Los valores del área superficial corresponden a determinaciones con nitrógeno, por lo que sólo responden a la superficie externa. Cabe esperar que sean inferiores a las determinaciones realizadas a partir de datos de higroscopicidad, los cuales tienen en cuenta también parte de la superficie interna. Los resultados oscilan entre 35 m²/g para un gel fresco de razón R=0.3 (Gastuche y col., 1962) y 165 m²/g en un gel R=0.4 (De Kimpe y Kodama, 1984). En general la variación de los valores es grande, dependiendo no sólo de la composición del gel, sino también de las fuentes de sílice y aluminio y, en general, de la manera de operar. En este mismo sentido, De Kimpe y col. (1981) señalan que el área superficial es mayor en geles más ricos en aluminio. El pH de precipitación influye también

en el área. Gastuche y De Kimpe (1959) encuentran las siguientes áreas superficiales en geles de $R=0.3$, dependiendo del pH y del medio de precipitación:

<u>pH</u>	<u>Medio</u>	<u>S(m²/g)</u>
5	H ₂ O	110.8
6.5	"	114.5
8	"	63.0
5	ClNa	128.0
6.5	"	37.0

Estos problemas de medio de precipitación no tiene importancia en el presente trabajo, ya que todas las precipitaciones se han realizado en condiciones similares.

Del estudio y caracterización de los geles que se van a emplear como materiales de partida en la síntesis de la caolinita, se pueden resaltar dos hechos fundamentales. El primero es que no se encuentra ninguna traza de caolinita o de filosilicatos 1:1 en los geles. En segundo lugar, los geles son materiales amorfos en los que no hay organización cristalina alguna. Estos puntos son importantes porque de esta forma la síntesis no va a ser inducida por la existencia de núcleos de cristalización, constituidos por caolinita u otro filosilicato. Además, los núcleos de cristalización tendrán también que formarse como consecuencia de la transformación inicial de los geles, para que la caolinita crezca a partir de ellos.

3.2. Difracción de rayos X.

Se han obtenido diagramas de difracción de todas las muestras sintéticas. La reproducción de estos se muestra en las figuras 3.3. a 3.6. Sobre cada uno de los difractogramas se ha medido la intensidad de las reflexiones (001), (002) y (060) de la caolinita, así como el índice de cristalinidad de Hinckley de aquellas en que era posible. Los resultados se recogen en la tabla 3.2.

En una primera aproximación, al observar los diagramas de difracción se puede indicar que el incremento de la temperatura y del tiempo actúan favoreciendo la formación de caolinita. Aparecen las reflexiones características de este mineral, aumentando su intensidad y resolución en esta misma dirección. Paralelamente se produce un aumento de la cristalinidad, según indica la resolución de las bandas hkl situadas en torno a $4.5-4.0 \text{ \AA}$, $2.6-2.5 \text{ \AA}$ y $2.4-2.3 \text{ \AA}$.

Influencia de la temperatura

a) Reflexión (001).

La intensidad de la reflexión (001) aumenta de manera progresiva con el tiempo (figura 3.7.). Este incremento es tanto mayor cuanto más alta es la temperatura. Para cada temperatura este área tiende a un valor máximo de formación de caolinita, el cual es más alto a medida que se aumenta la temperatura. Cada composición del material inicial da lugar una serie de curvas "área (001) frente a tiempo" dispuestas según un gradiente térmico.

b) Reflexión (060)

En lo que respecta a la reflexión (060), muestra un comportamiento paralelo, según se deduce de la figura 3.8.

a) Reflexión (001).

Mediante el estudio de representaciones "área (001) frente a tiempo", a temperatura constante (figura 3.9.), es posible comparar el comportamiento de los diferentes geles. En primer lugar se encuentra que los geles MK7, MK8 y MK9, de razones respectivas $R=0.316$, 0.353 y 0.402 , se disponen según líneas paralelas, aumentando la caolinita formada al disminuir el contenido en sílice, es decir, de MK7 a MK9 (0.316 a 0.402). La situación es similar a las diversas temperaturas.

Sin embargo, el gel MK10 ($R=0.462$), de composición cercana a la caolinita, muestra un comportamiento ligeramente diferente. Inicialmente se forma menos caolinita que con los otros geles. Esta aumenta con el tiempo y finalmente se sitúa por encima de la curva correspondiente al gel MK9 ($R=0.402$). Por su composición similar a la caolinita, el gel MK10 podría transformarse en caolinita casi íntegramente. No obstante, parece existir algún tipo de impedimento, estérico o cinético, que dificulta el comienzo de la cristalización de la caolinita. Una vez iniciada la cristalización, la formación de caolinita progresa hasta alcanzar los valores esperados. La temperatura actúa favoreciendo la nucleación: el punto de intersección de las curvas correspondientes a los geles MK9 y MK10, $R=0.402$ y 0.462 respectivamente, se produce a menor tiempo al aumentar la temperatura.

b) Reflexión (002)

El estudio de la reflexión (002) no aporta más información al proceso que la deducida del seguimiento de la reflexión (001)

c) Reflexión (060)

En la evolución de la reflexión (060) a temperatura constante (figura 3.10.) no se aprecian claramente las inversiones antes señaladas. Sólo a 200°C

parece existir un cruce de líneas, pero no puede esclarecerse a 175°C debido a la ausencia de puntos. Sin embargo, este hecho no se contradice con lo indicado para la reflexión (001), ya que ambas reflexiones responden al crecimiento según diferentes planos cristalográficos.

Cristalinidad

Con anterioridad se ha hecho una referencia a la cristalinidad. Según recogen numerosos autores (Grim, 1968; Brindley y Brown, 1980; Wilson, 1987; entre otros), el desorden en la caolinita se manifiesta en DRX por la desaparición de determinadas reflexiones y por la formación de bandas difusas, debidas a fenómenos de difracción bidimensional. El aumento de la resolución de las bandas observado en la muestras estudiadas indica, pues, que se está produciendo un incremento de la perfección cristalina. Esta variación corre paralela al aumento del tiempo.

Wilson (1987) señala que es de gran importancia, junto con la resolución de la banda (02,1 $\bar{1}$) a 4.5-4.0 Å, la resolución del espacio situada entre las reflexiones (11 $\bar{1}$) a 4.18 Å y (02 $\bar{1}$) a 3.84 Å y la separación de los grupos (1 $\bar{3}$ 1) y (201), situados a 2.6-2.5 y 2.4-2.3 Å, respectivamente. Range y col. (1969) proponen un índice de cristalinidad basado en la medida de una serie de áreas situadas entre las reflexiones (11 $\bar{1}$) y (02 $\bar{1}$). Todos estos hechos responden al agudizamiento y separación de las reflexiones tanto basales como no basales que se produce en los caolines bien cristalizados. La existencia de espaciados bien definidos origina reflexiones bien resueltas.

El índice de Hinckley (1963) mide la resolución de la reflexiones presentes en la banda (02,1 $\bar{1}$). Se ha procedido a medir este índice en aquellas muestras en las que ha sido posible. Para cada composición del material inicial (figura 3.11.) la cristalinidad es mayor para las muestras obtenidas a más altas

temperaturas. Comparando los cuatro geles a cada temperatura (figura 3.12.), hay una mejora del índice de Hinckley con el tiempo.

En la figura 3.13. se recogen los diagramas de difracción de una algunas caolinitas naturales de diferente cristalinidad, mostrando el desarrollo de las diferentes reflexiones al aumentar la cristalinidad.

Otras fases minerales

En lo que respecta a otras fases minerales, se observa que algunas muestras procedentes de geles pobres en aluminio presentan una reflexión a 4.25 Å, que debe corresponder a tridimita desordenada. Se encuentra en las muestras K111, K61, K47, K51, K113, K70 y K109, entre otras más.

La presencia de haloisita no se puede afirmar con claridad. Según Wilson (1984), la haloisita se caracteriza por asimetría y ensanchamiento y desplazamiento a ángulos bajos de la reflexión basal (001); la reflexión a 4.42 Å es muy intensa, llegando a superar a las basales, y las bandas hkl son difusas. En las muestras estudiadas no se encuentran estos efectos claramente. Sólo se puede pensar que la haloisita estuviese en cantidad no significativa dentro del conjunto.

Figura 3.3.
Diagramas de difracción de rayos-X. Gel MK7, 0.316.

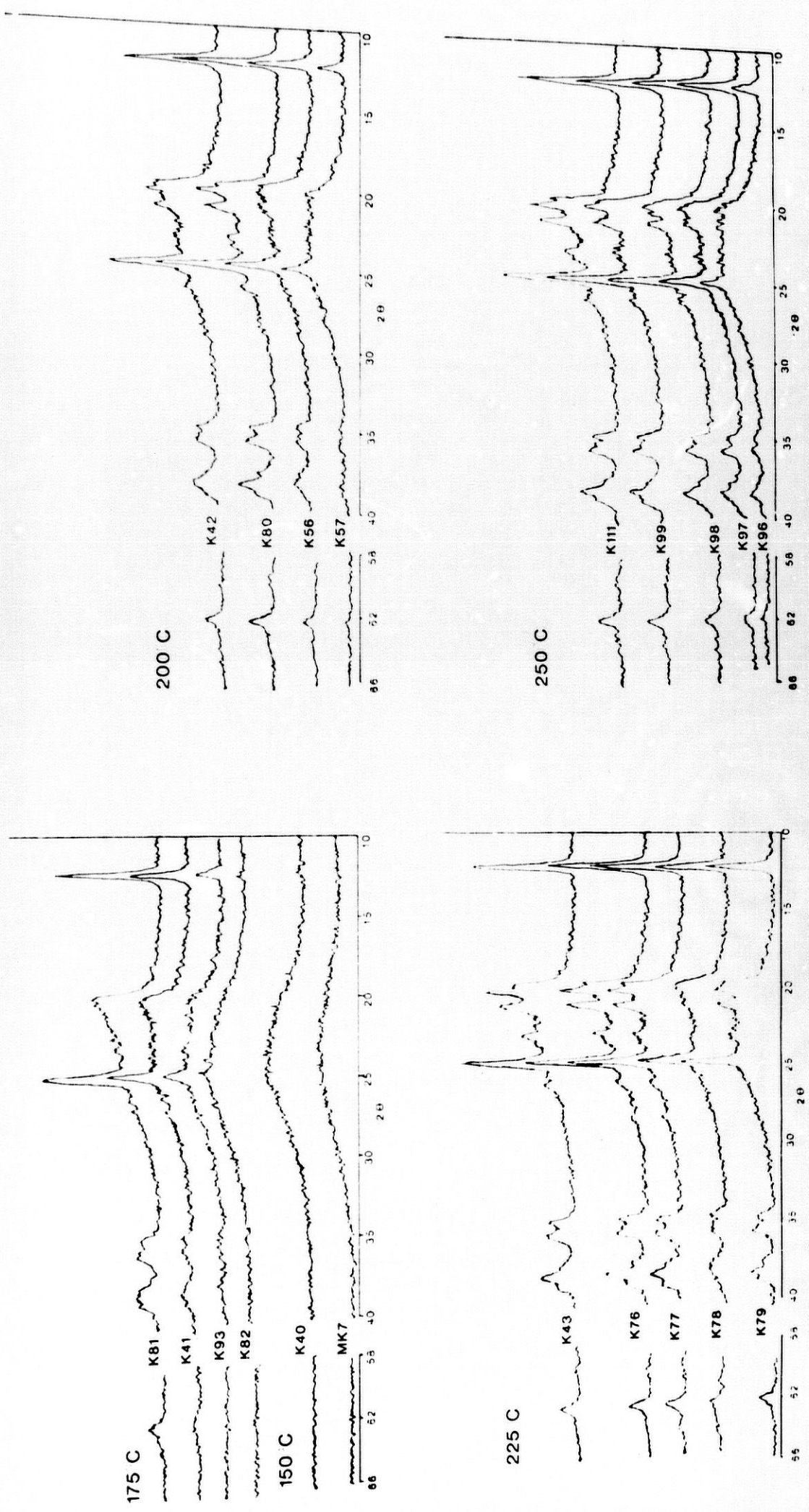


Figura 3.4.
 Diagramas de difracción de rayos-X. Gel MK8, 0.3553.

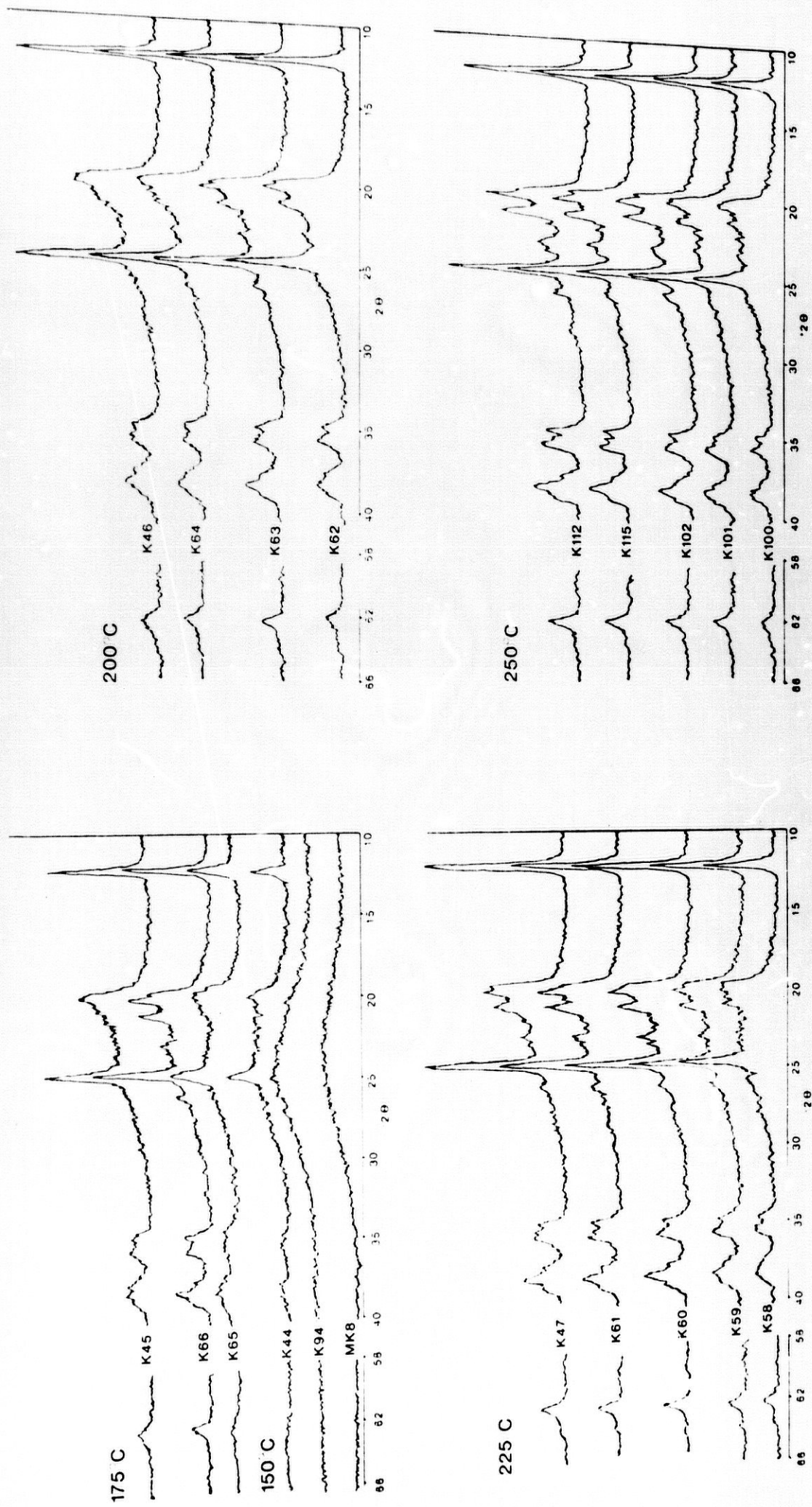


Figura 3.5.
Diagramas de difracción de rayos-X. Gel MK9, 0.402.

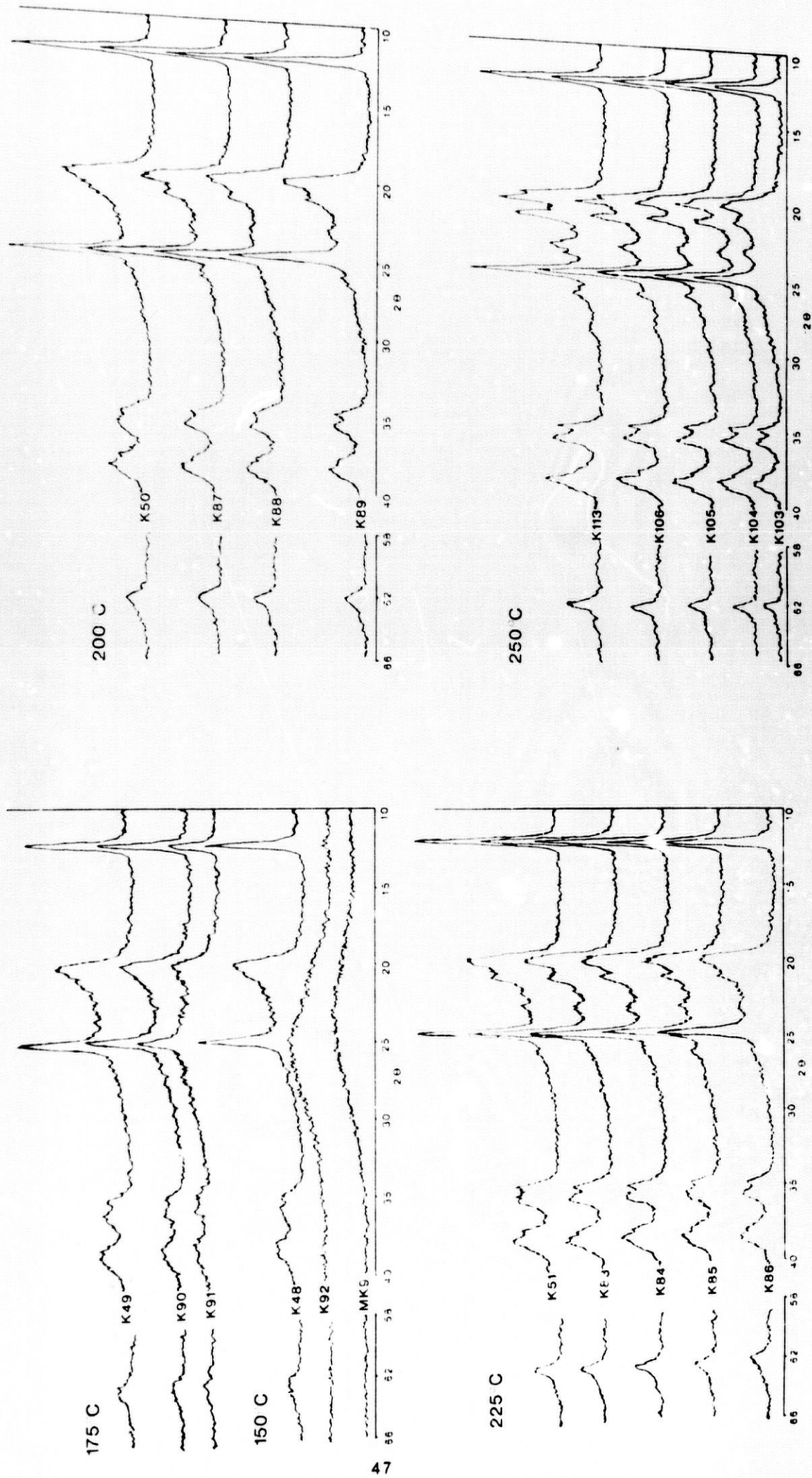


Figura 3.6.
Diagramas de difracción de rayos-X. Gel MK10, 0.462.

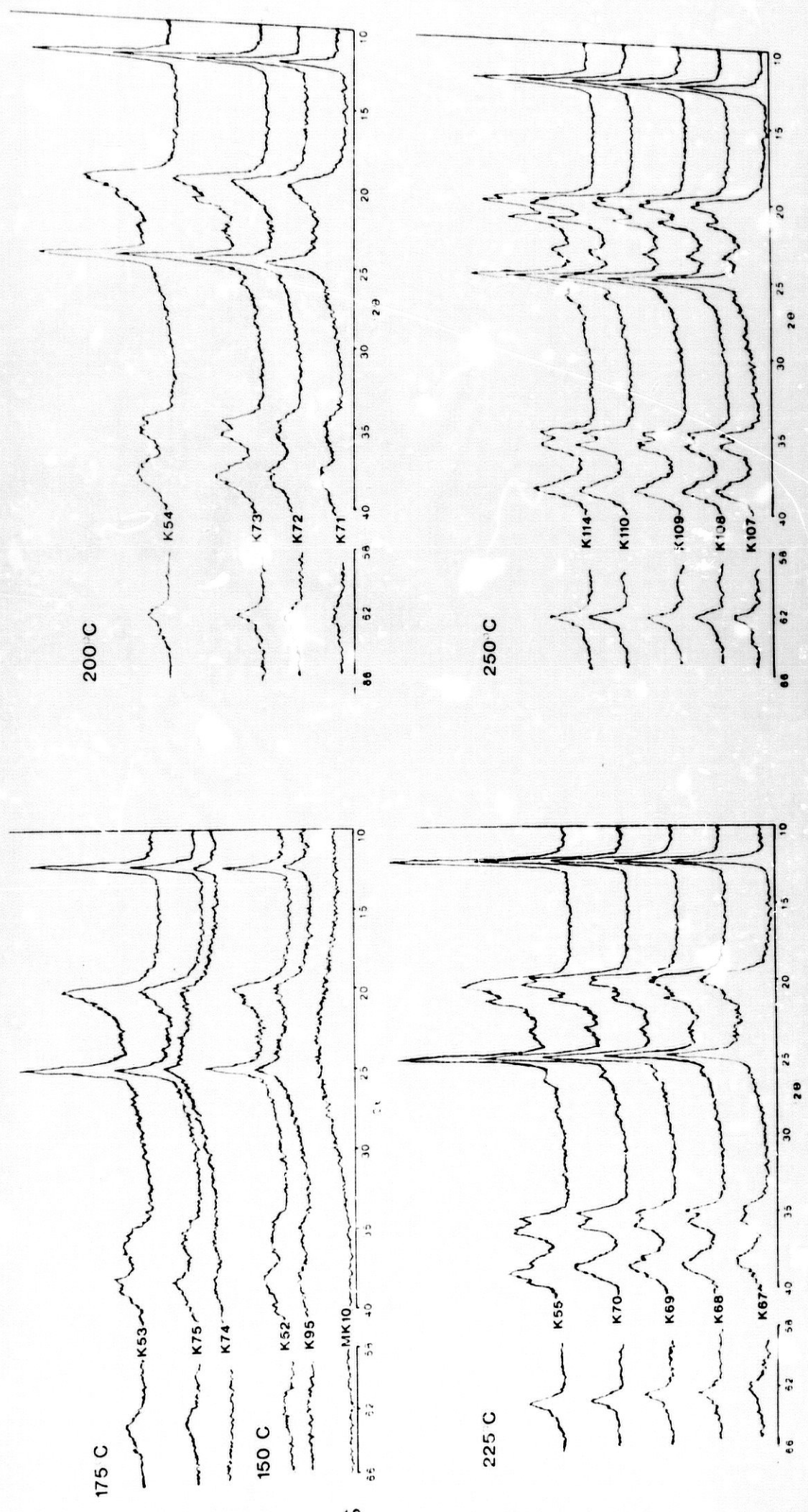


Tabla 3.2.a
 Medida del área de las reflexiones (001), (002) y (060),
 y del índice de Hinckley (I.H.) de las caolinitas
 sintéticas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK7 (0.316)			I.H.
			A ₍₀₀₁₎	A ₍₀₀₂₎	A ₍₀₆₀₎	
K040	150	720	18.2	-	-	-
K082	175	192	11.0	-	-	-
K093	175	360	73.5	78.8	-	-
K041	175	721	141.1	140.6	-	0.31
K081	175	1458	228.4	260.4	84.5	0.23
K057	200	97	74.0	95.5	-	0.45
K056	200	192	149.6	140.6	57.0	0.40
K080	200	361	251.6	282.0	94.6	0.67
K042	200	720	231.3	227.3	88.2	0.46
K079	225	48	175.0	146.2	73.7	0.67
K078	225	115	182.0	202.6	27.0	0.31
K077	225	192	222.7	197.2	93.0	0.67
K076	225	360	278.0	247.7	92.4	0.78
K043	225	792	229.4	210.7	83.8	0.79
K096	250	12	90.0	66.6	-	-
K097	250	24	178.0	189.7	87.0	0.39
K098	250	48	209.0	229.5	92.0	0.52
K099	250	96	216.0	216.5	94.1	0.58
K111	250	192	267.8	265.5	105.0	0.75

Tabla 3.2.b
 Medida del área de las reflexiones (001), (002) y (060),
 y del índice de Hinckley (I.H.) de las caolinitas
 sintéticas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK8 (0.353)			I.H.
			A ₍₀₀₁₎	A ₍₀₀₂₎	A ₍₀₆₀₎	
K094	150	360	-	-	-	-
K044	150	720	118.4	122.5	-	-
K065	175	216	144.9	141.4	18.2	0.35
K066	175	361	189.4	207.2	104.4	0.70
K045	175	720	209.6	258.5	99.0	0.29
K062	200	96	255.0	270.0	62.5	0.45
K063	200	193	273.0	277.2	109.5	0.48
K064	200	360	244.2	279.7	120.0	0.34
K046	200	722	321.4	330.8	152.0	0.30
K058	225	48	200.3	222.3	90.0	0.43
K059	225	96	235.1	236.0	102.2	0.54
K060	225	216	264.7	255.4	111.2	0.65
K061	225	360	265.3	264.8	119.0	0.79
K047	225	791	318.1	294.7	118.3	0.59
K100	250	12	155.4	181.0	72.6	0.53
K101	250	24	219.3	235.2	109.2	0.59
K102	250	48	245.5	290.3	93.5	0.85
K115	250	96	281.6	280.0	130.0	0.71
K112	250	192	312.7	294.5	148.8	0.91

Tabla 3.2.c
 Medida del área de las reflexiones (001), (002) y (060),
 y del índice de Hinckley (I.H.) de las caolinitas
 sintéticas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK9 (0.402)			I.H.
			A ₍₀₀₁₎	A ₍₀₀₂₎	A ₍₀₆₀₎	
K092	150	360	16.3	-	-	-
K048	150	763	286.0	303.7	-	0.20
K091	175	192	160.8	135.2	26.3	-
K090	175	360	235.6	277.2	-	-
K049	175	726	297.4	309.5	-	0.37
K089	200	96	323.0	362.4	152.0	0.40
K088	200	193	289.8	311.4	135.0	0.40
K087	200	361	366.8	358.7	142.6	0.51
K050	200	722	333.9	340.1	151.9	0.34
K086	225	48	275.8	321.6	155.1	0.33
K085	225	96	280.8	272.0	140.3	0.52
K084	225	192	333.2	368.0	153.2	0.42
K083	225	360	362.9	354.1	170.0	0.50
K051	225	736	370.8	284.5	166.0	0.37
K103	250	14	207.1	192.7	97.2	0.58
K104	250	24	290.3	286.1	127.3	0.68
K105	250	48	304.6	306.0	130.9	0.71
K106	250	96	358.6	336.6	181.0	0.77
K113	250	191	332.1	311.2	178.8	0.89

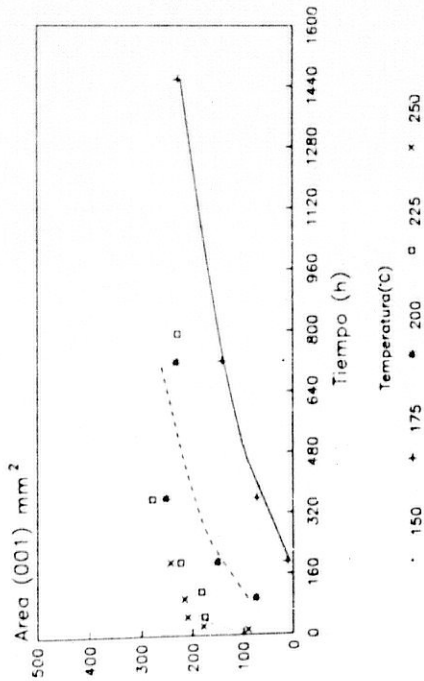
Tabla 3.2.d
 Medida del área de las reflexiones (001), (002) y (060),
 y del índice de Hinckley (I.H.) de las caolinitas
 sintéticas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK10 (0.462)			I.H.
			A ₍₀₀₁₎	A ₍₀₀₂₎	A ₍₀₆₀₎	
K095	150	360	111.2	136.5	-	-
K052	150	723	194.4	207.5	-	0.25
K074	175	216	76.5	63.0	-	-
K075	175	361	188.0	211.8	125.0	0.29
K053	175	720	345.6	288.0	192.0	0.31
K071	200	96	170.8	213.4	-	-
K072	200	191	266.4	264.6	143.8	-
K073	200	361	355.3	374.4	165.8	0.36
K054	200	720	350.7	334.3	198.0	0.43
K067	225	48	235.2	268.3	159.3	0.35
K068	225	96	251.2	303.3	184.0	0.41
K069	225	216	333.8	323.8	158.4	0.47
K070	225	360	364.0	352.0	171.6	0.51
K055	225	721	431.5	414.4	225.0	0.53
K107	250	12	276.8	303.8	138.8	0.53
K108	250	24	302.0	325.6	176.0	0.68
K109	250	48	367.5	361.4	187.2	0.61
K110	250	96	288.0	289.2	203.0	0.79
K114	250	197	333.1	321.8	210.8	0.79

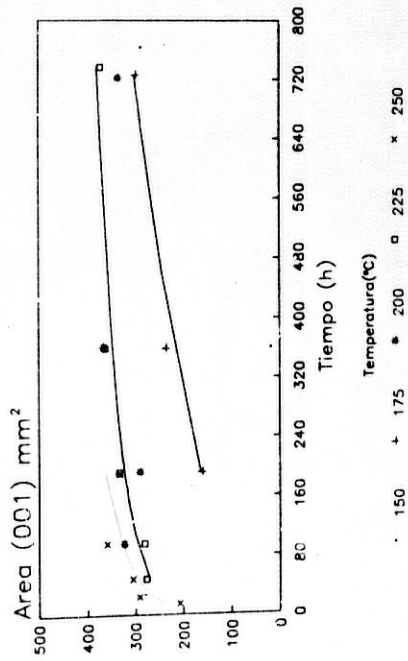
Figura 3.7.

Evolución del Area (001) de la caolinita frente al tiempo a cada temperatura. Cada diagrama corresponde a un Gel.

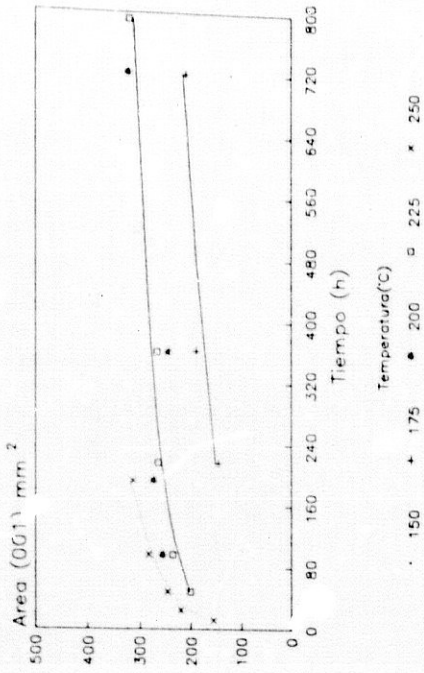
Gel MK7, R=0.316



Gel MK9, R=0.402



Gel MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462

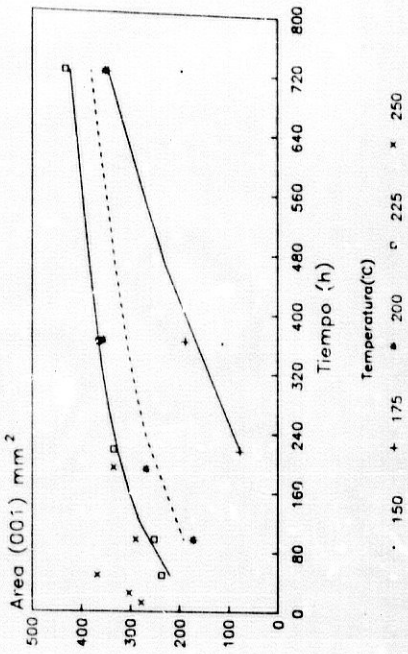
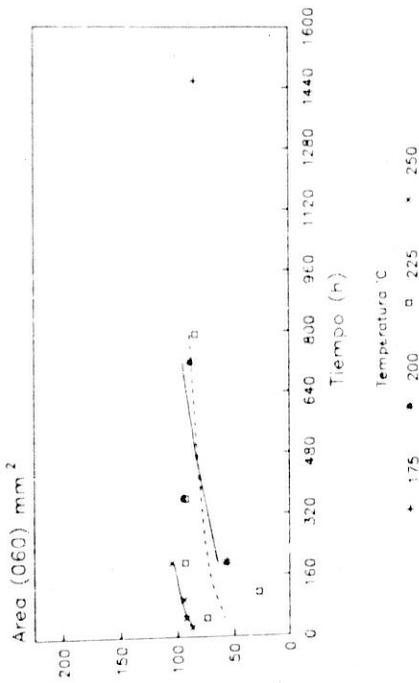


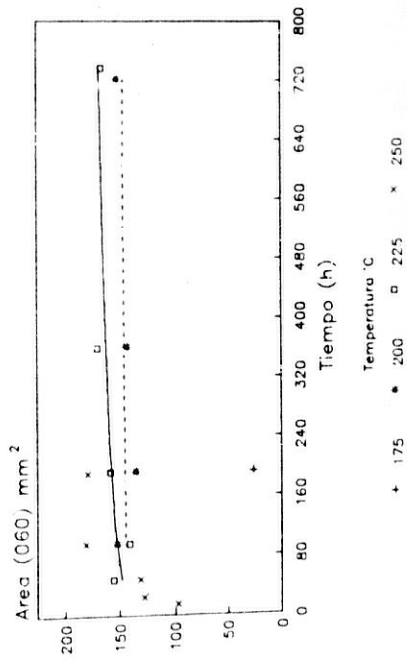
Figura 3.8.

Evolución del Area (060) de la caolinita frente al tiempo para cada temperatura. Cada gráfica responde a un Gel.

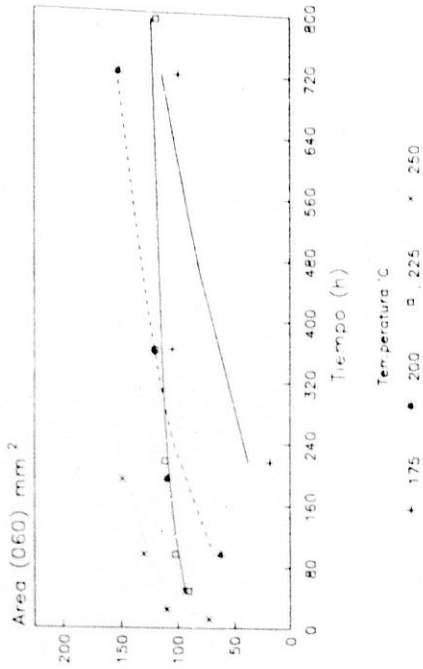
Gel MK7, R=0.361



Gel MK9, R=0.402



el MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462

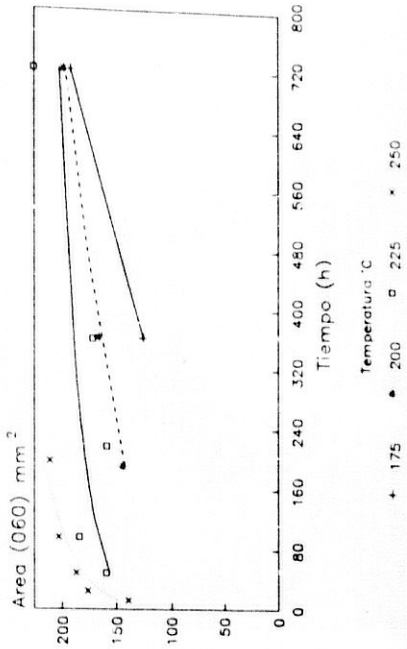
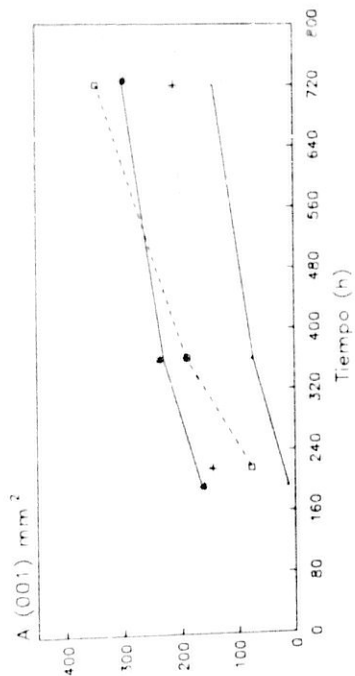


Figura 3.9.

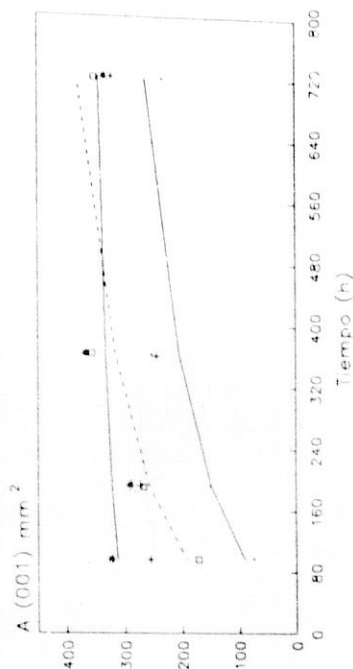
Evolución del Area (001) de la caolinita frente al tiempo en función de la composición del Gel de partida.

T=175°C



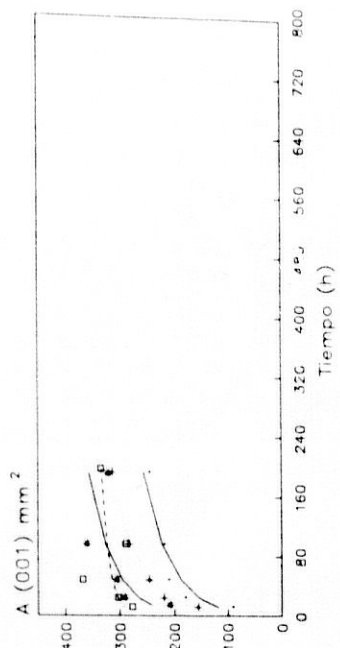
Composición R
 · 0.316 + 0.353 ● 0.402 □ 0.468

T=200°C



Composición R
 · 0.316 + 0.353 ● 0.402 □ 0.468

T=250°C



Composición R
 · 0.316 + 0.353 ● 0.402 □ 0.468

Composición R
 · 0.316 + 0.353 ● 0.402 □ 0.468

Figura 3.10.

Evolución del Area (060) de la caolinita frente al tiempo en función de la composición del Gel de partida.

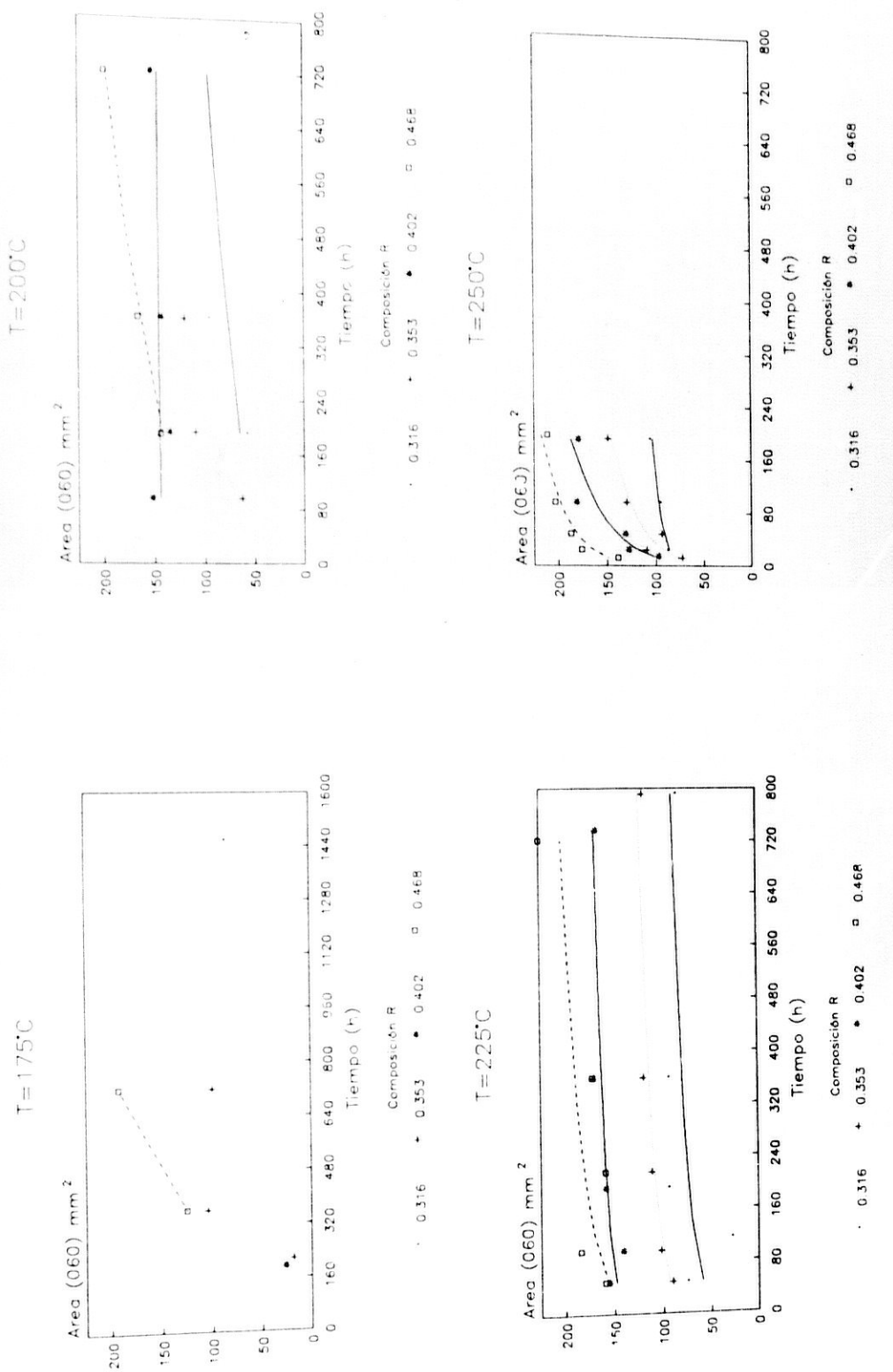
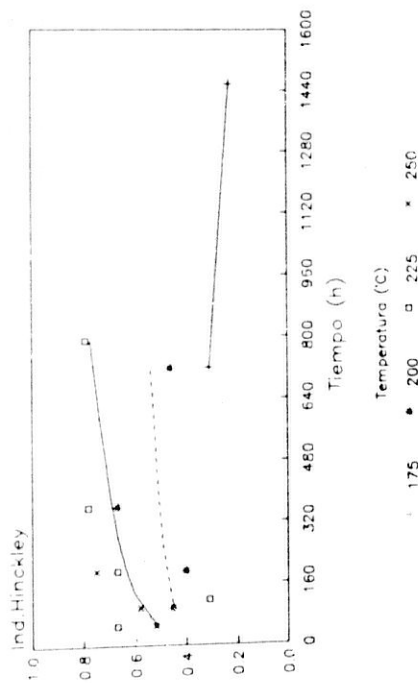


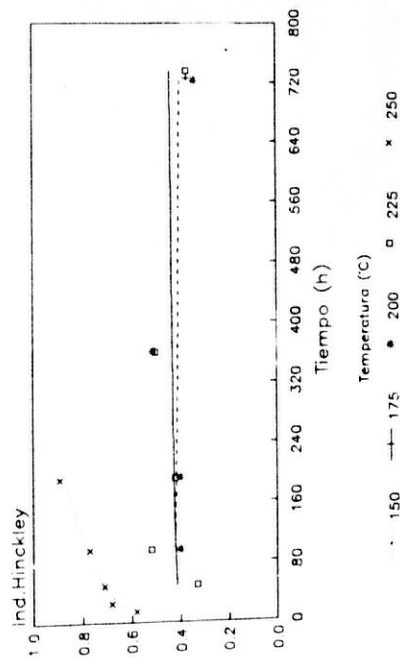
Figura 3.11.

Evolución del Índice de Hinckley durante la síntesis, en función de la temperatura. Cada gráfica responde a un Gel

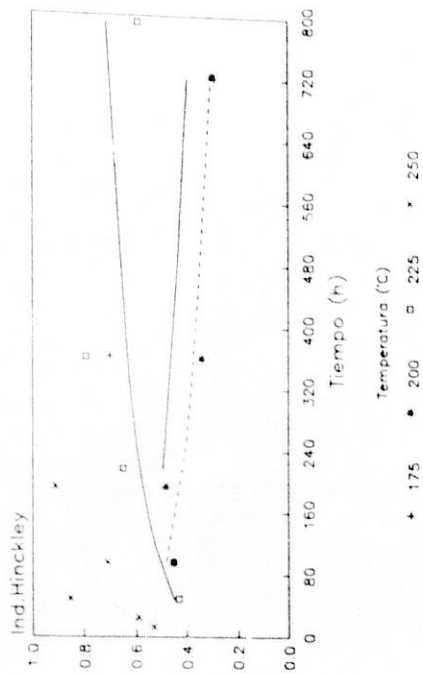
Gel MK7, R=0.316



Gel MK9, R=0.402



Gel MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462

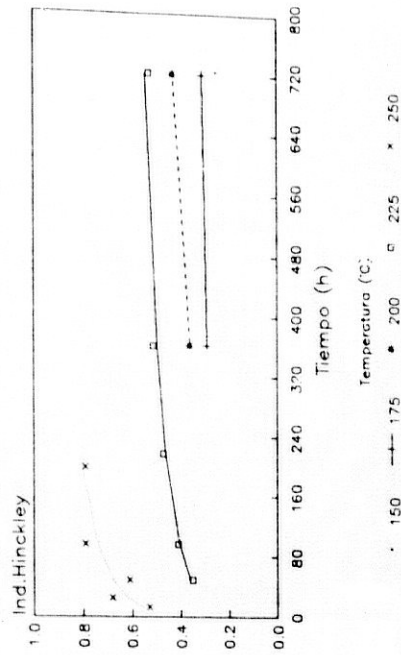
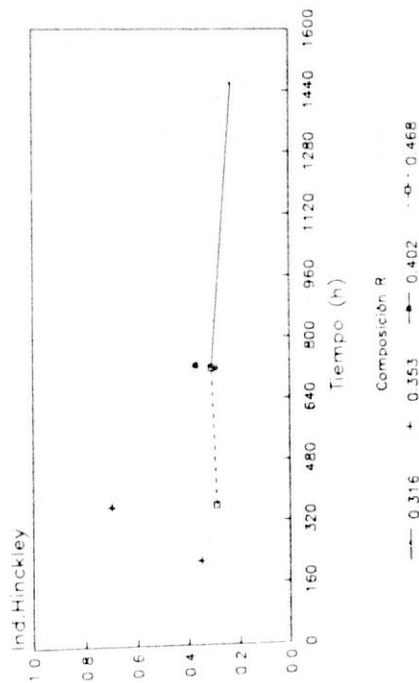


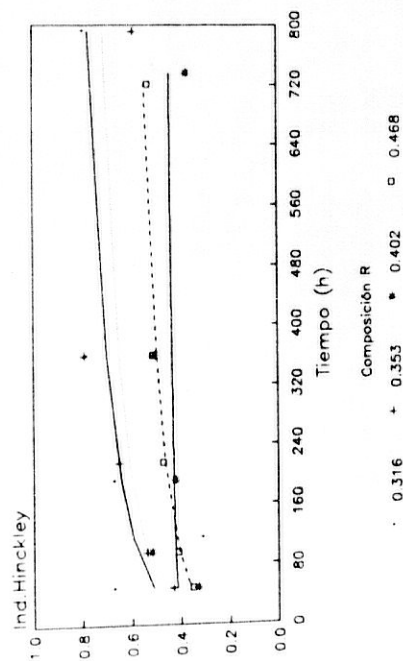
Figura 3.12.

Variación del Índice de Hinckley durante la síntesis,
 en función de la composición del Gel, a cada temperatura

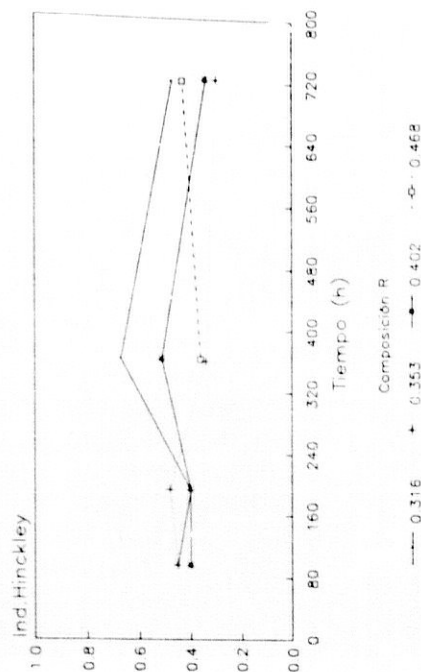
T=175°C



T=225°C



T=200°C



T=250°C

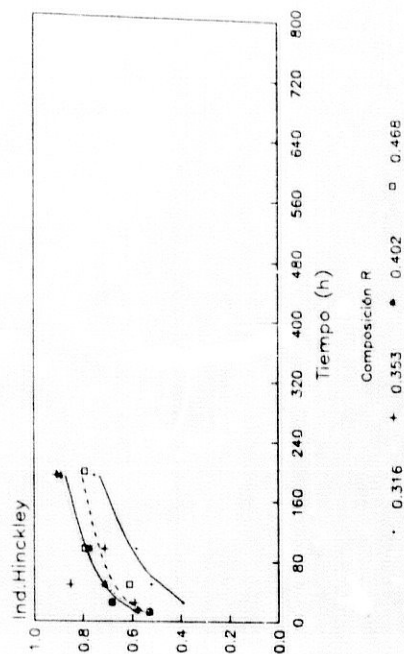
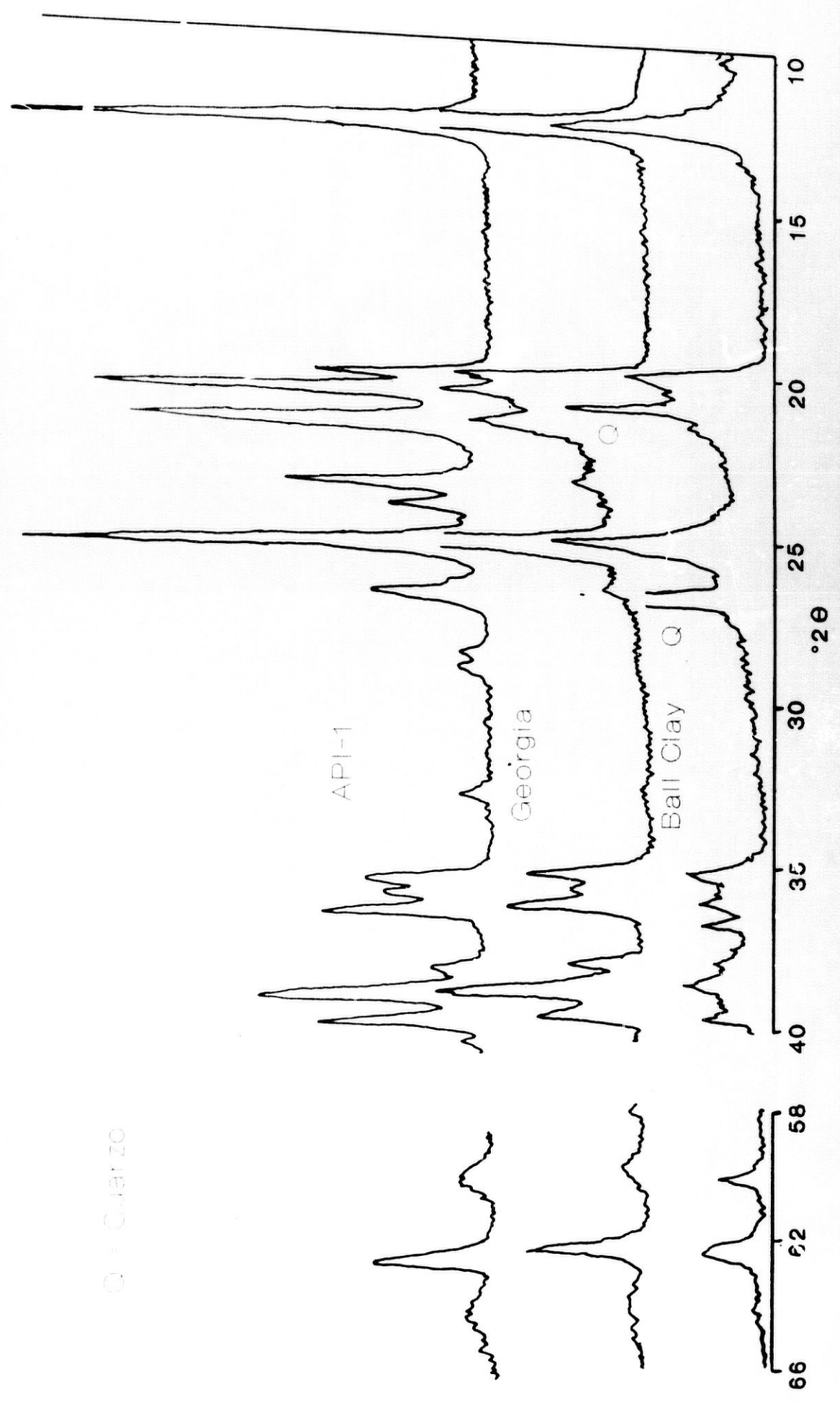


Figura 3.13.

Diagramas de DRX de algunas caolinitas naturales.



3.3. Análisis térmico.

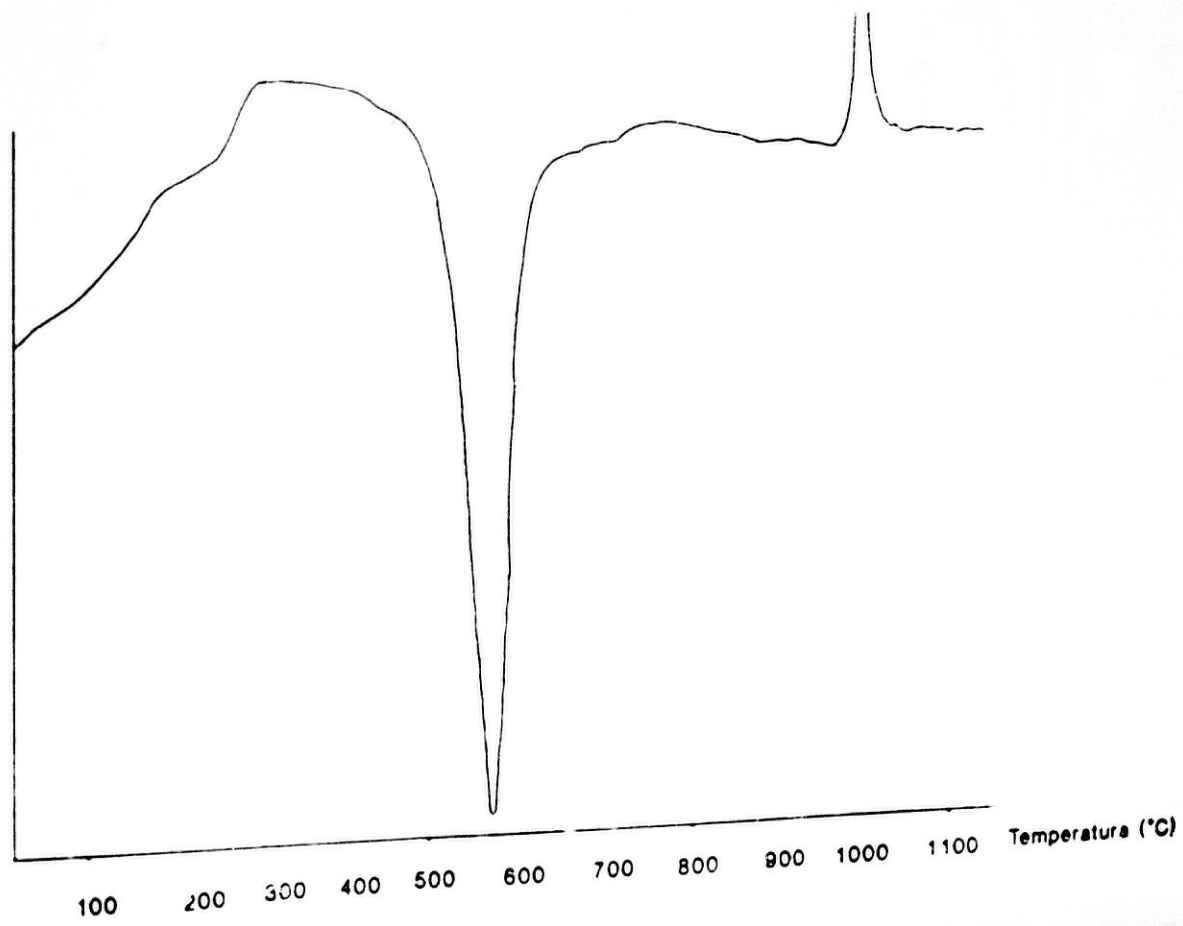
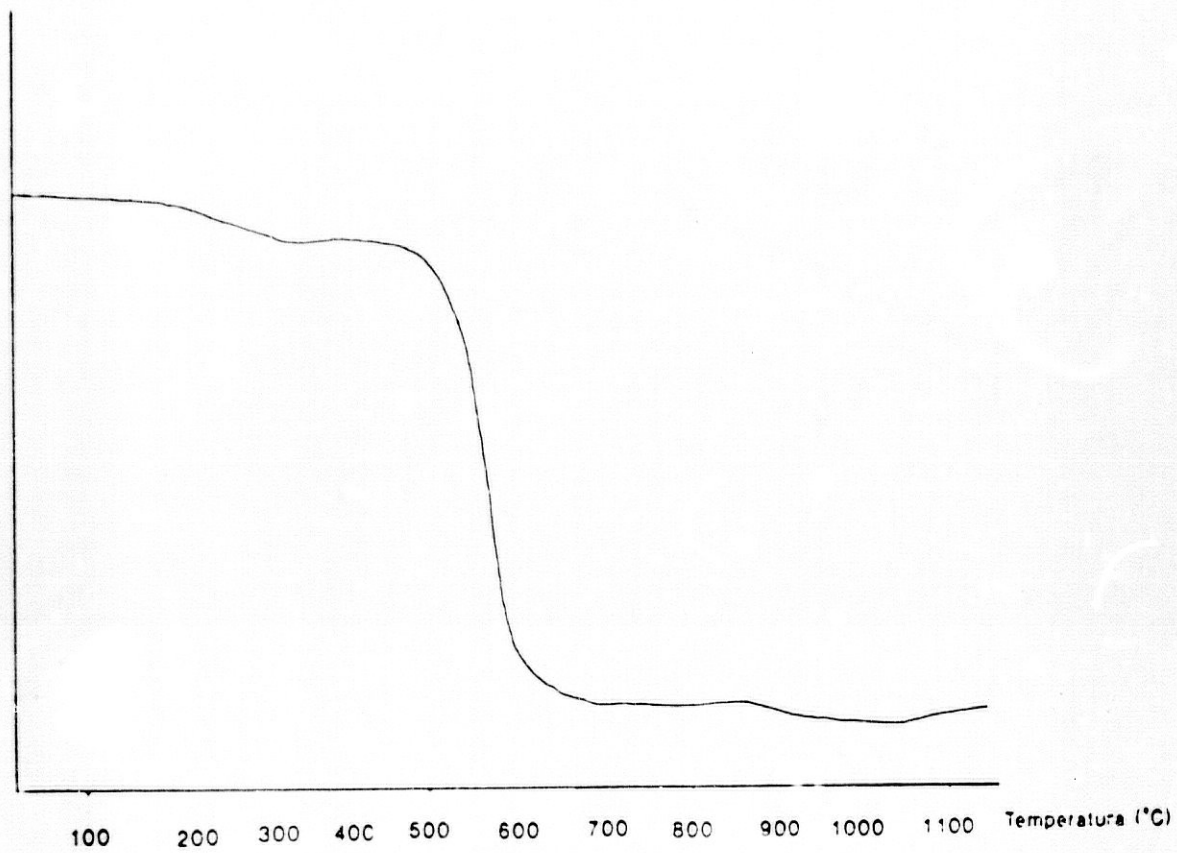
Las curvas de $\Delta T D$ de los minerales del grupo de la caolinita se caracterizan por la existencia de dos picos principales (figura 3.14.). El primero, endotérmico, aparece entre 500 y 600°C y corresponde a la pérdida de los OH, es decir del agua estructural. Como consecuencia de esta pérdida hay una transformación de caolinita a metacaolín. El área de este pico se relaciona directamente con la cantidad de caolinita presente en la muestra. El segundo pico aparece entre 900 y 1000°C; es un pico exotérmico debido a la transformación del metacaolín en mullita y γ -alúmina (Paterson y Swaffield, 1987).

A temperaturas inferiores a 400°C, pueden aparecer algunos picos endotérmicos, que se asocian a la pérdida de agua. Estos son pequeños o inexistentes en caolinitas, siendo mayores y más importantes en haloisitas. Se asocian a agua adsorbida superficialmente (aparece en torno a 100°C), agua interlaminar o agua de geles sílico-alumínicos (Mackenzie, 1957)

El diagrama termogravimétrico correspondiente presentará una pérdida de peso progresiva, por debajo de 400°C, debida al agua adsorbida. Seguidamente aparece la pérdida de peso asociada al agua estructural, que se produce entre 400 y 525°C. Todavía queda un 2-3% de agua que se elimina totalmente entre 525 y 800°C (Grim, 1968).

Tamaño de partícula y cristalinidad influyen en la posición y forma del pico endotérmico. Así, cuando aumenta el tamaño y la cristalinidad se incrementa la temperatura del pico (Grim, 1968). La simetría del pico es función también del tamaño y cristalinidad, correspondiendo los picos más asimétricos a materiales muy pequeños y desordenados (Bramao y col., 1952). Ambos parámetros, temperatura y asimetría (expresada como razón de pendientes), han permitido a algunos autores a clasificar los caolines en grupos de diferente cristalinidad (Bramao y col., 1952; Robertson y Col., 1954; Smikatz-Kloss, 1975).

Figura 3.14
Curvas de ATD y TG de la caolinita API-1.



Sin embargo, Mackenzie (1970) advierte que no es un criterio infalible, siendo frecuentes los casos en que muestras altamente cristalinas presentaban picos asimétricos, correspondientes a politipos más desordenados. Por otra parte, Paterson y Swaffield (1987) indican que la temperatura del pico endotérmico no es una determinación absoluta, estando sujeta a la influencia de factores diversos.

Curvas ATD-TG

Las figuras 3.15. a 3.22. reproducen las curvas de ATD y TG obtenidas para cada una de las muestras de síntesis. Los valores medidos en ellas se presentan en la tabla 3.3. Corresponden al área del pico endotérmico, a su temperatura y asimetría, así como a las pérdidas de peso asociadas con el agua adsorbida y estructural.

La evolución de los geles iniciales con el tiempo y la temperatura muestra la transformación de un material tipo "alofana" hacia caolinita, progresivamente más ordenada. Así, por debajo de 400°C y en numerosas muestras aparecen picos endotérmicos asociados a agua. Estos van disminuyendo en magnitud al aumentar el tiempo y la temperatura, llegando casi a desaparecer en las muestras con tratamientos más prolongados. Esto se refleja en los termogramas en una pérdida de peso que va siendo cada vez menor.

Tabla 3.3.a
 Medida de las pérdidas de peso y área del pico exotérmico
 en los diagramas de análisis térmico de las muestras
 sintetizadas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK7 (0.316)				
			% OH	ATD(OH)	T°C(OH)	Asim.	% H ₂ O
K040	150	720	0.54	4.82	510	-	15.03
K082	175	192	-	3.33	480	-	16.71
K093	175	360	1.79	31.09	510	1.71	14.06
K041	175	721	3.09	89.77	520	1.85	8.53
K081	175	1458	4.30	119.95	535	2.54	7.82
K057	200	97	1.49	29.62	510	1.64	8.99
K056	200	192	2.81	93.11	530	2.02	6.63
K080	200	361	4.86	126.30	550	2.30	7.81
K042	200	720	4.97	133.29	540	2.91	3.51
K079	225	48	3.56	104.49	530	2.73	7.26
K078	225	115	3.26	104.39	520	2.11	8.52
K077	225	192	4.61	156.64	535	2.22	4.71
K076	225	360	5.01	142.18	550	1.95	4.13
K043	225	792	4.89	157.83	540	2.15	4.10
K096	250	12	-	-	-	-	-
K097	250	24	-	-	-	-	-
K098	250	48	-	-	-	-	-
K099	250	96	-	-	-	-	-
K111	250	192	-	-	-	-	-

% OH = % pérdida de peso a 550°C, medida por TG; ATD(OH)=
 área del pico endotérmico, en ATD; T°C(OH)= temperatura del
 pico endotérmico, de ATD; Asim.= asimetría del pico
 endotérmico de ATD; % H₂O= pérdida de peso total medida por
 TG.

Tabla 3.3.b
 Medida de las pérdidas de peso y área del pico exotérmico
 en los diagramas de análisis térmico de las muestras
 sintetizadas

Gel MK8 (0.353)

Ref.	T(°C)	t(h)	% OH	ATD(OH)	T°C(OH)	Asim	% H ₂ O
K094	150	360	-	5.69	480	-	18.13
K044	150	720	2.42	50.78	520	1.66	14.21
K065	175	216	3.93	76.70	490	1.82	9.05
K066	175	361	4.68	129.14	550	2.68	4.48
K045	175	720	5.40	146.73	530	2.74	6.16
K062	200	96	5.35	158.66	540	3.24	6.25
K063	200	193	5.38	165.03	550	3.18	6.19
K064	200	360	5.52	182.35	550	3.20	5.82
K046	200	722	6.04	201.17	550	3.00	4.35
K058	225	48	4.39	123.39	530	2.84	5.88
K059	225	96	4.02	149.46	550	3.19	6.30
K060	225	216	5.70	177.84	540	2.77	4.47
K061	225	360	5.48	182.38	550	2.89	4.27
K047	225	791	7.06	200.26	550	2.72	2.35
K100	250	12	-	-	-	-	-
K101	250	24	-	-	-	-	-
K102	250	48	-	-	-	-	-
K115	250	96	-	-	-	-	-
K112	250	192	-	-	-	-	-

% OH = % pérdida de peso a 550°C, medida por TG; ATD(OH)=
 área del pico endotérmico, en ATD; T°C(OH)= temperatura del
 pico endotérmico, de ATD; Asim.= asimetría del pico
 endotérmico de ATD; % H₂O= pérdida de peso total medida por
 TG.

Tabla 3.3.c
 Medida de las pérdidas de peso y área del pico exotérmico
 en los diagramas de análisis térmico de las muestras
 sintetizadas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK9 (0.402)				
			% OH	ATD(OH)	T°C(OH)	Asim.	% H ₂ O
K092	150	360	-	5.66	465	-	14.49
K048	150	763	3.50	140.74	525	1.68	5.47
K091	175	192	2.56	66.59	505	2.00	8.53
K090	175	360	4.34	114.52	525	2.31	16.40
K049	175	726	6.24	161.95	550	2.85	8.62
K089	200	96	6.65	175.43	545	3.76	5.05
K088	200	193	6.12	202.83	550	3.66	14.47
K087	200	361	6.45	173.68	540	3.74	6.50
K050	200	722	6.86	211.10	550	4.34	6.23
K086	225	48	6.89	181.25	545	3.79	4.50
K085	225	96	6.23	172.83	550	4.40	6.99
K084	225	192	7.30	218.37	560	4.15	5.27
K083	225	360	7.17	208.18	555	3.60	8.20
K051	225	736	7.99	238.27	555	4.11	4.53
K103	250	14	-	-	-	-	-
K104	250	24	-	-	-	-	-
K105	250	48	-	-	-	-	-
K106	250	96	-	-	-	-	-
K113	250	191	-	-	-	-	-

% OH = % pérdida de peso a 550°C, medida por TG; ATD(OH)=
 área del pico endotérmico, en ATD; T°C(OH)= temperatura del
 pico endotérmico, de ATD; Asim.= asimetría del pico
 endotérmico de ATD; % H₂O= pérdida de peso total medida por
 TG.

Tabla 3.3.d
 Medida de las pérdidas de peso y área del pico exotérmico
 en los diagramas de análisis térmico de las muestras
 sintetizadas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK10 (0.462)				
			% OH	ATD(OH)	T°C(OH)	Asim.	% H ₂ O
K095	150	360	3.40	37.51	490	1.71	14.99
K052	150	723	3.67	75.71	510	2.00	11.97
K074	175	216	1.43	23.77	510	2.70	11.95
K075	175	361	4.85	106.09	525	3.60	8.52
K053	175	720	4.96	171.03	550	2.30	5.59
K071	200	96	3.69	77.49	530	3.51	12.54
K072	200	191	5.55	144.71	550	3.30	6.29
K073	200	361	6.91	208.38	550	3.09	5.46
K054	200	720	7.24	245.38	520	4.15	4.62
K067	225	48	4.51	140.55	550	3.00	7.90
K068	225	96	7.43	202.80	550	3.00	4.21
K069	225	216	6.33	222.52	545	3.70	3.91
K070	225	360	7.18	236.41	560	3.13	3.46
K055	225	721	8.83	311.30	550	2.54	2.34
K107	250	12	-	-	-	-	-
K108	250	24	-	-	-	-	-
K109	250	48	-	-	-	-	-
K110	250	96	-	-	-	-	-
K114	250	197	-	-	-	-	-

% OH = % pérdida de peso a 550°C, medida por TG; ATD(OH)=
 área del pico endotérmico, en ATD; T°C(OH)= temperatura del
 pico endotérmico, de ATD; Asim.= asimetría del pico
 endotérmico de ATD; % H₂O= pérdida de peso total medida por
 TG.

Pico endotérmico a 550°C

El pico endotérmico crece en tamaño y en temperatura al progresar la síntesis. En la figura 3.23. se representa la evolución del área de este pico con el tiempo, para cada gel. Se produce un aumento del área y, por lo tanto, de la caolinita formada al aumentar el tiempo. A mayor temperatura se forma más cantidad de caolinita. Las curvas dibujadas tienden hacia un límite, correspondiente al máximo de caolinita que se puede formar a cada temperatura cuando se alcanza el equilibrio. Los cuatro geles presentan un comportamiento similar.

Influencia de la composición

Comparando entre sí las muestras obtenidas a partir de cada uno de los cuatro geles, para una misma temperatura (figura 3.24.), se encuentran curvas dispuestas según un gradiente de composición de $R=0.3$ a 0.4 . A un tiempo fijo se forma más caolinita en los geles de composición más cercana a la caolinitica (0.46). El gel MK10, con $R=0.462$, presenta una inversión respecto a los demás, que se corrige al transcurrir el tiempo. De la misma forma que revelaban los datos de DRX, en el gel MK10 hay dificultades para iniciar la formación de cristales. Al cabo de un cierto tiempo se corrige esta inversión y la caolinita formada se corresponde con la disponibilidad de material en el gel inicial.

Pérdida de peso de los OH

La representación de la pérdida de peso correspondiente al agua estructural (figura 3.25.) muestra una evolución similar. No se puede olvidar

que en ambos casos se describe el mismo proceso, pero a través de diferentes parámetros.

Temperatura del pico endotérmico a 550°C

La temperatura del pico endotérmico para cada gel, representada en la figura 3.26., aumenta al prolongarse el tiempo de síntesis. El crecimiento es más rápido a temperaturas más altas, de la misma forma que lo hace el área del pico. A partir de un cierto momento se alcanza una cierta estabilidad, en torno a los 550°C. Aquí coinciden las curvas de 200 y 225°C. Parece que se llega a un cierto grado de cristalinidad, independientemente de la cantidad de caolinita formada. Cuando se alcanza este nivel de ordenación depende de la temperatura: a temperaturas mayores se alcanza antes que a temperaturas más bajas.

Esto se confirma comparando las diferentes composiciones (figura 3.27.). Dejando a un lado los datos de 150°C, escasos y difíciles de interpretar, a 175°C hay aumento de la temperatura del pico, mientras que a 200 y 225°C parece que se ha llegado al máximo.

Asimetría del pico endotérmico a 550°C

La asimetría del pico endotérmico, o la razón de sus pendientes (figura 3.28.) no evoluciona de manera clara. En numerosos casos aumenta cuando lo hacen tiempo y temperatura, lo que está en contra de la mayor cristalinidad de estas muestras, según se pone de relieve por la medida de otros parámetros. No parece ser, por tanto, un parámetro útil para discernir la evolución de la caolinita.

La presencia de haloisita en las muestras no es evidente. A ella se podría adjudicar la pérdida de agua que se produce por debajo de 400°C. Sin embargo, al tratarse se la transformación de un gel sílico-alumínico, cuyo contenido en agua es alto, se puede pensar que la reorganización del material dé lugar a estructuras de corto alcance y a la retención selectiva de agua.

Casi todas las muestras presentan un efecto endotérmico a 700-710°C, que no corresponde a la caolinita. Podría deberse a pequeñas cantidades de pirofilita o de esmectitas (Grim, 1968), que aunque no fuesen detectables por DRX, si lo serían por análisis térmico, que es mucho más sensible. Sin embargo, su presencia en los termogramas de los geles hace difícil pensar en la existencia de estos minerales. Wilding y colaboradores (1977) recogen en una revisión sobre las formas de la sílice que en ópalos de origen biogénico se puede producir un efecto endotérmico por debajo de 700°C, asociado a un pérdida de agua. En el caso presente, podría tratarse de una efecto asociado de alguna manera a sílice amorfa.

Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK7, 0.316.

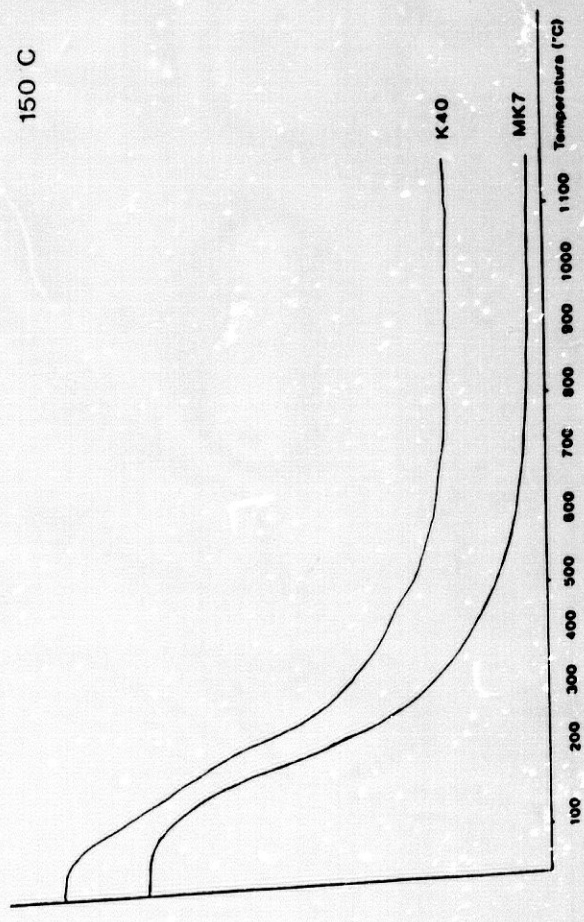
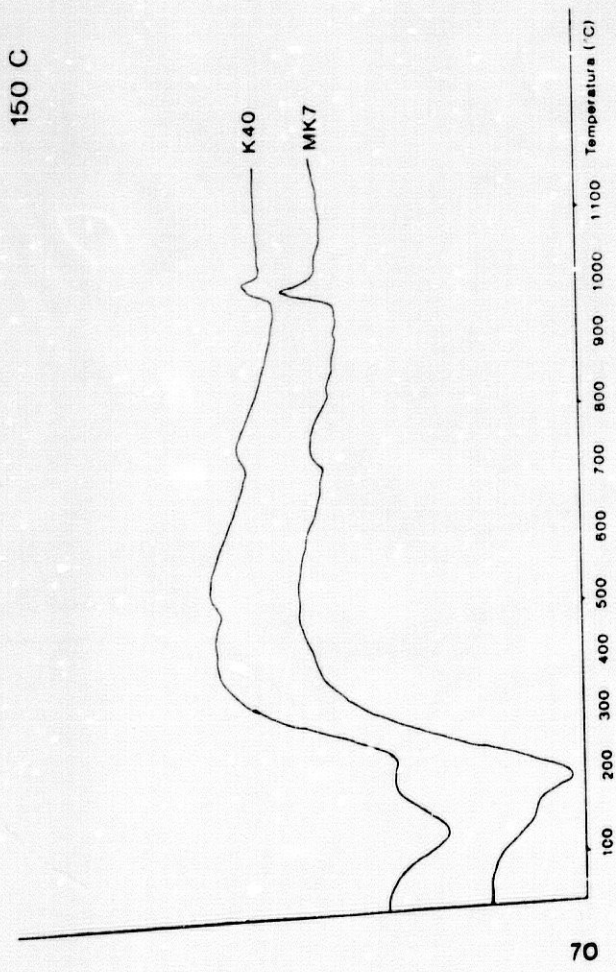
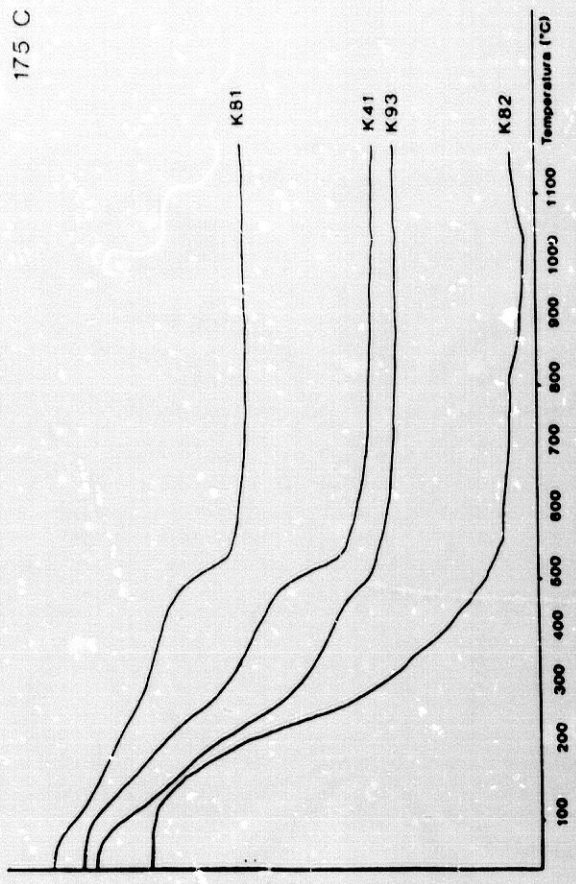
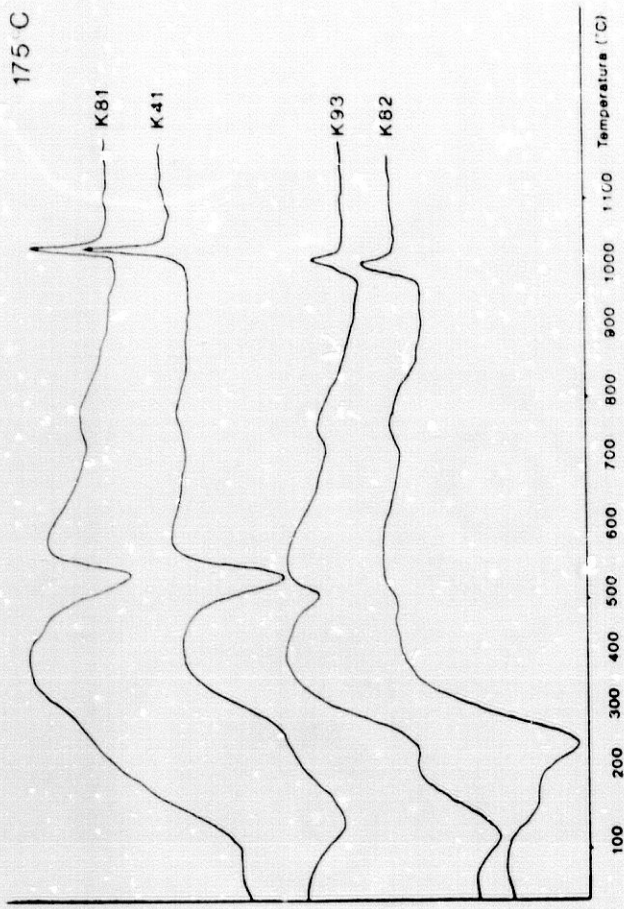


Figura 3.16.
Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK7, 0.316.

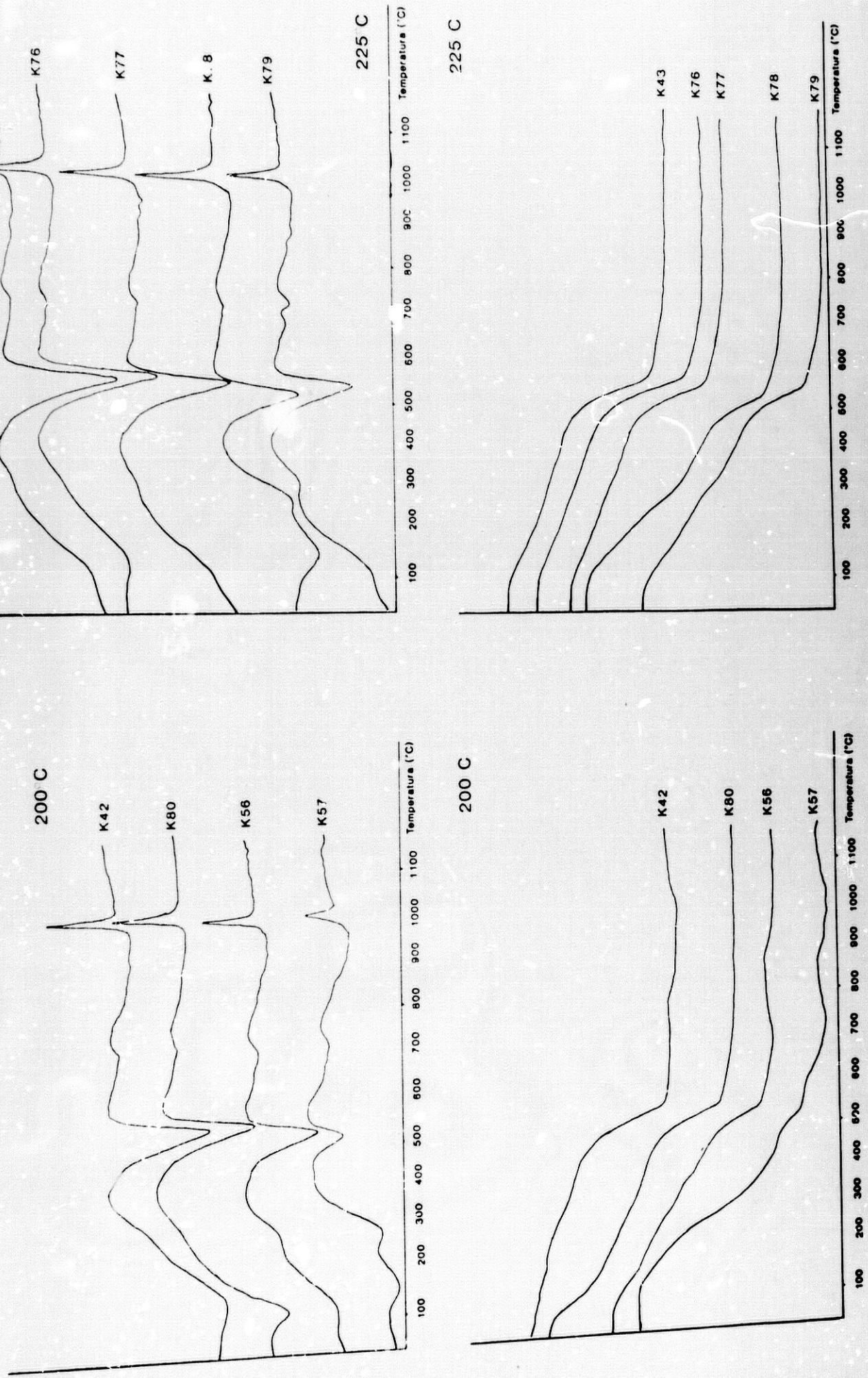


Figura 3.17.
Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK8, 0.353.

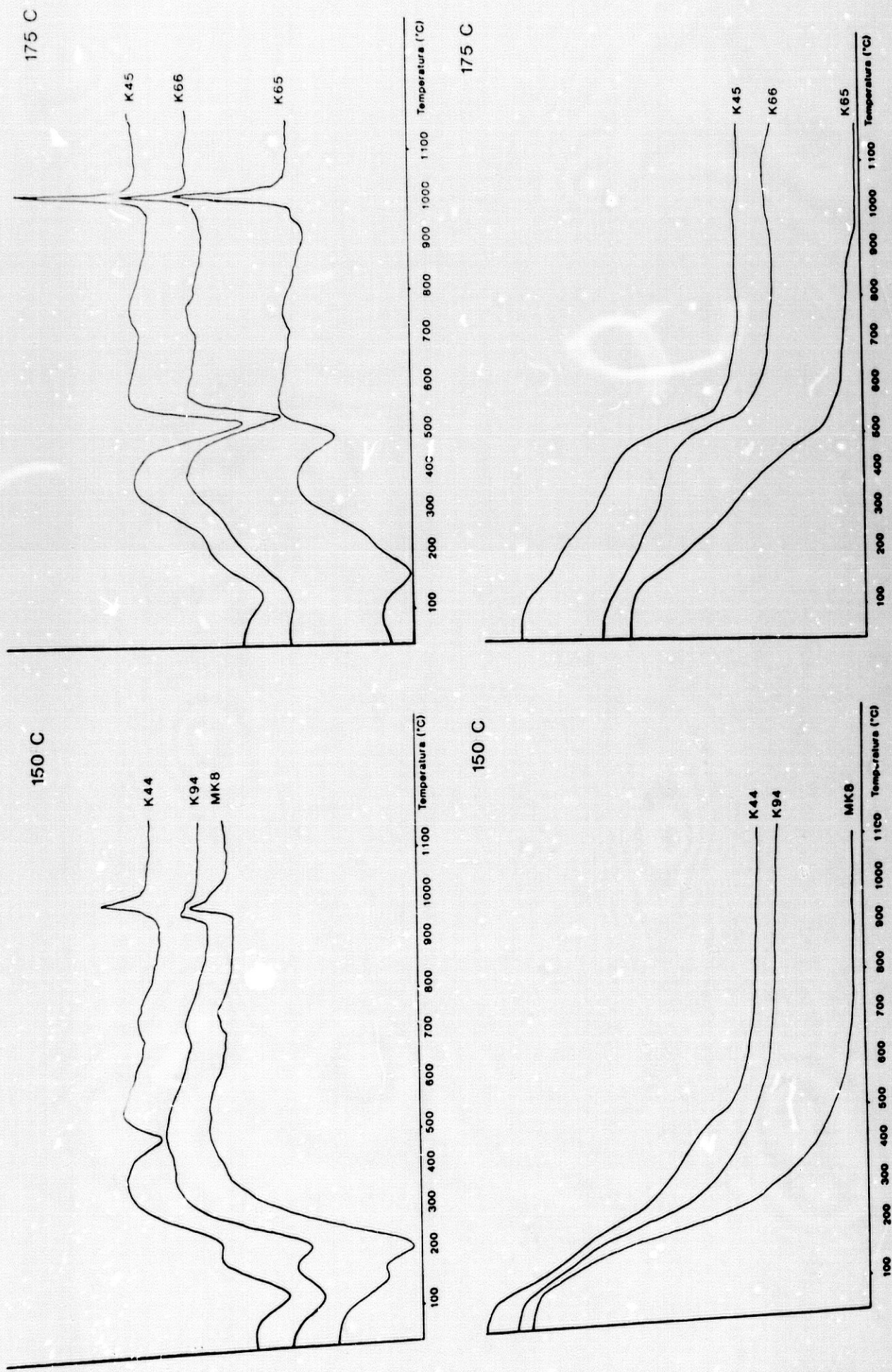


Figura 3.18.
 Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK8, 0.353.

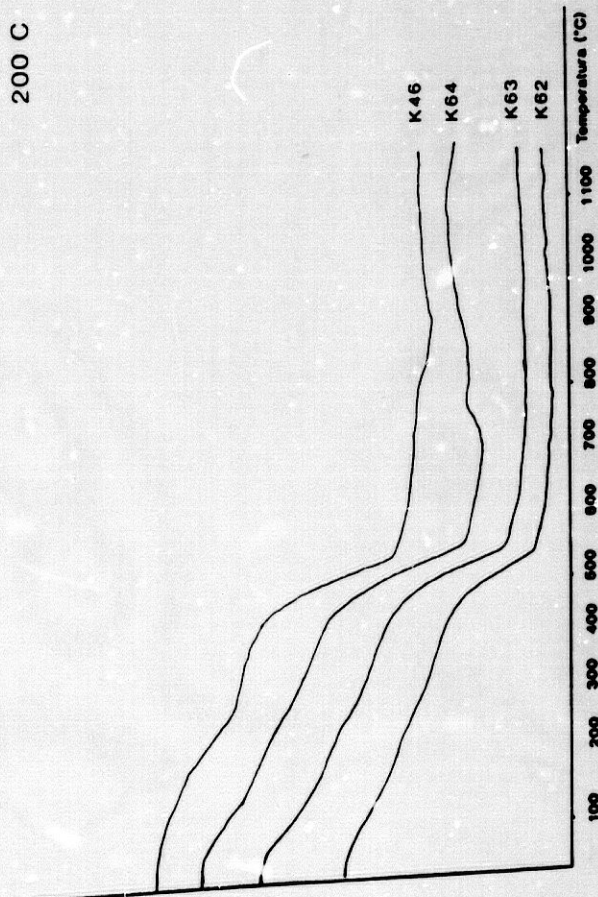
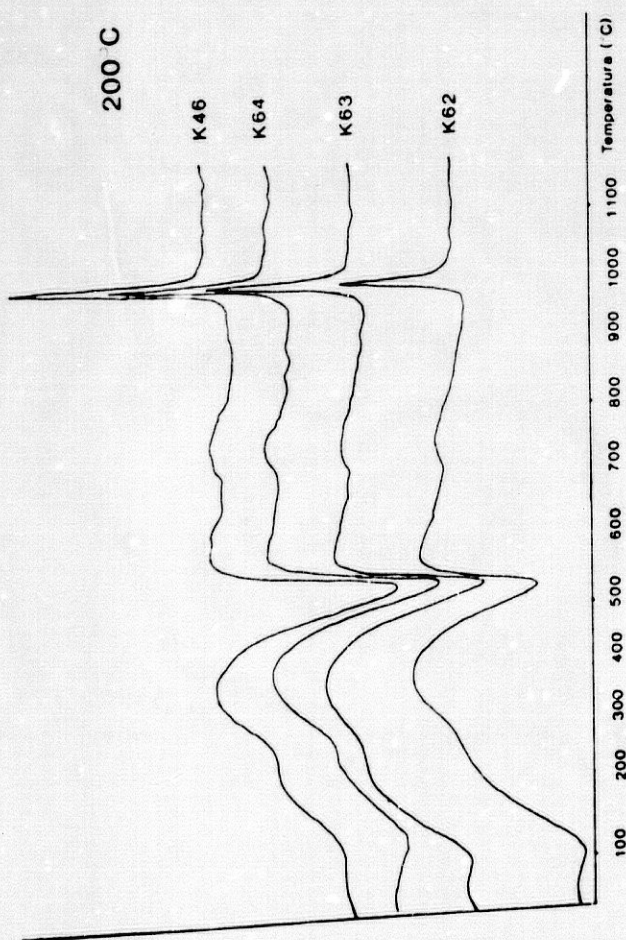
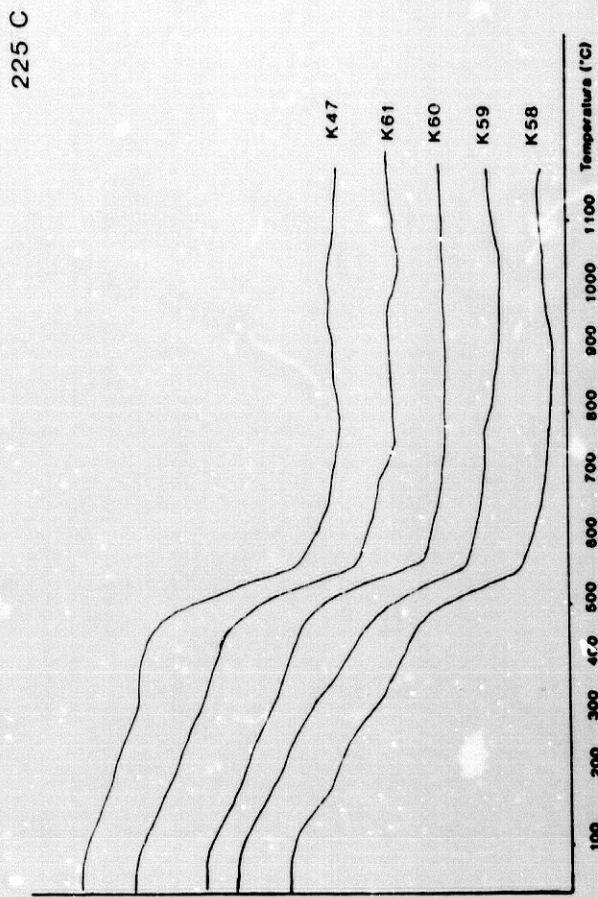
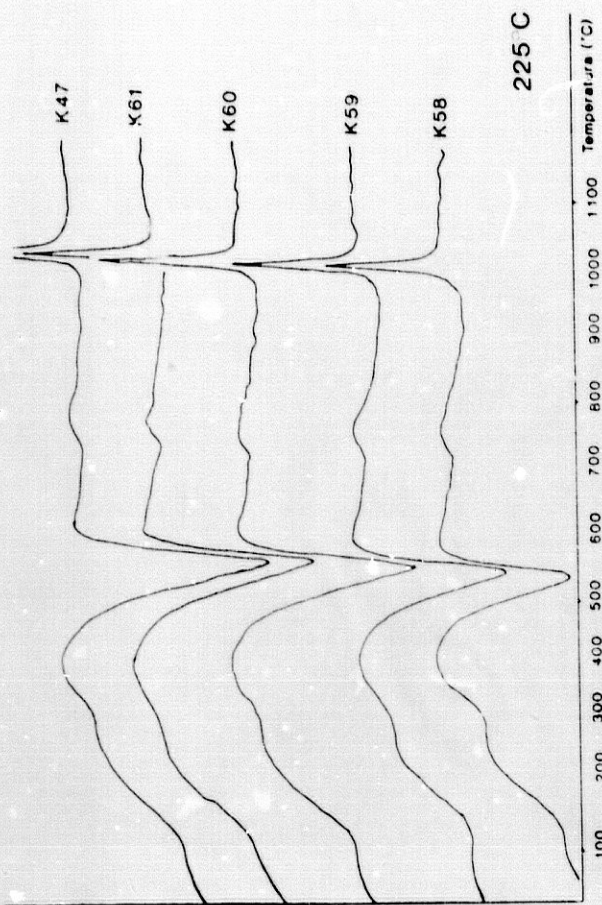


Figura 3.19.
Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK9, 0.402.

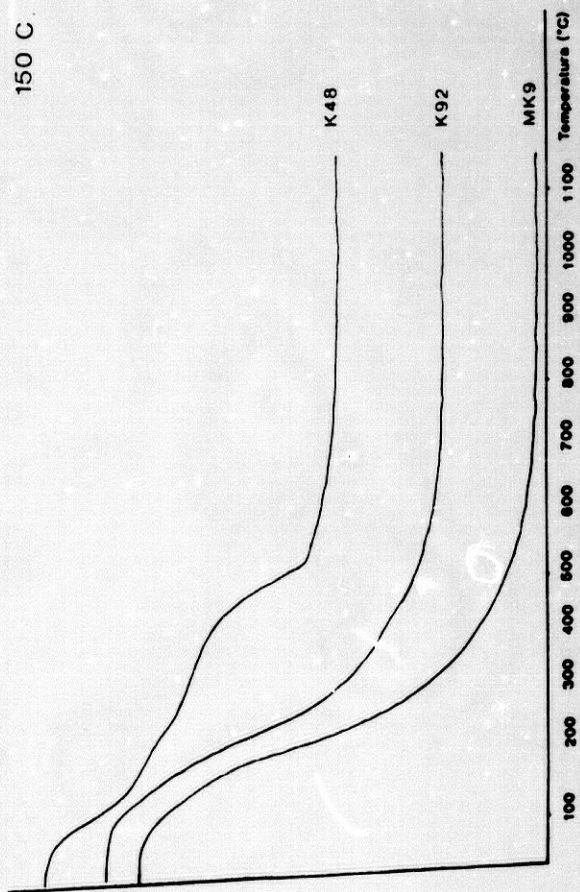
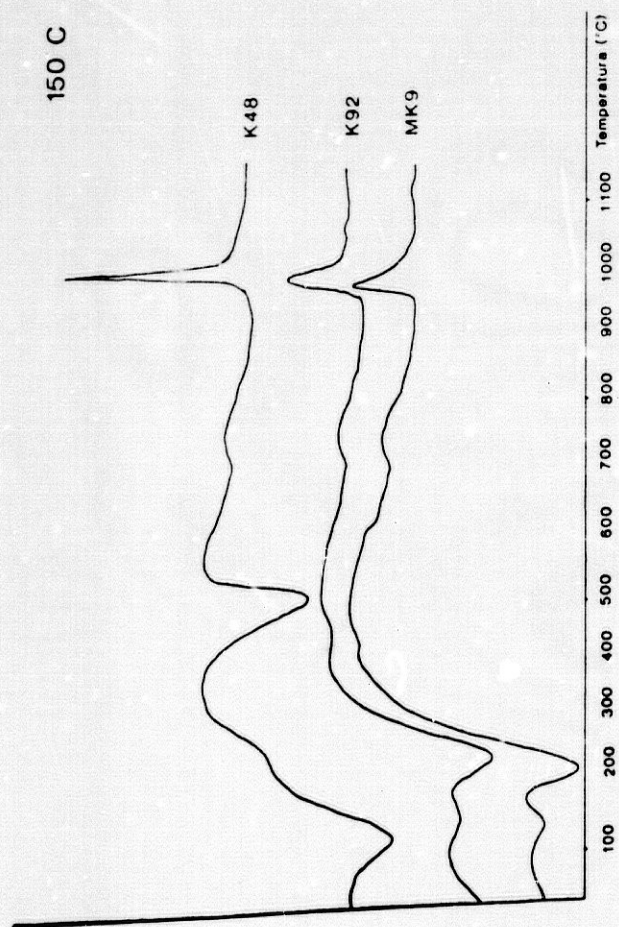
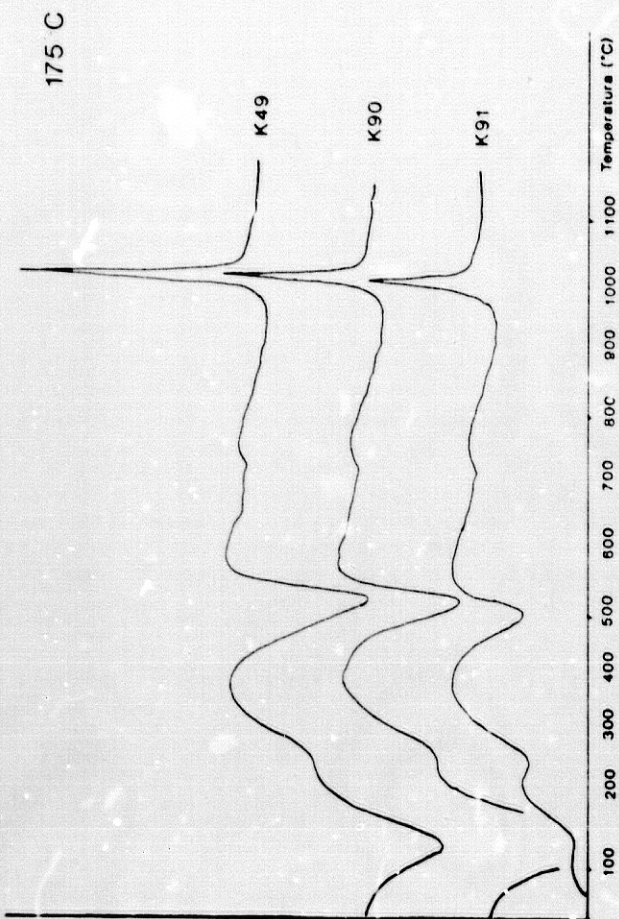


Figura 3.20.
Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK9, 0.402.

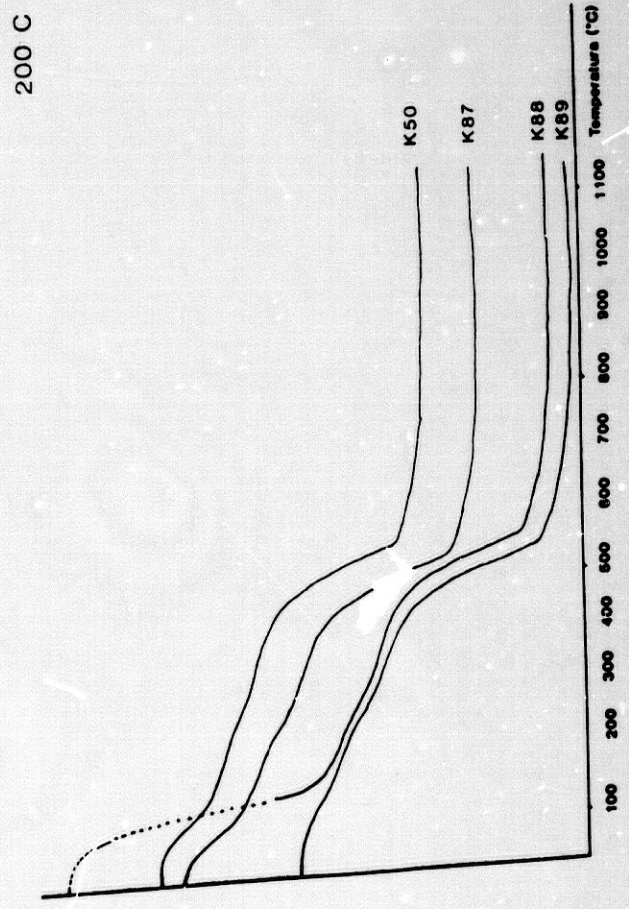
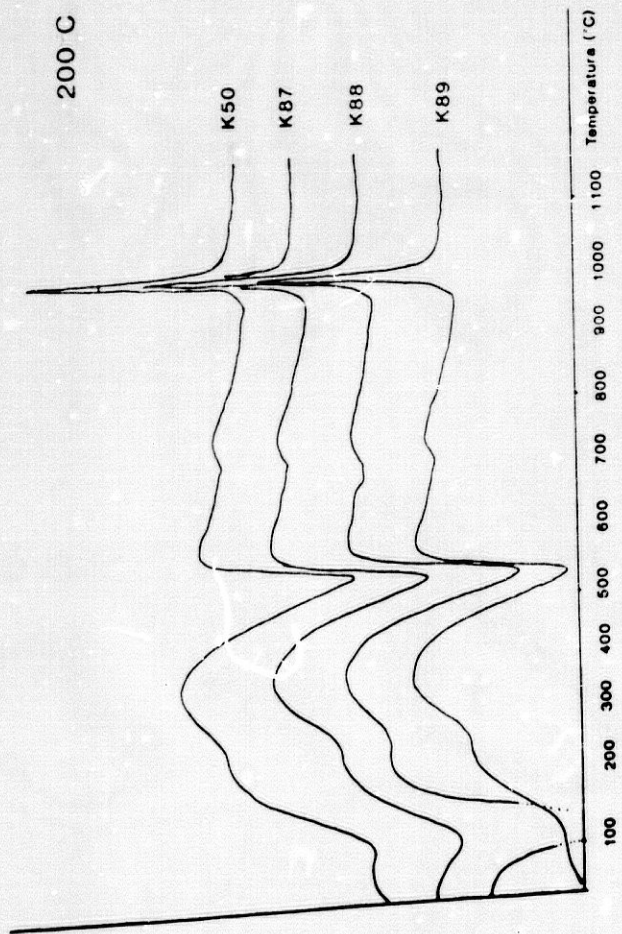
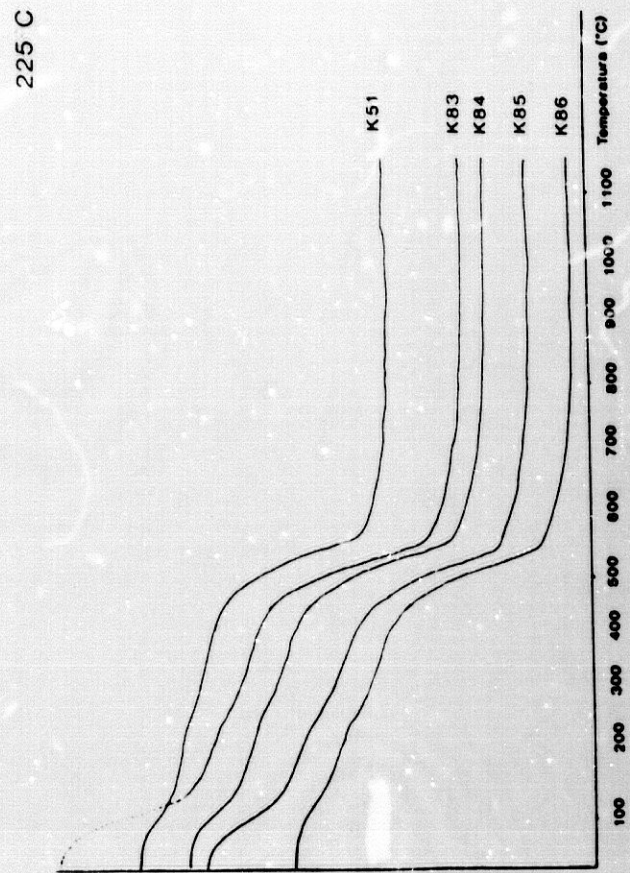
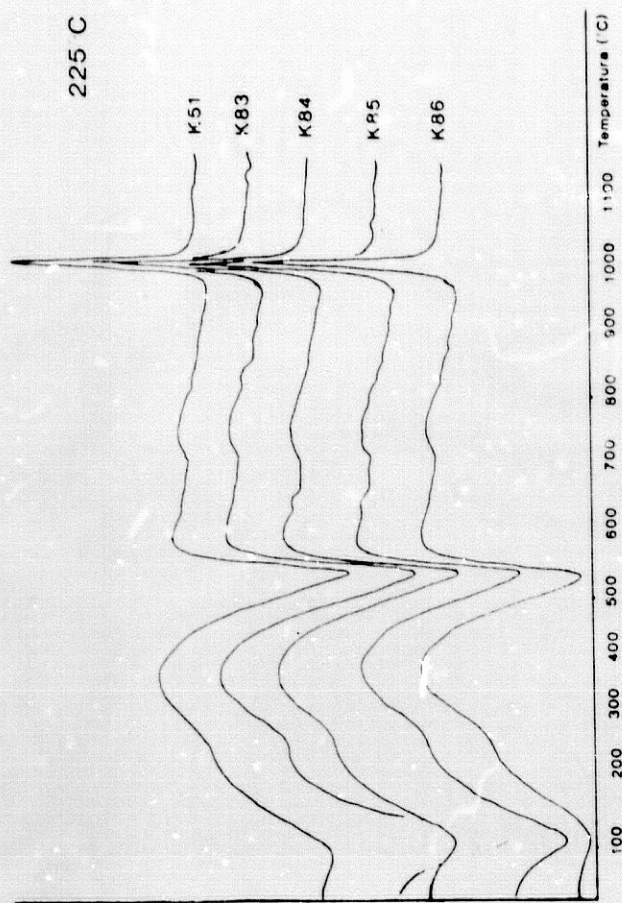


Figura 3.21.
Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK10, 0.462

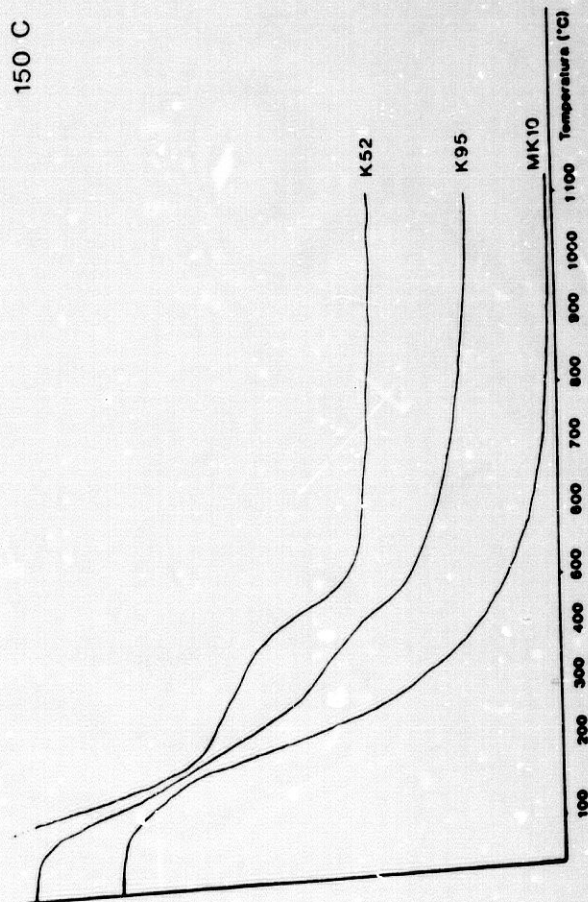
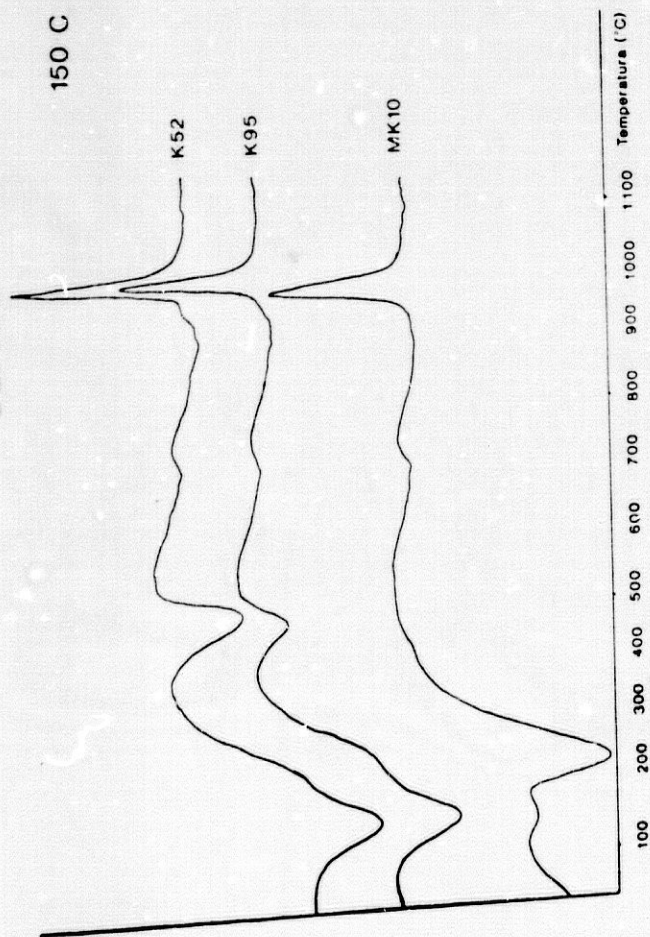
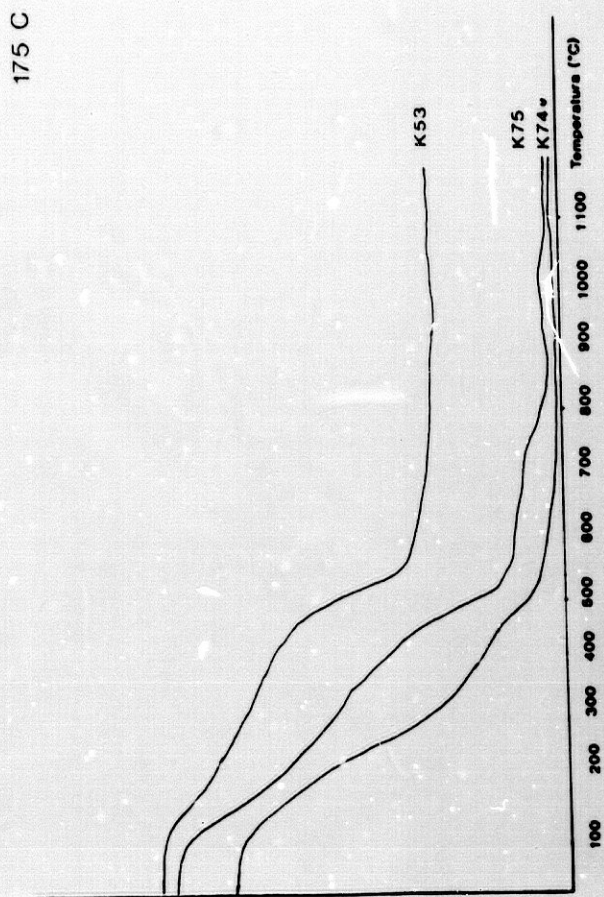
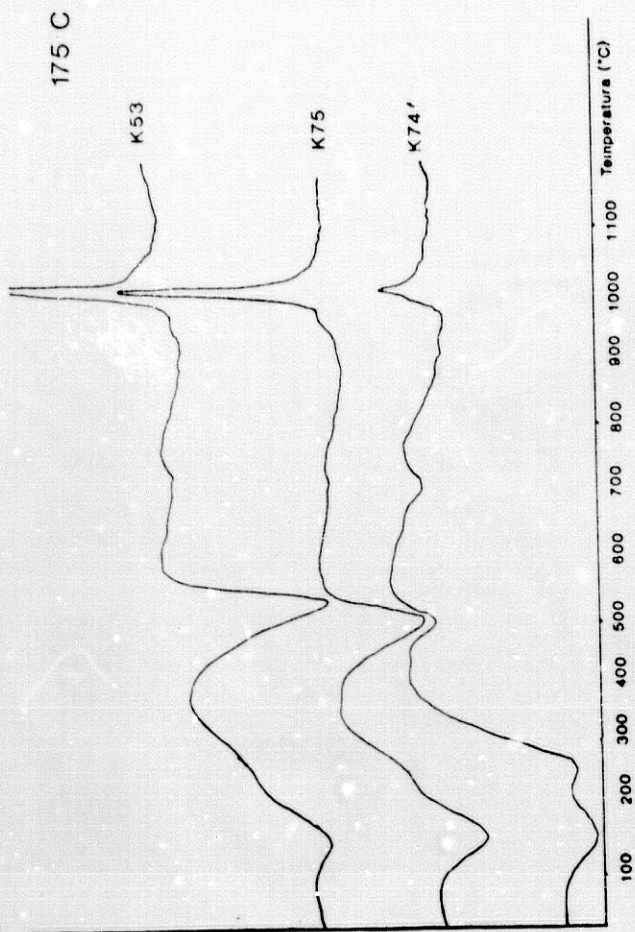


Figura 3.22.
 Curvas de análisis térmico ATD-TG. Gel MK10, 0.462.

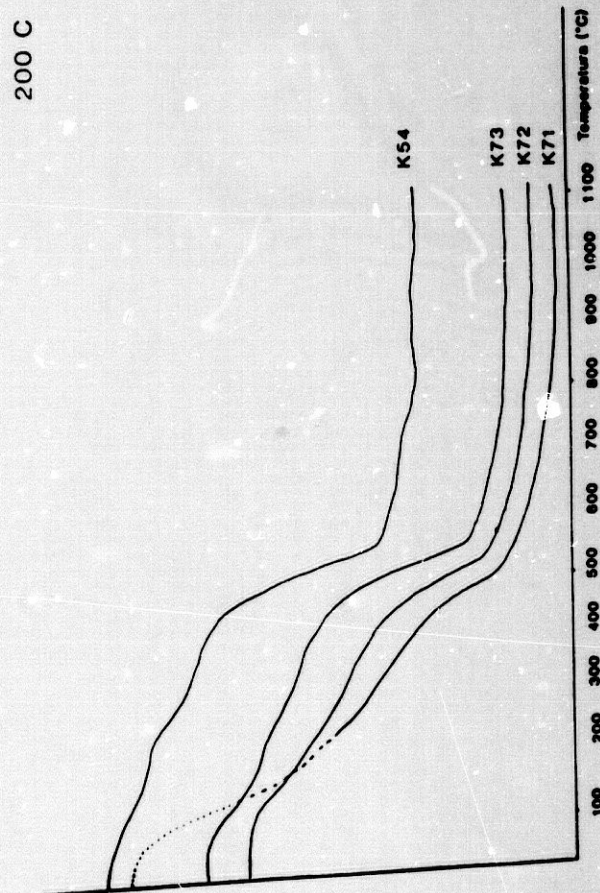
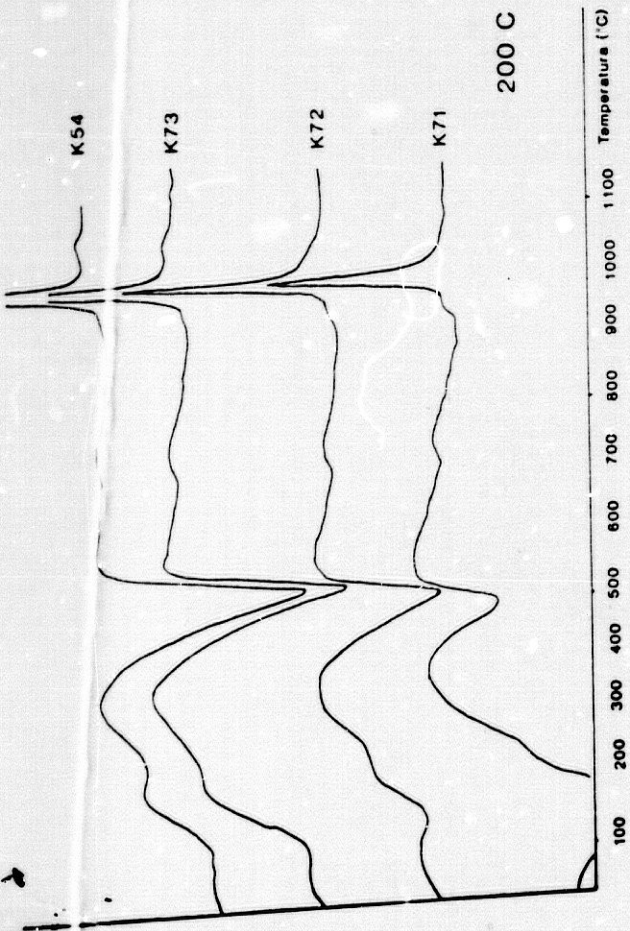
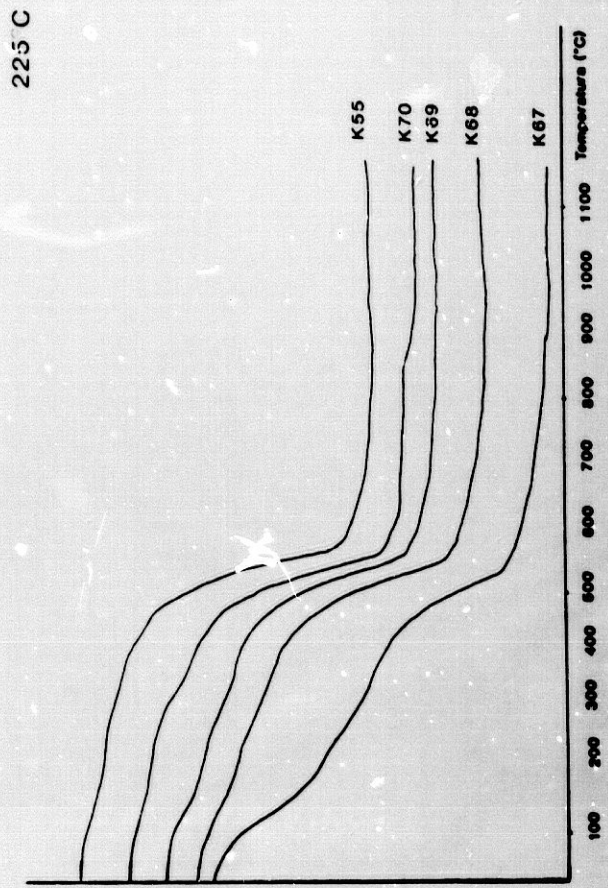
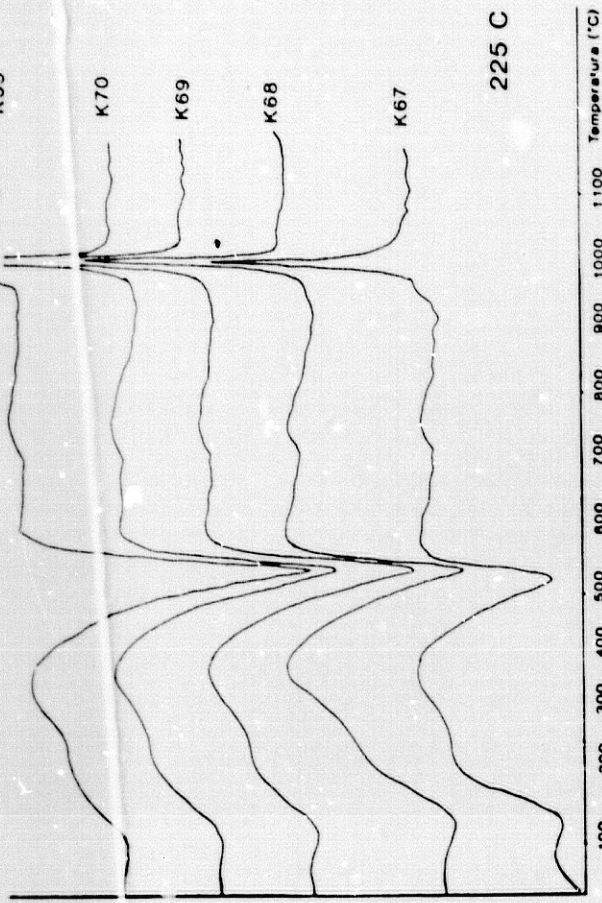
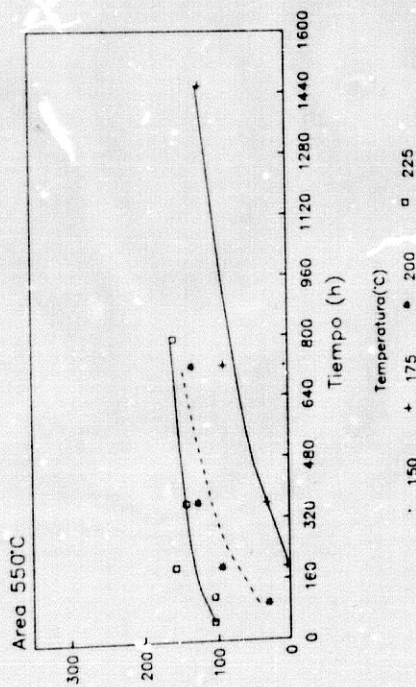


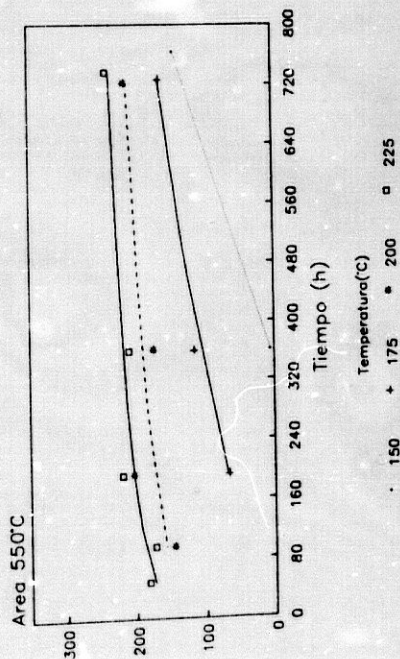
Figura 3.23.

Evolución del pico endotérmico (ATD) a 550° con el tiempo, en función de la temperatura, para cada gel de partida.

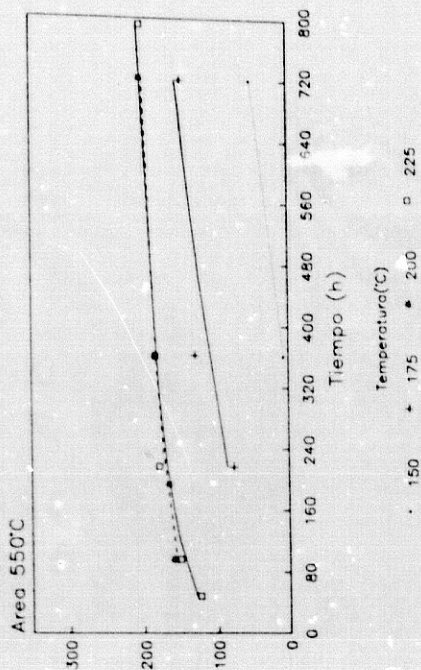
Gel MK7, R=0.316



Gel MK9, R=0.402



Gel MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462

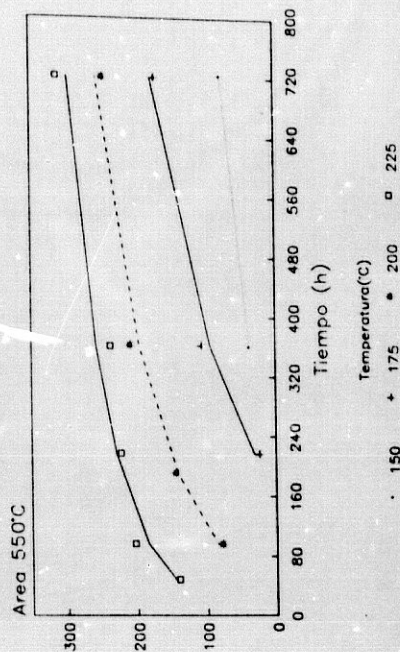


Figura 3.24

Variación del área del pico endotérmico (ATD) a 550°C con el tiempo, en función de la composición, para cada temperatura.

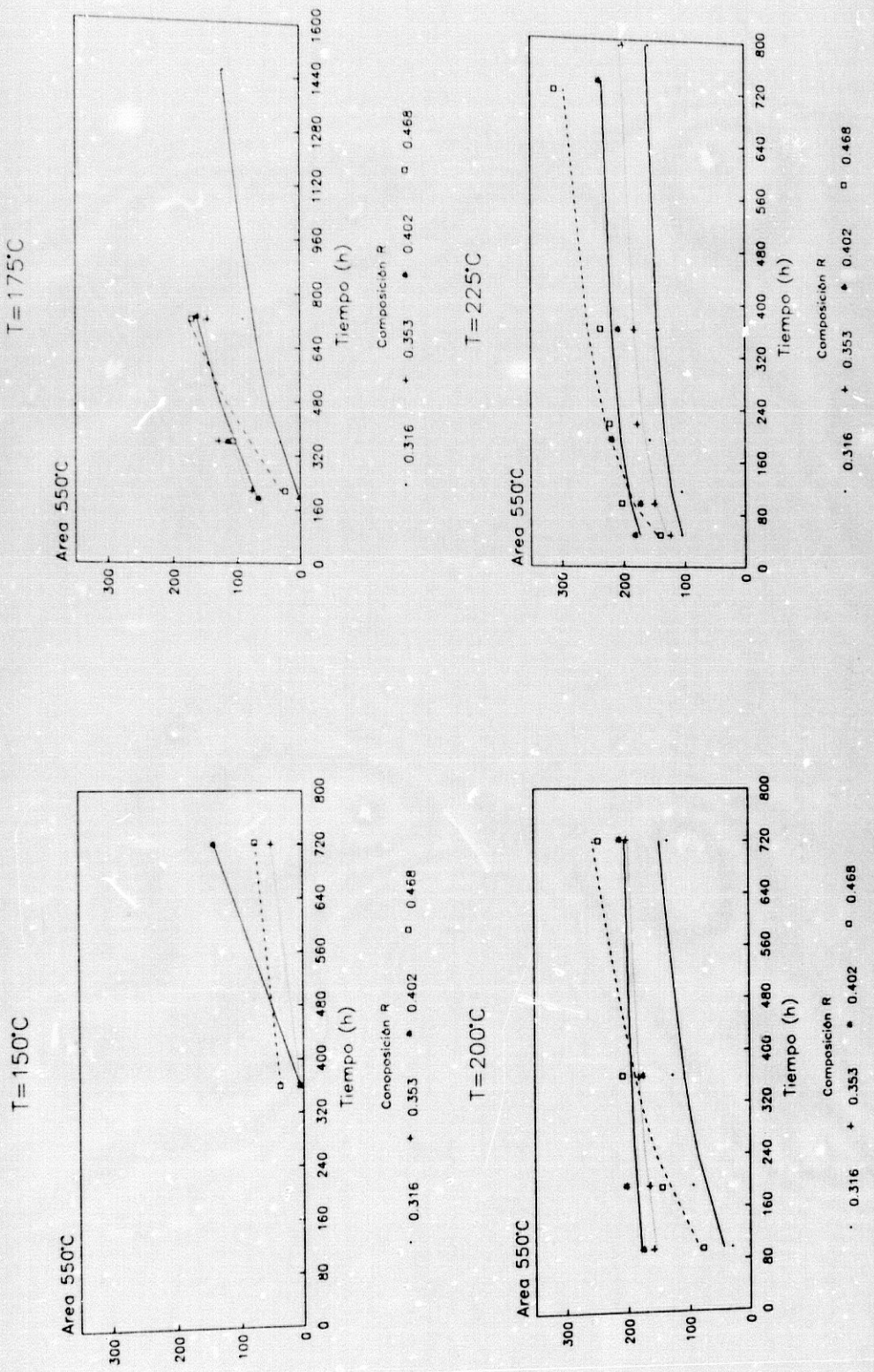
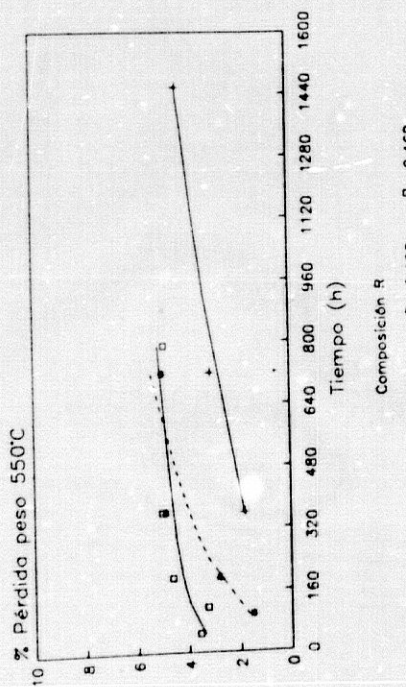


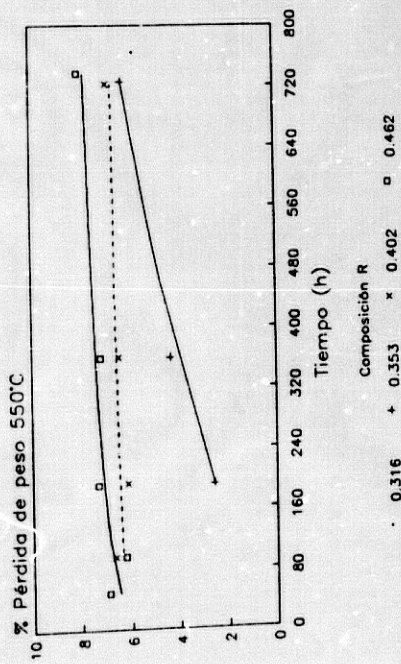
Figura 3.25.

Evolución de la pérdida de peso a 550°C a lo largo del tiempo, en función de la temperatura, para cada composición.

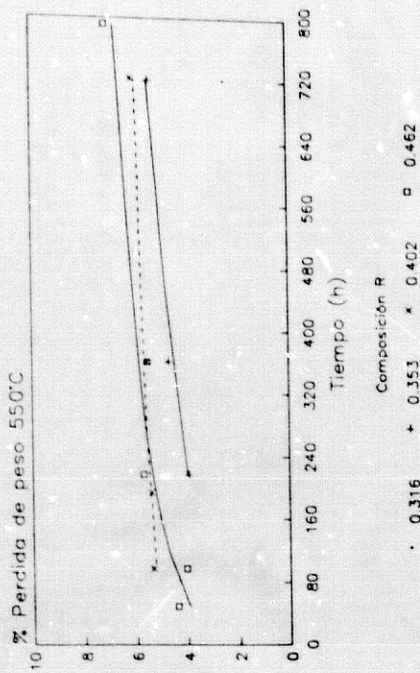
Gel MK7, R=0.316



Gel MK9, R=0.402



Gel MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462

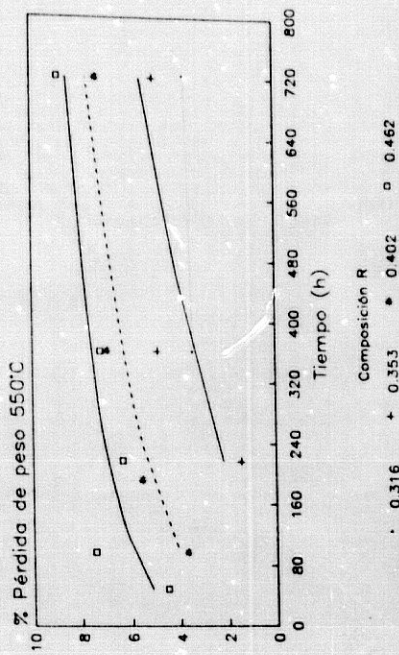
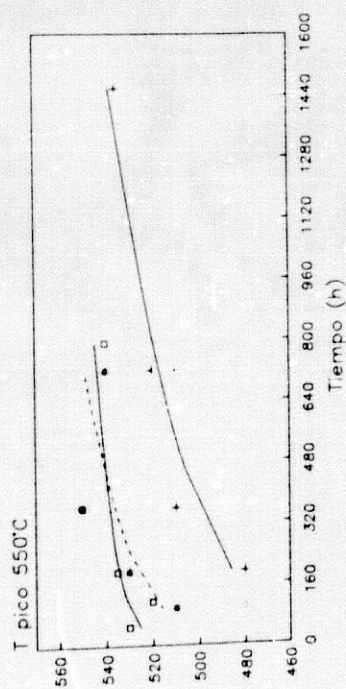


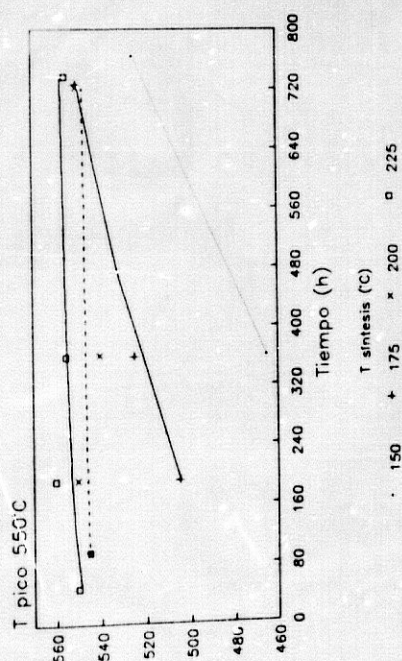
Figura 3.26.

Evolución de la temperatura del pico endotérmico a 550°C con el tiempo, en función de la temperatura, a cada composición.

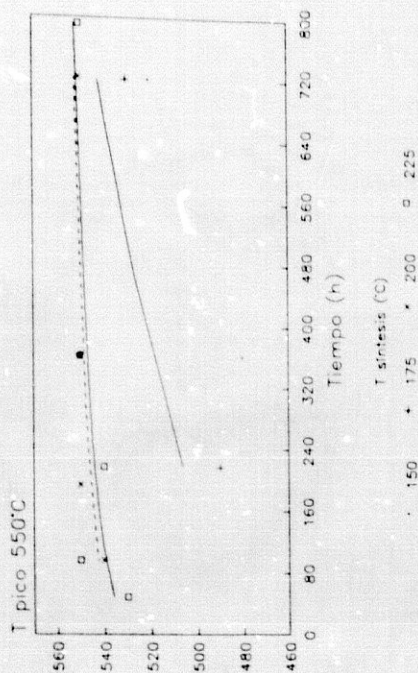
Gel MK7, R=0.316



Gel MK9, R=0.402



Gel MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462

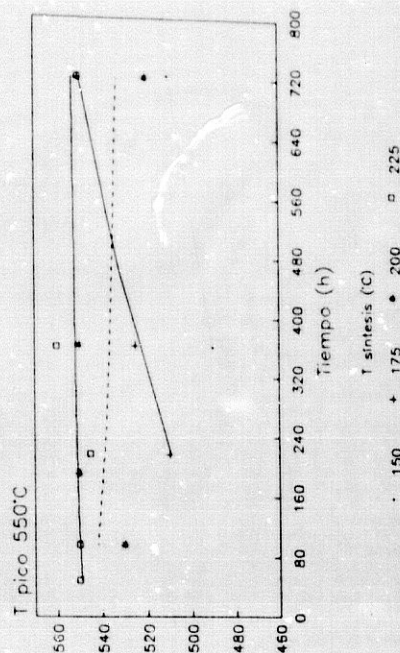


Figura 3.27.

Evolución de la temperatura del pico endotérmico a 550°C con el tiempo, en función de la composición, a cada temperatura.

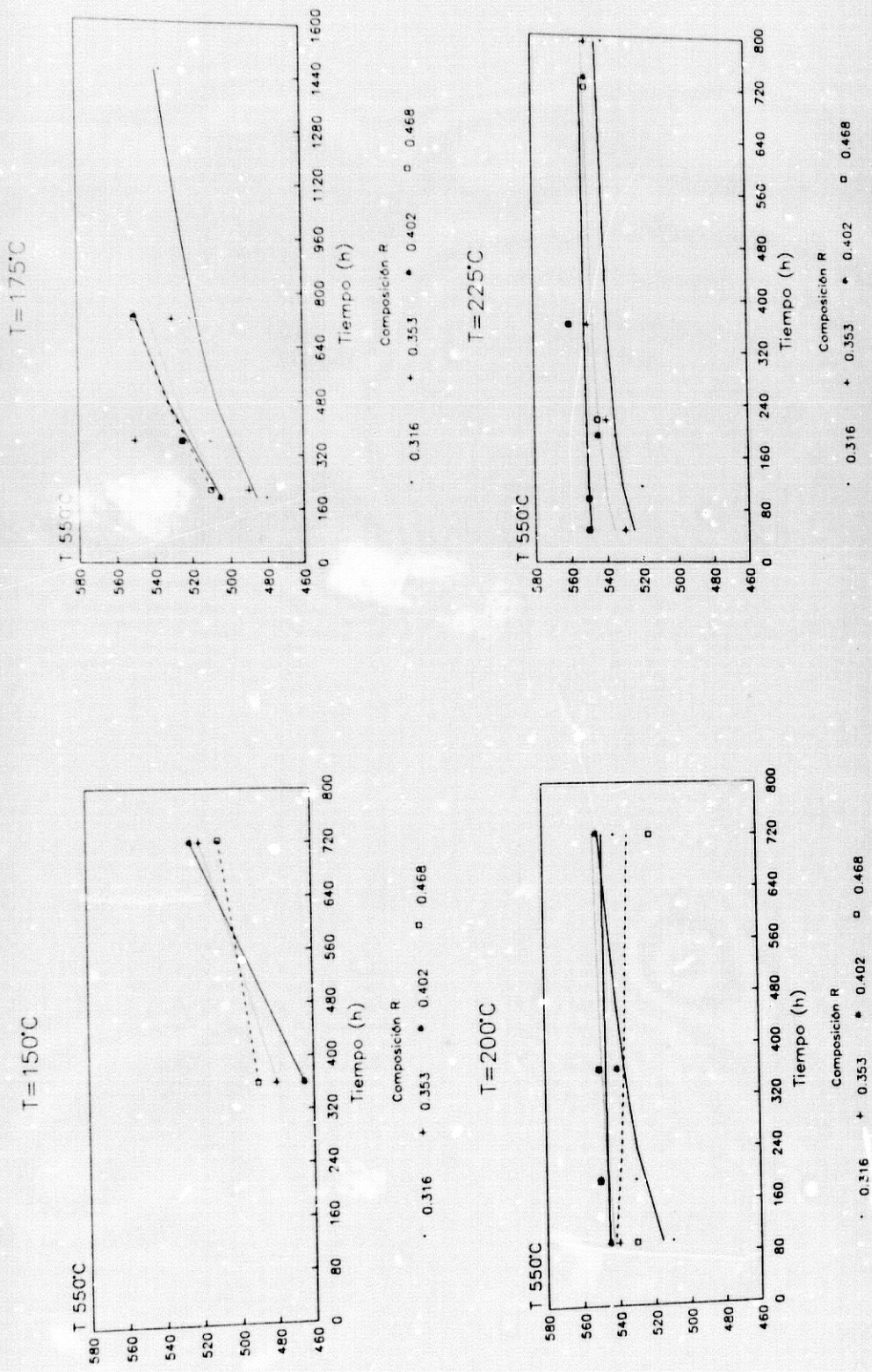
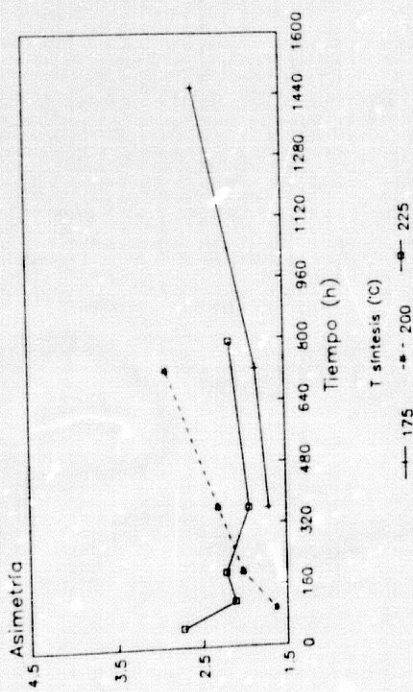


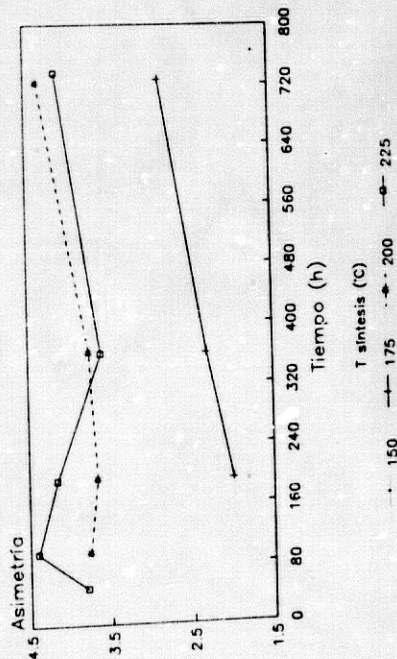
Figura 3.28.

Asimetría del pico endotérmico (ATD) a 550°C en función del tiempo y de la temperatura, para cada composición del gel.

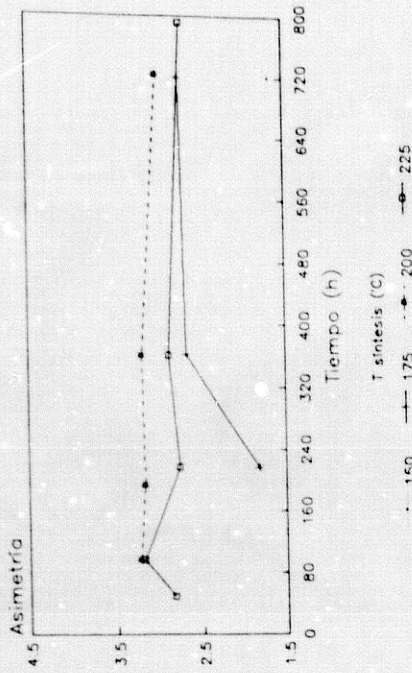
Gel MK7, R=0.316



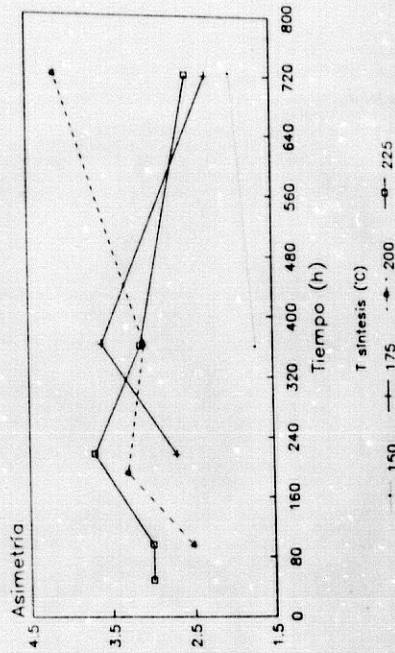
Gel MK9, R=0.402



Gel MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462



3.4. Espectroscopía infrarroja.

Las bandas de absorción de IR se asocian a energías de vibración o deformación de los enlaces químicos. Por tal motivo, pueden aportar datos de la forma en que cada átomo se sitúa en su entorno y de los enlaces con los átomos vecinos. Mientras que la DRX necesita una cierta estructura cristalina para que se pueda obtener información de la muestra, la espectroscopía IR no presenta tales restricciones, pues es suficiente que existan enlaces químicos de cualquier tipo. Esto permite que la espectroscopía IR se emplee para elucidación estructural y para identificación de compuestos, ya que cada sustancia tiene un espectro característico.

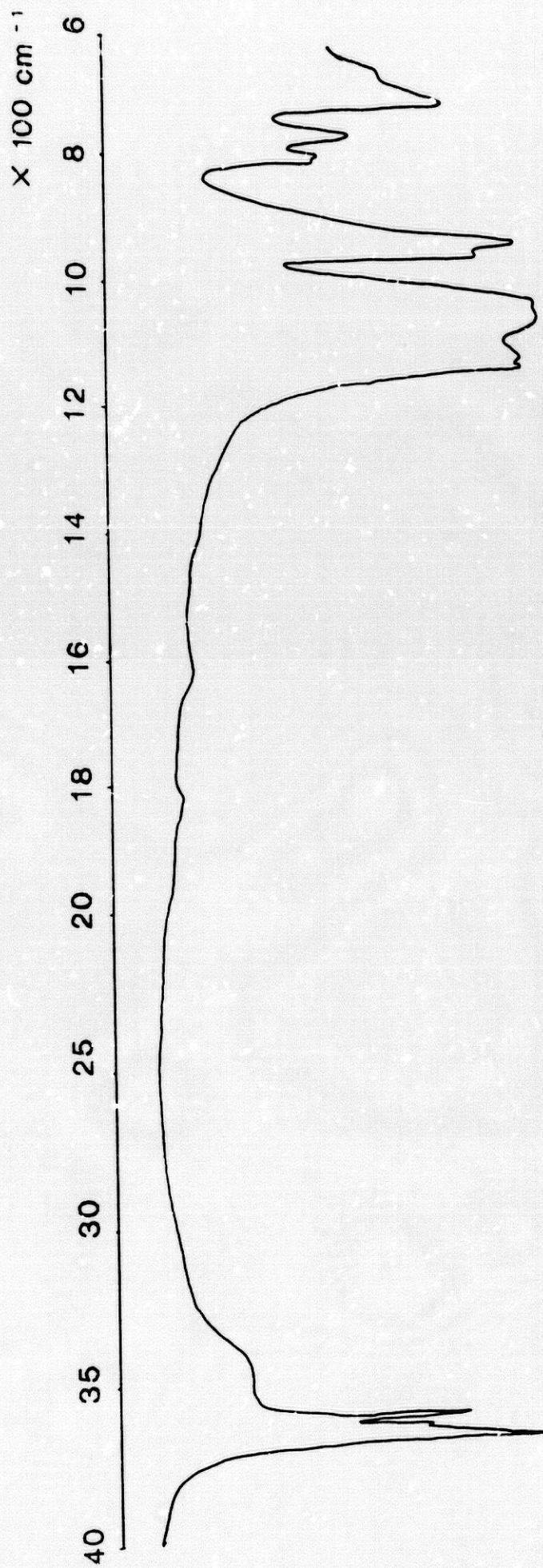
En esta memoria se hace uso de ambos criterios. En primer lugar, va a facilitar el seguimiento de la reordenación del gel de partida y de la cristalización de la caolinita. En segundo lugar, permitirá identificar las fases mineralógicas presentes en cada una de las muestras.

El espectro de la caolinita

El espectro infrarrojo de la caolinita presenta dos zonas bien diferenciadas, según se puede observar en la figura 3.29. La primera de ellas comprende de 4000 a 3000 cm^{-1} , mientras que la segunda queda por debajo de 1300 cm^{-1} . En ellas se sitúan los grupos de vibraciones correspondientes a cada grupo de enlaces (Farmer, 1974):

<u>Frecuencia (cm^{-1})</u>	<u>Modos de vibración</u>
3750-3400	Tensión de O-H
1200-700	Tensión Si-O
950-600	Deformación OH
600-150	Deformación Si-O, fuertemente acoplada con la vibración de los cationes octaédricos y las vibraciones traslacionales del OH.
150-70	Vibraciones de los cationes interlaminares.

Figura 3.29.
Espectro IR de la caolinita API-1



Junto con estas vibraciones pueden aparecer las correspondientes a la molécula de agua, como una banda ancha entre 3600 y 3400 cm^{-1} , correspondiente a la tensión O-H, y otra banda situada hacia 1650-1630 cm^{-1} , que se asocia a la deformación del enlace.

Sólo se estudiarán las vibraciones de 4000-3000 y 1300-600 cm^{-1} .

a) De 4000 a 3000 cm^{-1} .

En esta región aparecen las vibraciones de tensión de los hidroxilos de la red, junto con el agua que pudiese estar adsorbida o interlaminada. Los hidroxilos externos originan un triplete a 3697, 3669 y 3652 cm^{-1} , mientras que a los hidroxilos internos sólo se asigna la banda de 3620 cm^{-1} . La primera de las cuatro es la más característica de la caolinita. Esta y la cuarta se presentan como bandas fuertes y agudas en las caolinitas bien cristalizadas. Las dos intermedias son más pequeñas. Las intensidades relativas del conjunto son muy sensibles a las imperfecciones de empaquetamiento (Farmer, 1974). En las caolinitas desordenadas las bandas a 3669 y 3652 tienden a fundirse en una sola banda más ancha, situada a 3653 cm^{-1} (Russell, 1987).

En la haloisita pueden desaparecer las bandas intermedias, y suelen ir acompañadas de una ancha banda de agua a 3400 cm^{-1} .

b) De 1300 a 600 cm^{-1} .

En esta región se sitúan vibraciones de origen diverso. A 936 y 915 cm^{-1} aparecen las deformaciones de los hidroxilos superficiales e interiores, respectivamente. La primera se presenta como un hombro de la segunda. Acopladas con otras vibraciones de red, a 755 y 701 cm^{-1} se encuentra una pareja de pequeñas bandas asociadas a vibración perpendicular de los hidroxilos. Todas ellas son características del grupo de la caolinita (Farmer, 1974).

Centrada en torno a $1000-1050\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la gran banda de las vibraciones Si-O. Hacia 1100 cm^{-1} se sitúa la vibración perpendicular Si-O, mientras que la de tensión Si-O-Si en el plano lo hace a $970-1070\text{ cm}^{-1}$. El origen de las bandas $1075-1120\text{ cm}^{-1}$ es incierto. (Farmer, 1974). Cuando disminuye el orden del material, las bandas laterales pueden presentarse sólo como hombros de la central. Según De Kimpe y col. (1964), la posición del máximo de esta banda es sensible a la coordinación del aluminio, desplazándose a frecuencias más altas al aumentar el aluminio en coordinación tetraédrica.

Las vibraciones Al-O-Si originan una pareja a 795 y 758 cm^{-1} (Farmer, 1974). En las caolinitas bien cristalizadas la intensidad de las mismas es similar. Conforme el desorden aumenta, la banda de 795 cm^{-1} va disminuyendo. En la haloisita es sólo un pequeño hombro (Russell, 1987).

Los espectros IR de las muestras de síntesis se han barrido de 4000 a 600 cm^{-1} . En las figuras 3.30 a 3.36. se recogen las dos zonas de interés de los espectros obtenidos.

Región de 4000 a 3000 cm^{-1}

Para cada uno de los geles de partida, se observa que al aumentar el tiempo y la temperatura comienza el desarrollo de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los hidroxilos en la caolinita. En general, a 150°C hay indicios de ordenación del material, apareciendo pequeños hombros adosados a la banda del agua. Estrictamente no se puede hablar de caolinita. A partir de 175°C se encuentra el grupo de vibraciones característico de la caolinita. Su magnitud, intensidad y resolución indican que hay crecimiento y aumento de la cristalinidad al aumentar el tiempo y la temperatura. La banda más desarrollada es la situada a 3695 cm^{-1} .

De los diversos geles, el gel MK10, de composición casi caolinítica ($R=0.462$), parece originar los productos de síntesis menos cristalinos. Las bandas están menos desarrolladas que en otros casos y las dos bandas intermedias suelen estar fusionadas en una.

Región de 1300 a 600 cm^{-1}

De forma totalmente paralela a como se observa en la región anterior, la temperatura y el tiempo actúan haciendo aparecer las bandas características de la caolinita. Los primeros signos de reordenación del gel que se pueden observar son el estrechamiento de la gran banda de la sílice (hacia 1100 cm^{-1}) y la aparición de la banda de deformación de los hidroxilos internos, a $915\text{-}920 \text{ cm}^{-1}$. Por ejemplo, en la muestra K40 (gel $R=0.316$, a 150°C , durante 30 días) se aprecia la aparición de un hombro hacia $910\text{-}920 \text{ cm}^{-1}$. En las muestras correspondientes a los restantes geles, las K44, K48 y K52, de valores de $R=0.353$, 0.402 y 0.462 , respectivamente, esta banda va siendo sustancialmente mayor. A su vez, se agudiza de forma importante la banda de 1100 cm^{-1} . En algunos casos también comienza la aparición de la banda de 750 cm^{-1} , como se observa en K48 y K52. De estas cuatro muestras, la K48 de composición $R=0.402$, es la que presenta mejor cristalinidad.

A temperaturas mayores van apareciendo las restantes bandas de la caolinita. Si se observa, por ejemplo, el espectro de la muestra K51 ($R=0.402$, 225°C , 30 días), se pueden encontrar todas las bandas anteriormente citadas. La banda Si-O, centrada a 1050 cm^{-1} y bastante estrecha, presenta claramente dos hombros a 910 y 1120 cm^{-1} . Aparece la pareja debida a la deformación de los hidroxilos (936 , más pequeña, y 915 cm^{-1}); el doblete $795\text{-}758 \text{ cm}^{-1}$, característico de la caolinita; y la banda de 700 cm^{-1} .

De las cuatro series, la que tiene espectros correspondientes a caolinita mejor formada es la que se obtiene a partir del gel MK9, de $R=0.402$. Además de presentar todas las bandas, como ocurre en otras muestras, es la serie con la banda Si-O más estrecha y los hombros de los laterales más claros y definidos.

Un hecho curioso se observa en las bandas a 795 y 755 cm^{-1} . Dentro de cada serie estas bandas crecen con el tiempo y con el aumento de temperatura, lo que está de acuerdo con la formación de caolinita. Por otra parte, la muestras K43 (0.316), K47 (0.353), K51 (0.402) y K55 (0.462), obtenidas a 225°C en 30 días, presentan en esta pareja de bandas una evolución inversa a la que se manifiesta en las restantes. Es decir, al acercarse la muestra a composición caolinítica la banda de 795 cm^{-1} pierde intensidad, hasta convertirse en un hombro muy sutil en la muestra K55.

Farmer (1974) asigna esta banda a la vibración Al-O-Si fuera del plano. A esta misma frecuencia se encuentra otra banda debida al enlace Si-O del cuarzo y de otras formas de la sílice: así, en el caso del cuarzo se trata de un doblete a $798\text{-}778\text{ cm}^{-1}$, mientras que en la tridimita y en la cristobalita sólo aparece una pequeña banda a 792 cm^{-1} . El doblete está presente también en la calcedonia, el ágata y el sílex (Van der Marel y Beutelspacher, 1976). Moenke (1974) indica que la estimación de cuarzo en rocas y sedimentos se suele realizar mediante el doblete ya citado. El mismo autor agrega que la tridimita, ópalo y sílice vítrea se detectan por la absorción en la zona de 800 cm^{-1} . Sin embargo, esta pareja de bandas está presente en los espectros de caolinitas empleadas como patrones europeos y americanos, en las que no se indica que contengan cuarzo (Van Olphen y Fripiat, 1979).

Volviendo a las muestras de síntesis, al aumentar la cristalinidad de la caolinita, la banda a 795 cm^{-1} debería crecer a la par que su pareja, si es asignable a este mineral. Sin embargo, si corresponde a la sílice, a medida que la composición del gel es más caolinítica ($R=0.462$) hay menos exceso de sílice

capaz de formar ópalos, cristobalita o tridimita. Esto es lo que parece ocurrir. La evolución perfectamente graduada obliga a rechazar una posible orientación de las muestras en las pastillas de KBr. Las diferentes opiniones de los autores consultados no permiten asignar con certeza la banda y explicar su evolución con la composición.

La información que aporta la espectroscopía IR está de acuerdo con la mayor formación de caolinita al aumentar la temperatura y el tiempo. También indican que parece existir una composición del gel de partida que favorece de manera especial la formación de caolinita. Esta composición se sitúa en torno a un valor de $R=0.4$.

Figura 3.30.
Espectros IR. Gel MK7, 0.316.

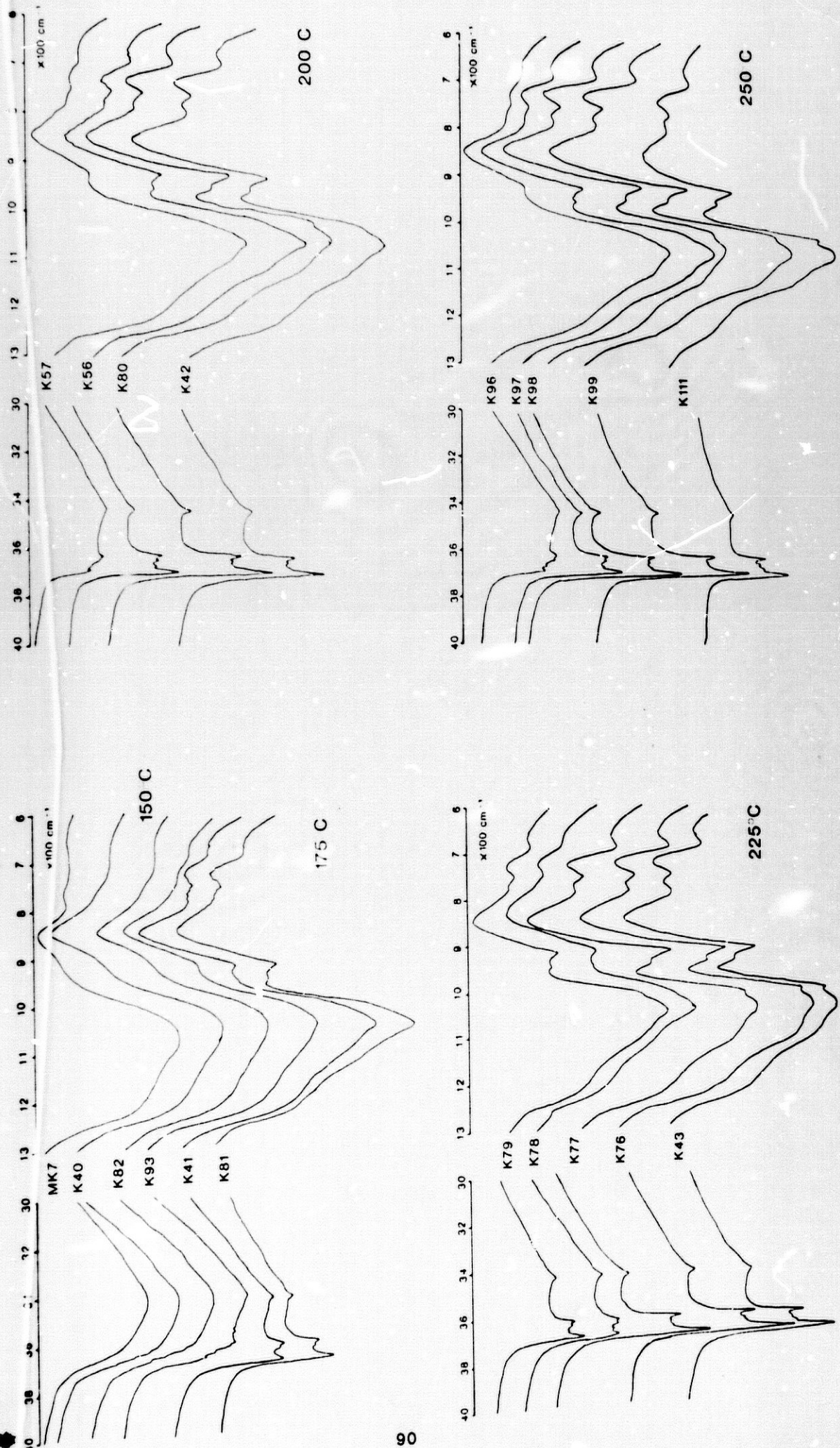


Figura 3.31.
Espectros IR. Gel MK8, 0.353

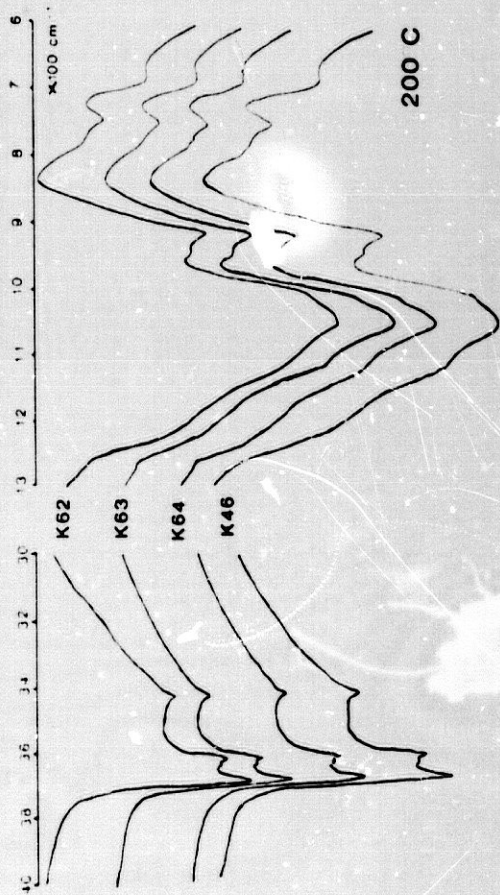
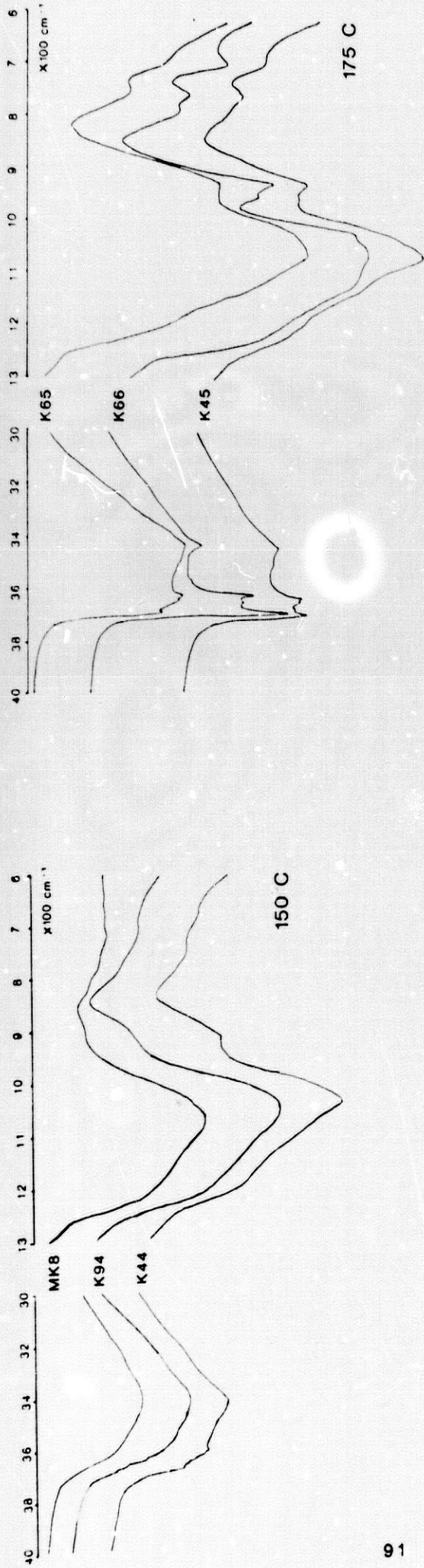
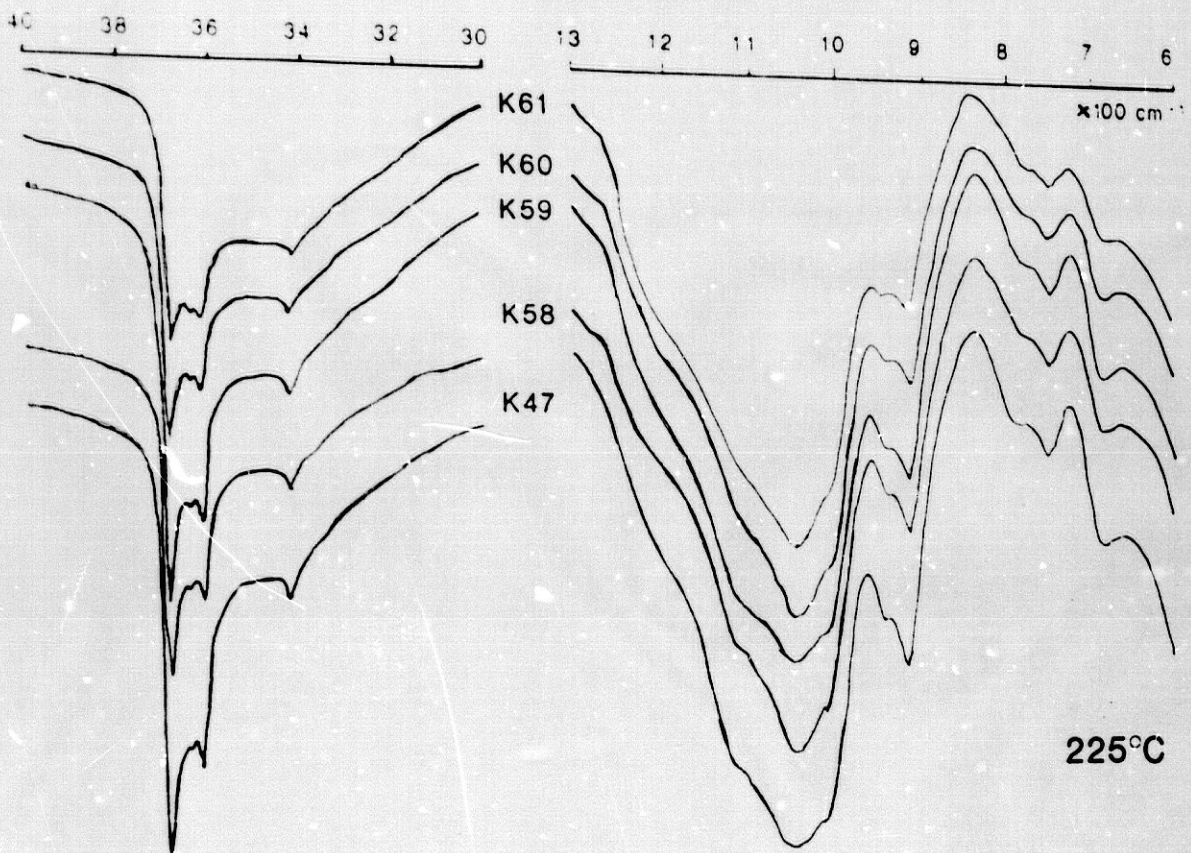
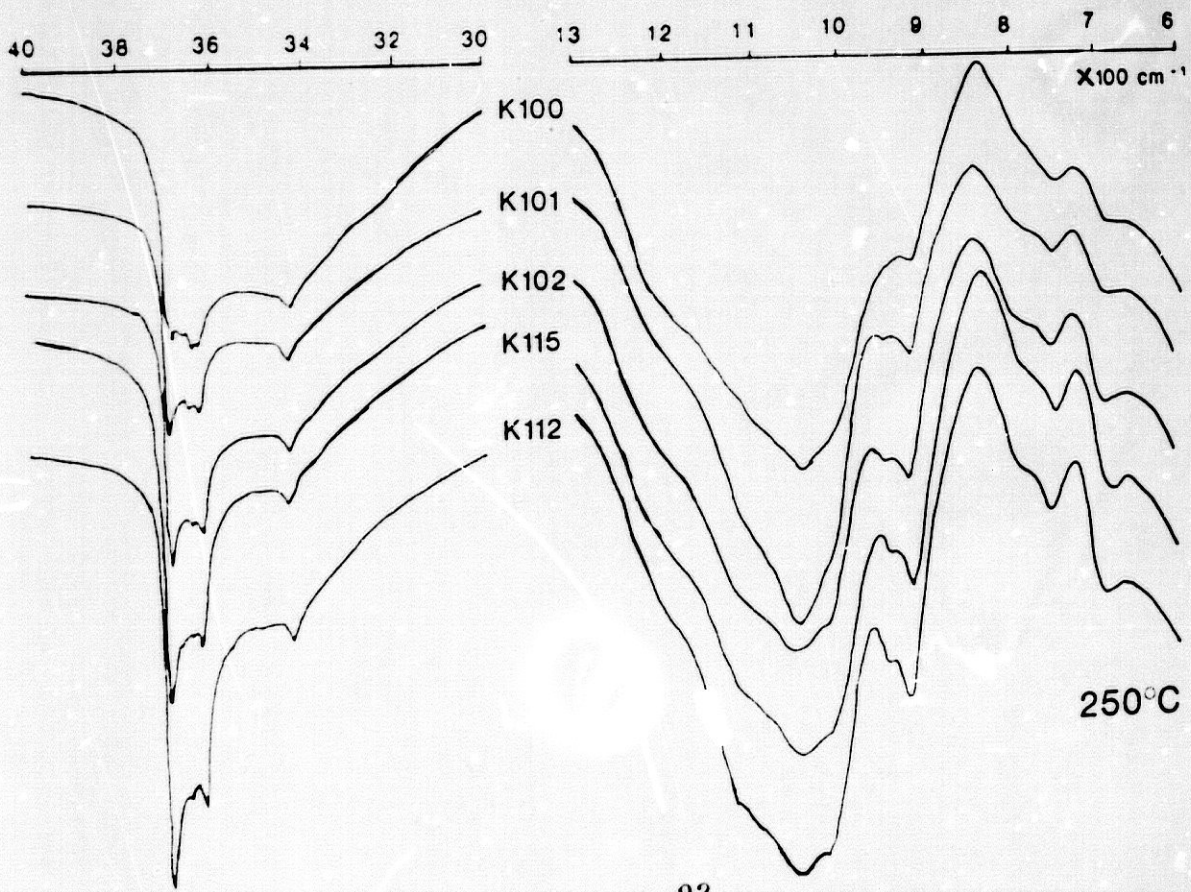


Figura 3.32.
Espectros IR. Gel MK3, 0.353.



225°C



250°C

Figura 3.33.
Espectros IR. Gel MK9, 0.402.

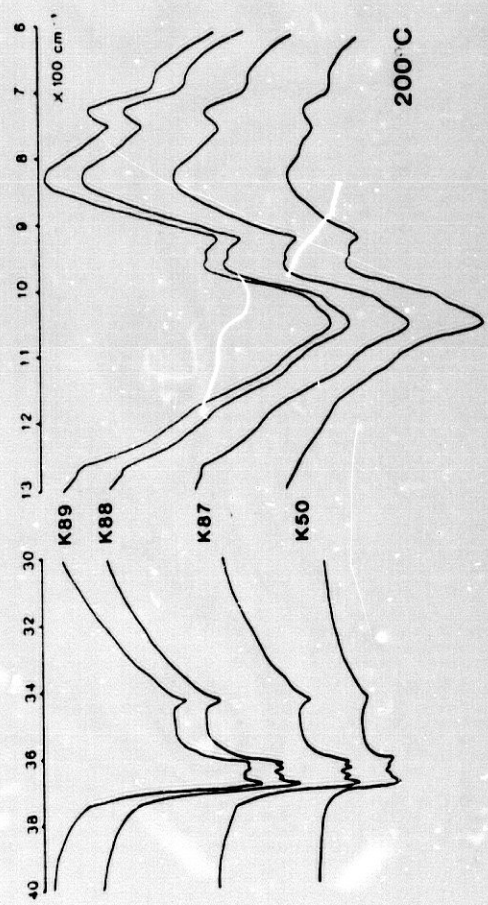
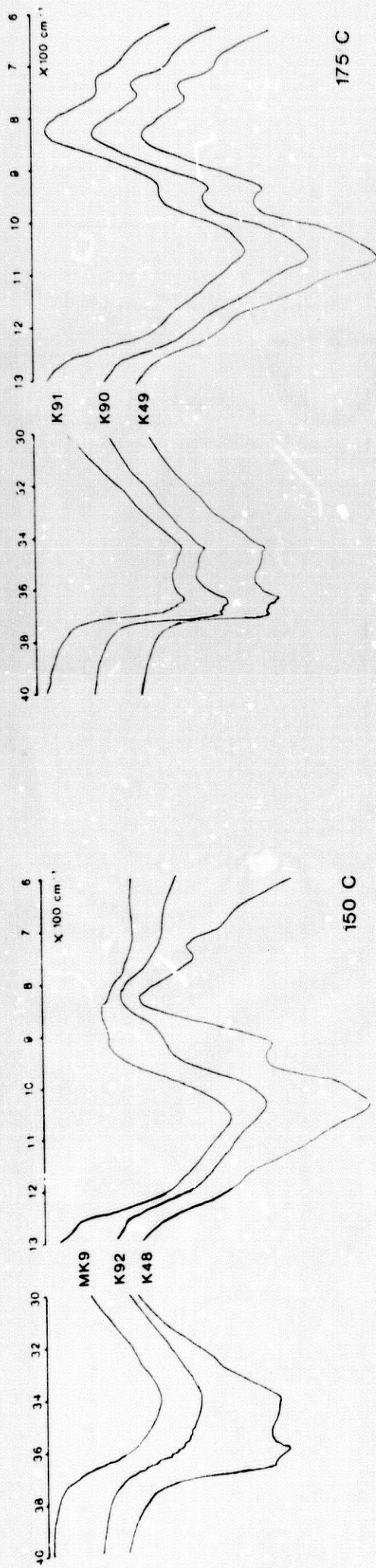


Figura 3.34.
Espectros IR. Gel MK9, 0.402.

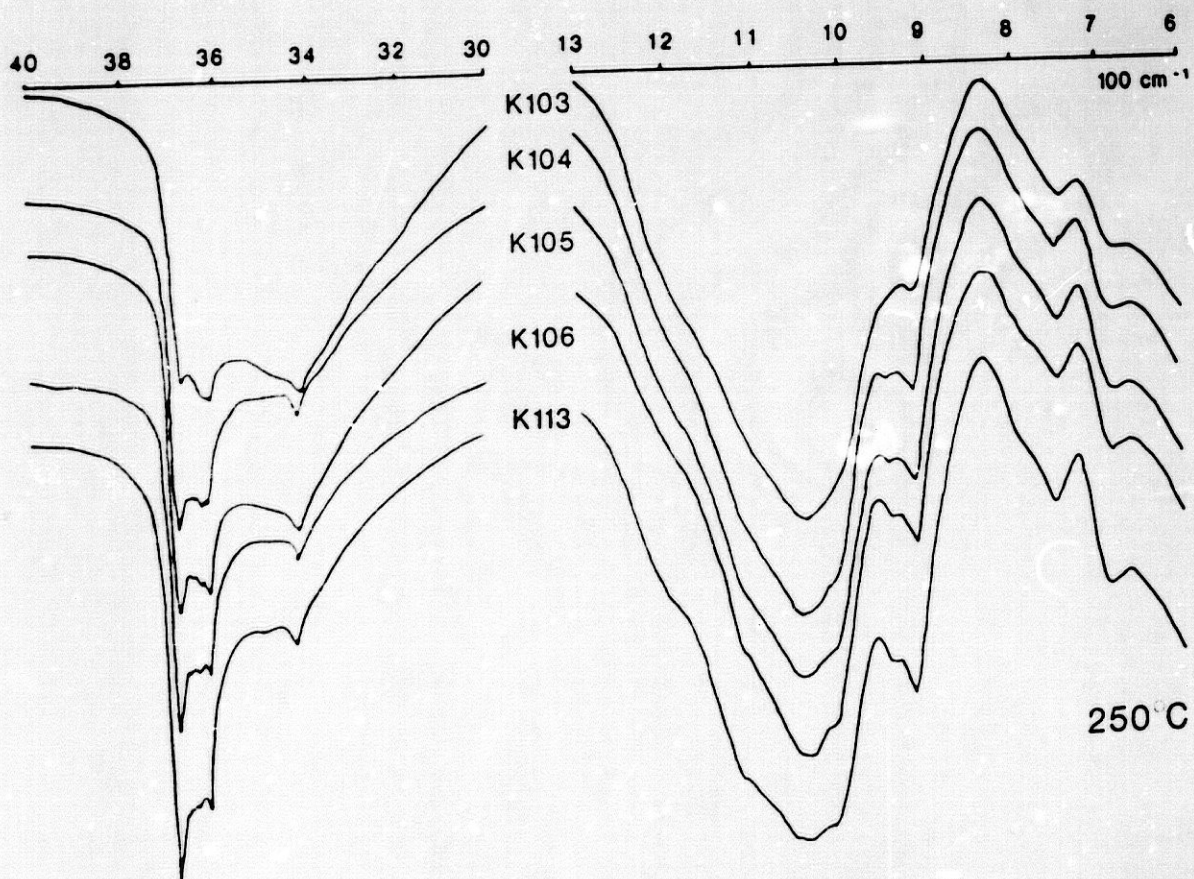
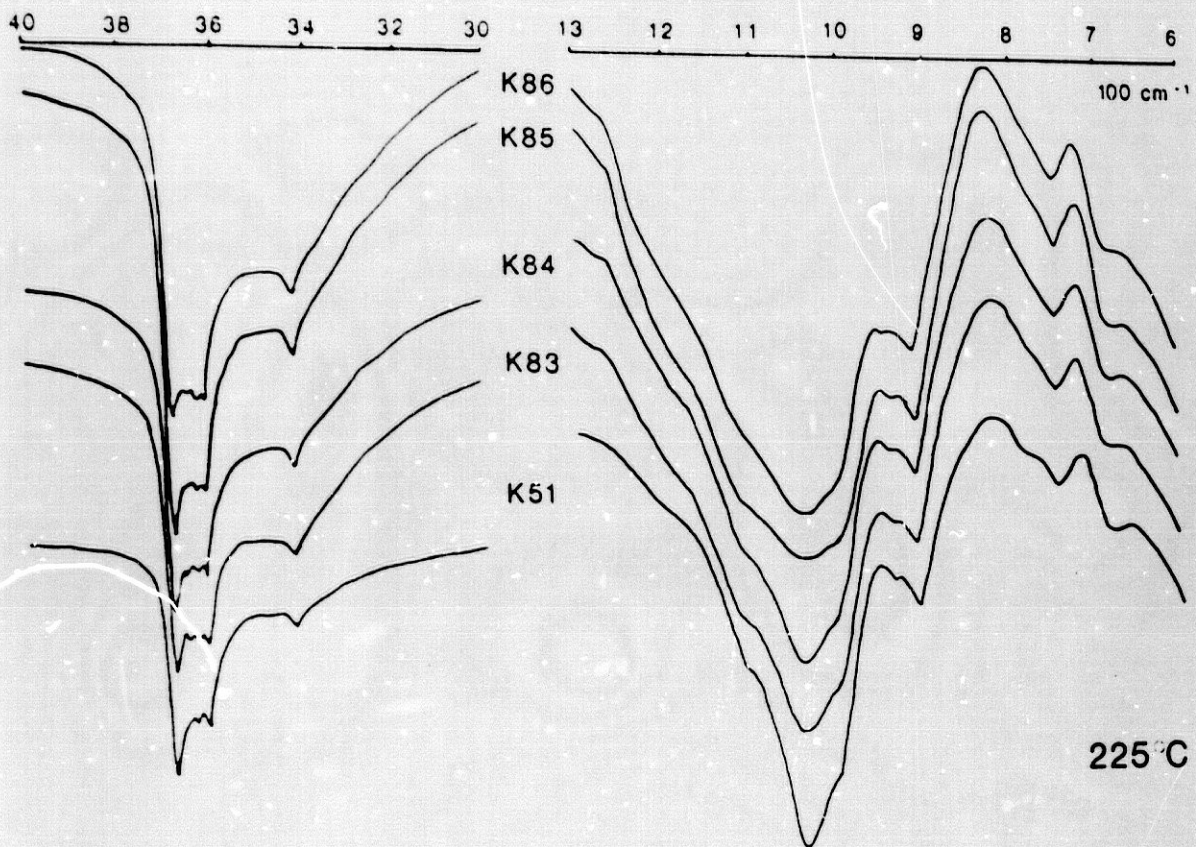


Figura 3.35.
Espectros IR. Gel MK10, 0.462.

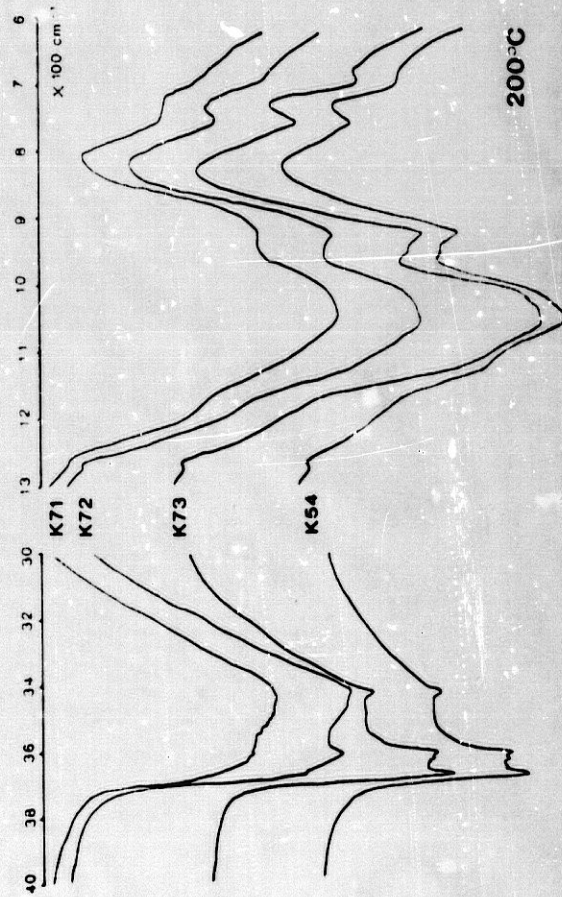
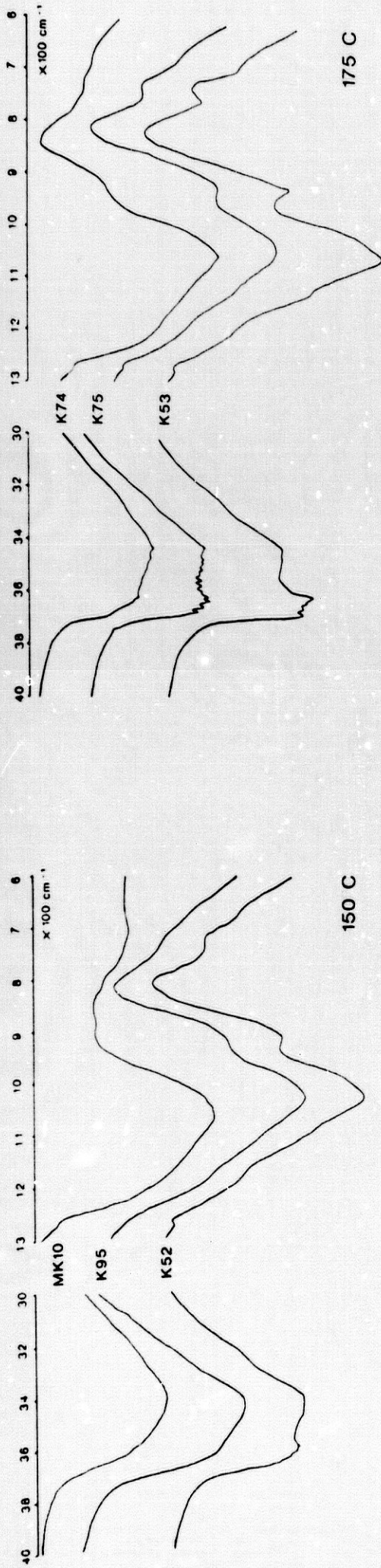
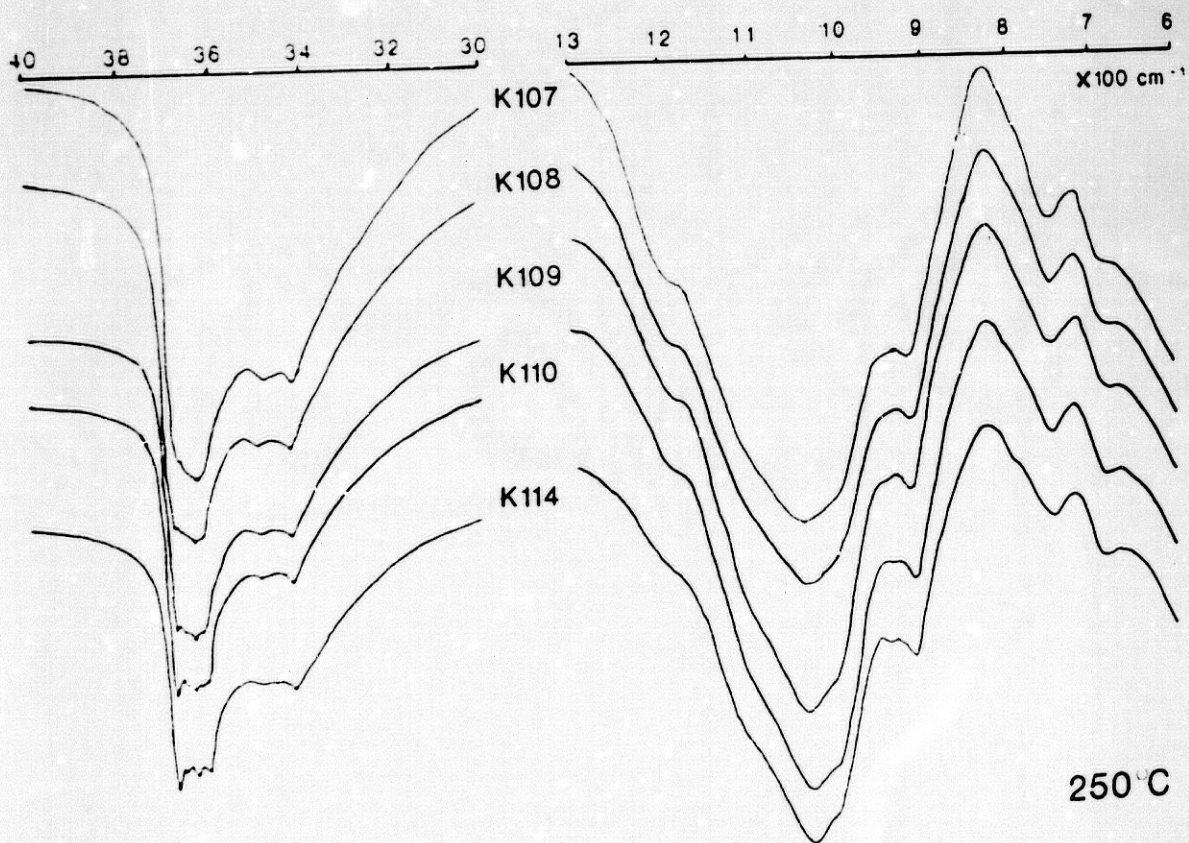
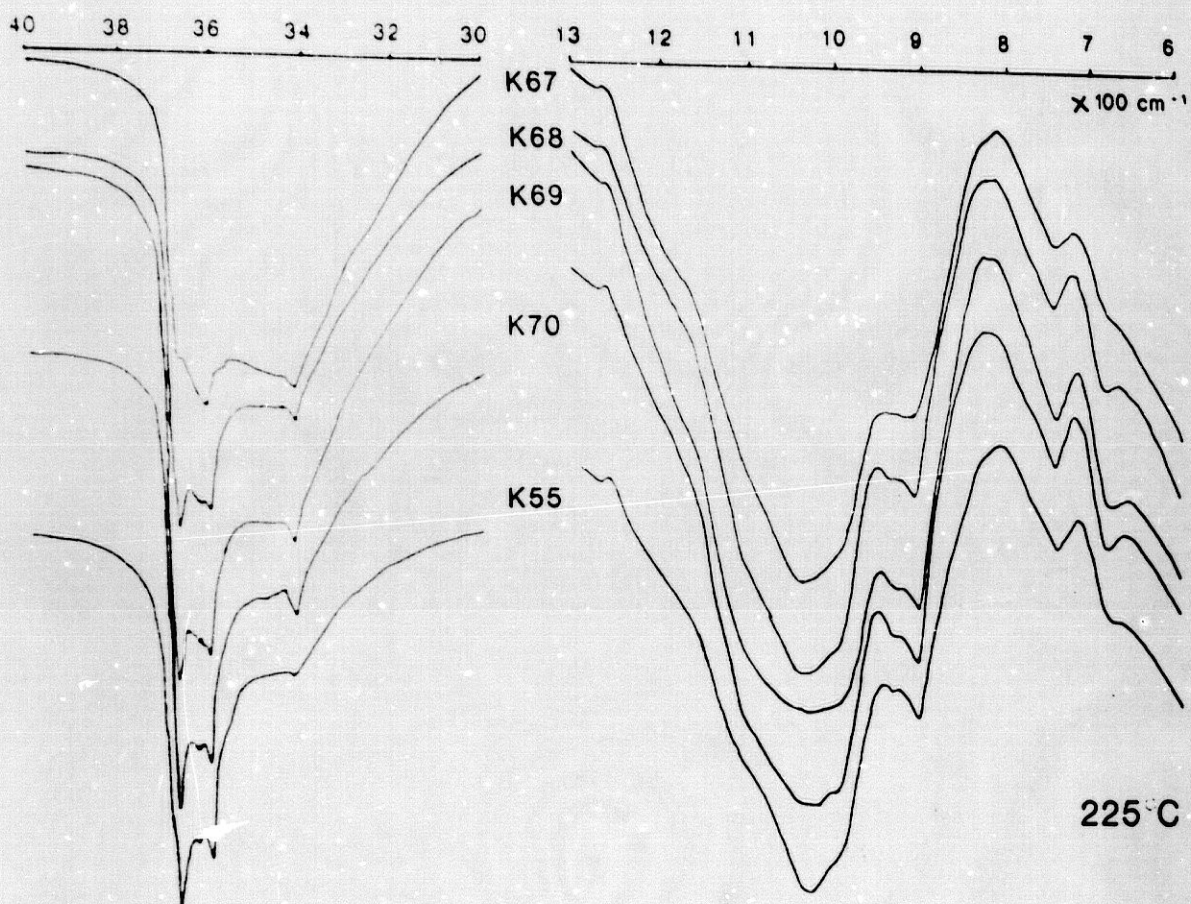


Figura 3.36.
Espectros IR. Gel MK10, 0.462.



3.5. Microscopia electrónica de barrido, transmisión y microanálisis.

Keller (1976) ha realizado una recopilación de observaciones por SEM de caolinitas de diferentes orígenes. Según recoge este autor, la morfología y textura del material están relacionadas íntimamente con el origen del caolín. Así, señala y describe la textura de diferentes tipos de materiales caolíníficos:

a) Caolinita cristalizada en cavidades dentro de las rocas. Se presentan como grandes láminas (5 a 15 μm de diámetro) de contorno pseudo hexagonal, simples o formando paquetes al unirse cara-cara, como libros abiertos, con espesor de hasta 20 μm .

b) Dickita cristalizada a partir de soluciones. Exhibe una textura similar a la caolinita, pero con los hexágonos tendentes a una mayor equidimensionalidad que en la caolinita.

c) Alteración de silicatos clásticos por procesos de hidrólisis. Por tratarse de un proceso relativamente abierto, la textura es porosa. Usualmente las láminas son grandes. No obstante, láminas menores, quizás debidas a cristales en crecimiento, pueden unirse cara-cara para dar otras mayores.

d) Alteración in situ de silicatos cristalinos primarios. Muestran una textura grosera, con agrupamientos de libros abiertos, paquetes o esterillas de cristales de caolinita.

e) Alteraciones hidrotermales. En estos casos se encuentran láminas pequeñas y/o elongadas, que están fuertemente empaquetadas e interpenetradas. Estas aparecen individualizadas, como pequeñas esterillas o delgados paquetes. Este tipo de alteración está muy condicionada por las características físicas del ambiente en que se produce. La presión y temperatura altas producen una alteración más rápida y la formación de muchos núcleos de cristalización.

f) Ball clay. Se presentan con un aspecto turbulento, en el que se unen las escamas por los bordes o sobre las partes planas de los contornos

irregulares, dando aspecto de láminas solapadas si se miran desde los planos de exfoliación.

g) Flint clay. El material es de grano muy fino, por lo que necesita muchos aumentos para resolver los granos individuales o los cristales. La matriz está formada por material compacto de finas escamas y delgados librillos de caolinita, fuertemente dispersos, y todos ellos íntimamente intercrecidos.

Ante toda esta amplia gama de texturas y morfologías de los materiales caoliníticos, es conveniente no restringirse a la imagen de láminas pseudo-hexagonales, correspondiente a los materiales más cristalinos. Incluso la existencia de estas láminas no es una prueba irrefutable de la existencia de caolinita, ya que otros filosilicatos, como la vermiculita, pueden exhibir una morfología similar (McHardy y Poirnie, 1987). Por este motivo, es de gran utilidad el uso de técnicas de microanálisis, para poder discernir la composición y la mineralogía de los materiales observados bajo el SEM (Welton, 1984).

Seguidamente se describen las observaciones realizadas por SEM-EDS sobre las muestras sintetizadas.

Serie gel MK7, R=0.33

A baja temperatura (150°C) se observa que el gel está comenzando a transformarse, aunque la muestra conserva todavía cierta morfología del gel, con granos de estructura hojosa abierta, pero más compactos que en el gel (figura 3.37.a). También se encuentran granos compactos cuya superficie está llena de pequeñas partículas circulares de 0.15 μm (figura 3.37.b y c). Los espectros obtenidos indican una composición tendente a caolinita. En general el material está poco transformado.

A temperatura algo mayor se observan pequeños cristales que se agrupan en rositas, de tamaño inferior a 2 μm (figura 3.37.d). Todavía persisten los

granos en proceso de transformación. Al aumentar el tiempo se incrementa el número de partículas redondeadas, cuyo tamaño alcanza 0.25-0.35 μm . Parece que surgen del material que empieza a alterarse (figura 3.38.a). También se encuentran escamas compactas de composición caolinítica (figura 3.38.b y c).

Cuando se examinan muestras de temperatura mayor se observa un gran número de partículas circulares inicialmente, que disminuye con cierta rapidez al aumentar el tiempo, a la vez que se incrementa la cantidad de material cristalino.

En general, los granos de la muestra están tapizados de pequeños cristalitos y de escamas. Al progresar la síntesis estos cristales se hacen menos fibroso y curvados, y su disposición es más ordenada (figura 3.38.d).

Se han encontrado granos de gel durante el proceso de transformación. En el que se muestra en la figura 3.39.a, en los bordes se halla material de estructura fibrosa o pequeñas láminas, cuya composición es caolinítica, frente a la composición de gel encontrada en el centro del grano (figura 3.39.b).

El material cristalino se presenta formando rosas de cristales laminares curvados (figura 3.39.c), asociados a cúmulos más o menos grandes de los mismos; en forma de meros con algunos contornos pseudo hexagonales (figura 3.40.a), o como apilamientos compactos de láminas y escamas (figura 3.40.b).

Serie gel MK8, R=0.353

A baja temperatura el material está poco transformado. Los granos más compactos muestran una superficie alterada, de la que surgen partículas circulares (figura 3.41.a). En ocasiones los granos son escamosos y un poco más porosos (figura 3.41.b). La composición puede ser algo diferente (figura 3.41.c y d).

Si se pasa a temperaturas altas se generaliza la formación de cristales, pareciendo que se ha sembrado el campo de observación de las pequeñas rositas. Las partículas circulares son más abundantes a bajos tiempos, mientras que los cristales que se encuentran en estos casos son algo más filamentosos. Pueden aparecer asociados los diferentes estadios del desarrollo (figura 3.42.a).

En una misma muestra se pueden hallar diferentes estadios de organización: estructuras abiertas hojosa y partículas circulares; escamas y rosas de cristales (figura 3.42.b). Las rosas pueden alcanzar un tamaño considerable ($4\mu\text{m}$ en figura 3.42.c).

Serie gel MK9, R=0.402

Como en las series anteriores, las muestras obtenidas a 150°C sólo exhiben un pequeño grado de transformación, consistente en la formación de partículas circulares.

Como ya también se ha observado, las muestras de bajos tiempos obtenidas a alta temperatura contienen granos con estructuras redondeadas en desarrollo (figura 3.43.a). Junto a estas aparecen rositas de cristales curvos, con los bordes filamentosos. Estas pueden llegar a $3\mu\text{m}$ (figura 3.43.b). También se encuentran escamas.

A tiempos mayores, algunos de los agregados se muestran más ordenados y compuestos de cristales más planos (figura 3.43.c). Lo más característico de las estructuras más evolucionadas es la profusión de masas de cristalitos entremezclados (figura 3.44.a), desarrollados sobre los granos (figura 3.44.b). entre ellos aparecen partículas circulares.

A 150°C se han encontrado granos más o menos densos, sobre los que se desarrollan pequeñas partículas circulares o pseudohexagonales (figura 3.45.a). Dichos granos parecen estar constituidos por capas o escamas compactadas (figura 3.45.b). Algunos de ellos son de tamaño considerable, alcanzando 40 μm , y exhiben formas concoides.

A temperatura superior los cristalitas aparecen muy pronto, aunque de forma bastante desordenada y con tamaño pequeño (figura 3.45.c). A mayores tiempos los cristales forman rositas agrupadas en cúmulos (figura 3.45.d) o tapizan los granos en evolución (figura 3.46.a). Aún permanecen zonas de menor grado de transformación, en las que las partículas redondeadas surgen del gel y se asocian a los cristales neoformados (figura 3.46.b). Estas partículas se fusionan entre sí. En ocasiones se encuentran cristales de contorno hexagonal inmersos entre ellas (figura 3.46.c). En otras ocasiones las láminas aparecen curvadas (figura 3.46.d).

La composición de cristales y partículas redondeadas es bastante similar (figura 3.47. a, c y d). En el centro de la foto hay un grano de aspecto denso y concoide, más pobre en aluminio (figura 3.47.b).

En un análisis global se puede indicar que es la temperatura la gran responsable de la transformación del gel de partida, determinando en qué extensión tiene lugar la síntesis. Así, a 150°C la estructura de gel se conserva en gran medida, mientras que a 225°C la formación de caolinita está mucho más generalizada. El tiempo influye en la evolución y desarrollo de las estructuras que se han formado a cada temperatura, aumentando su transformación y mejorando su cristalinidad.

La acción que ejerce la composición del material de partida no es tan evidente. A baja temperatura, los materiales ricos en aluminio están más

transformados, encontrándose mayor cantidad de partículas circulares. En general los cristales son más curvos y están dispuestos con mayor desorden desde el gel $R=0.316$ al 0.462 . También son más abundantes. Puede dar la impresión de que en los geles más aluminicos se forman muchos núcleos de cristalización, que provocan un crecimiento masivo, más desordenado.

El gel MK10 ($R=0.462$) a baja temperatura o a cortos tiempos manifiesta un menor desarrollo del observado en el MK9 ($R=0.402$). Los cristales parecen de inferior tamaño y las rositas menos abundantes. A temperaturas y tiempos mayores, los materiales son más parecidos, corrigiéndose el efecto del crecimiento inicial.

Figura 3.37.

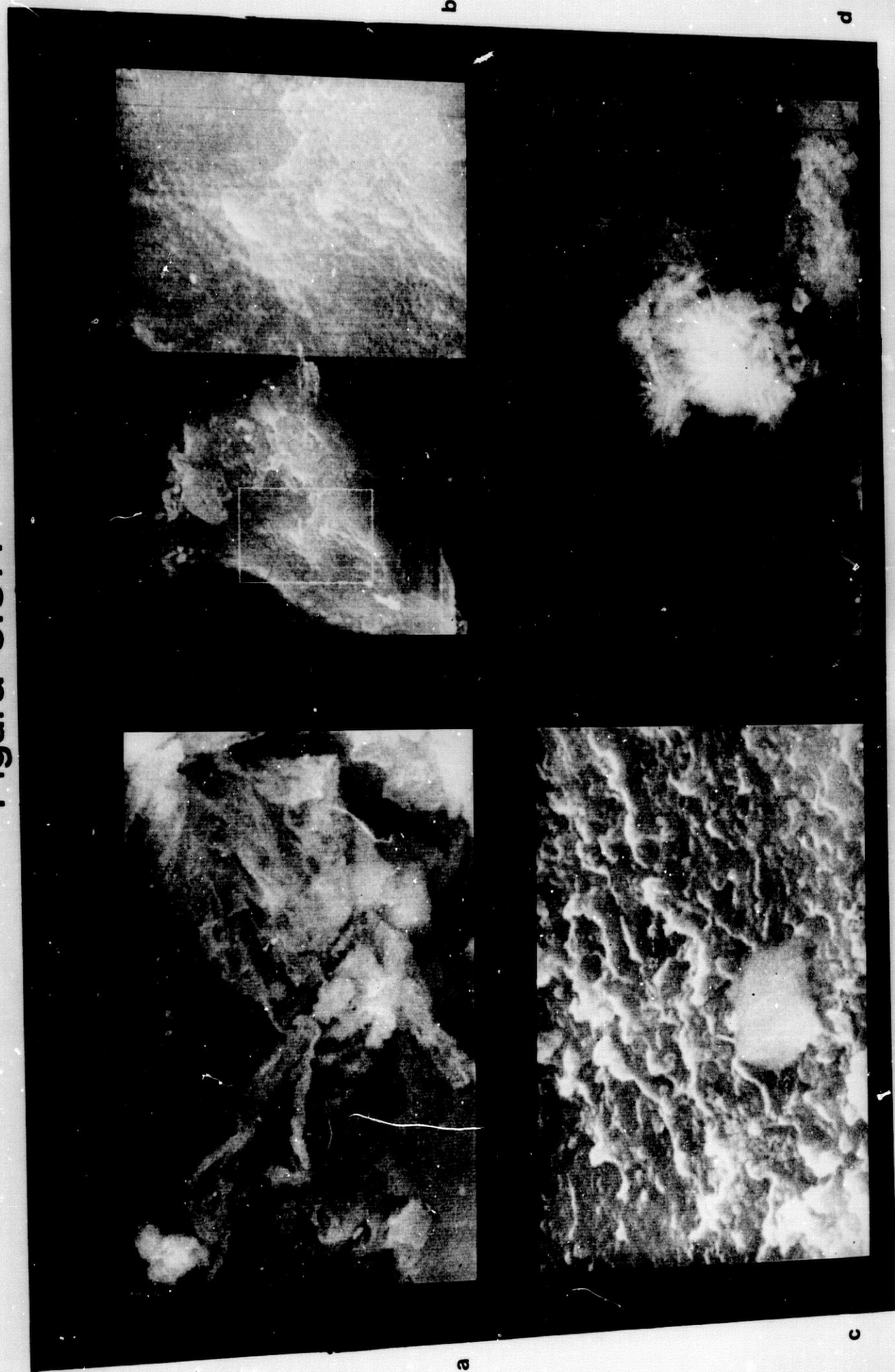
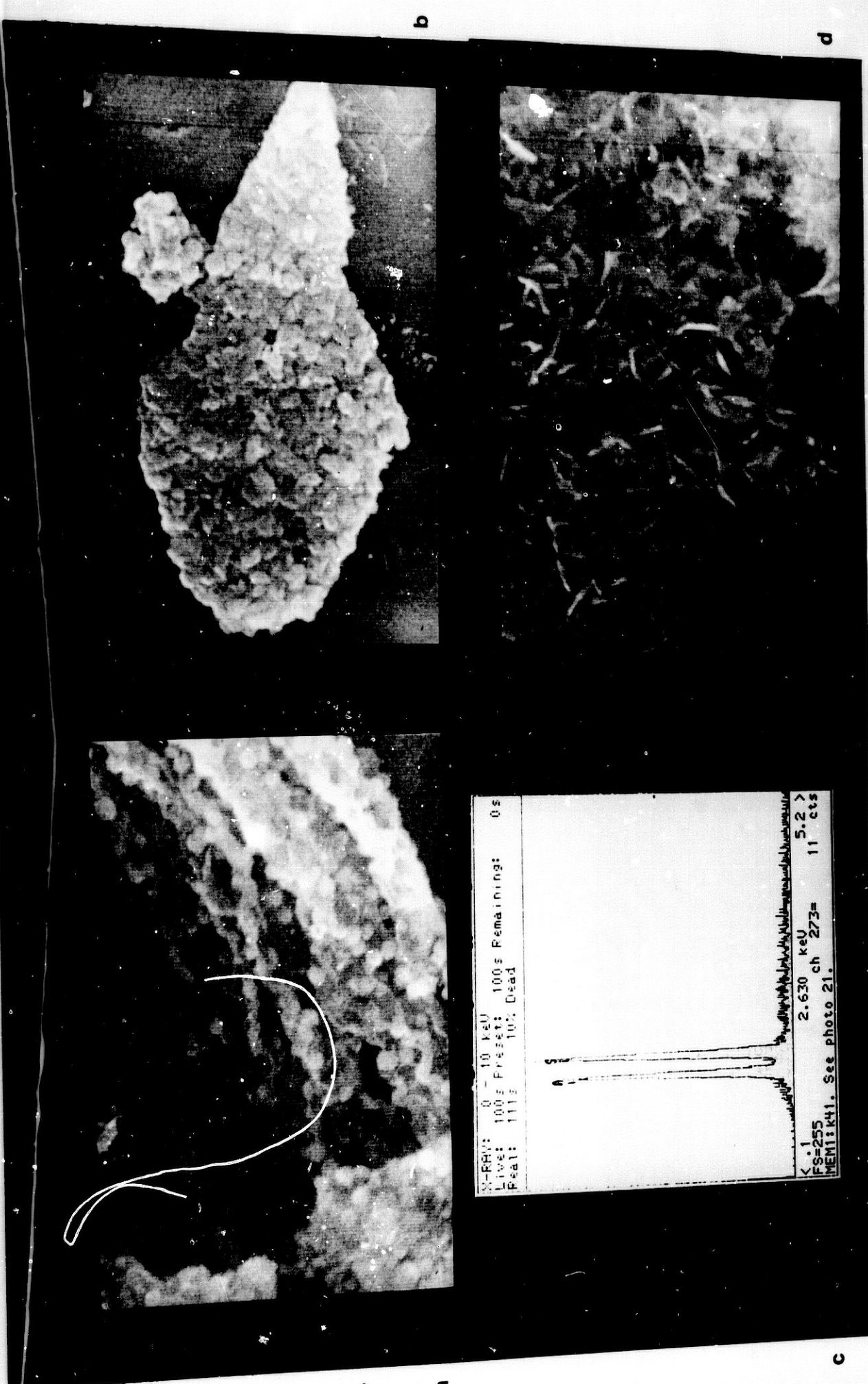
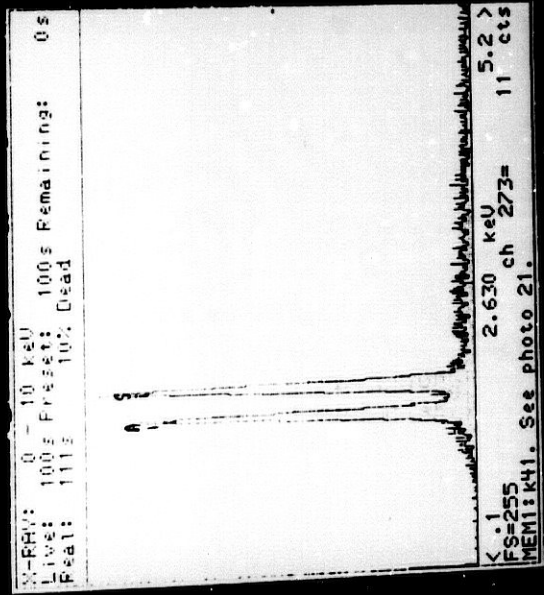


Figura 3.38.



b

d



a

c

Figura 3.39.

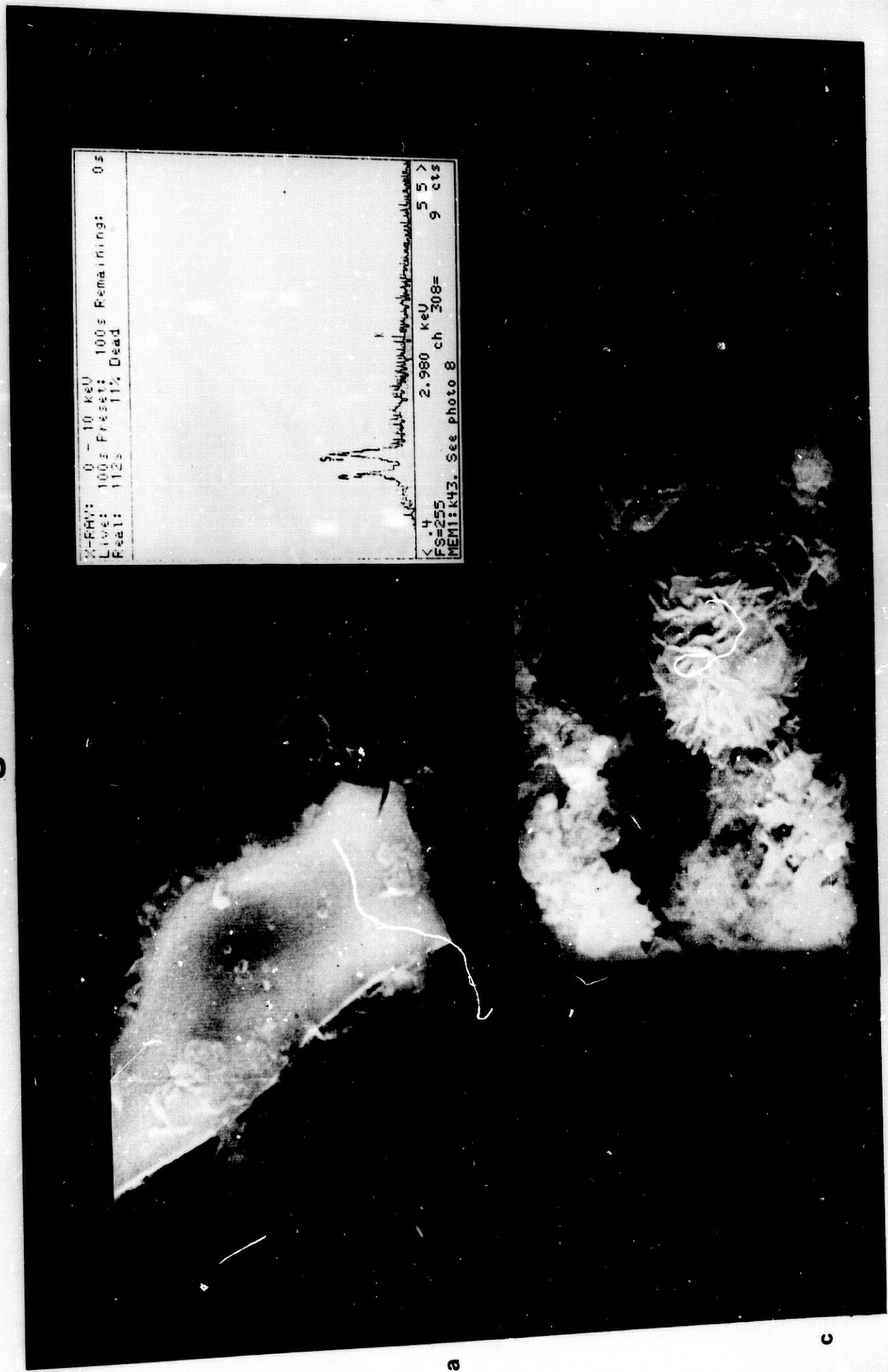
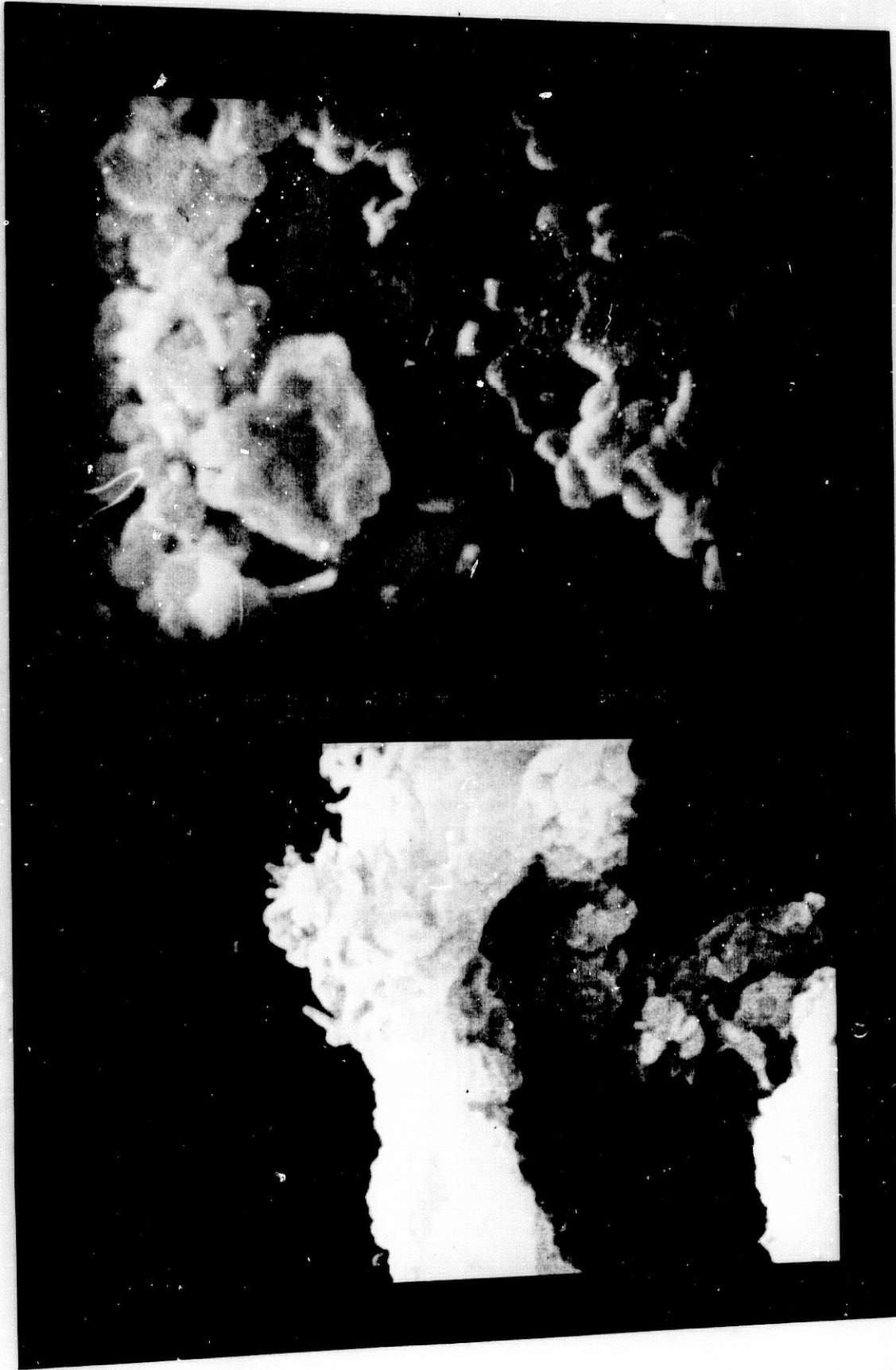


Figura 3.40.



a

b

Figura 3.41.

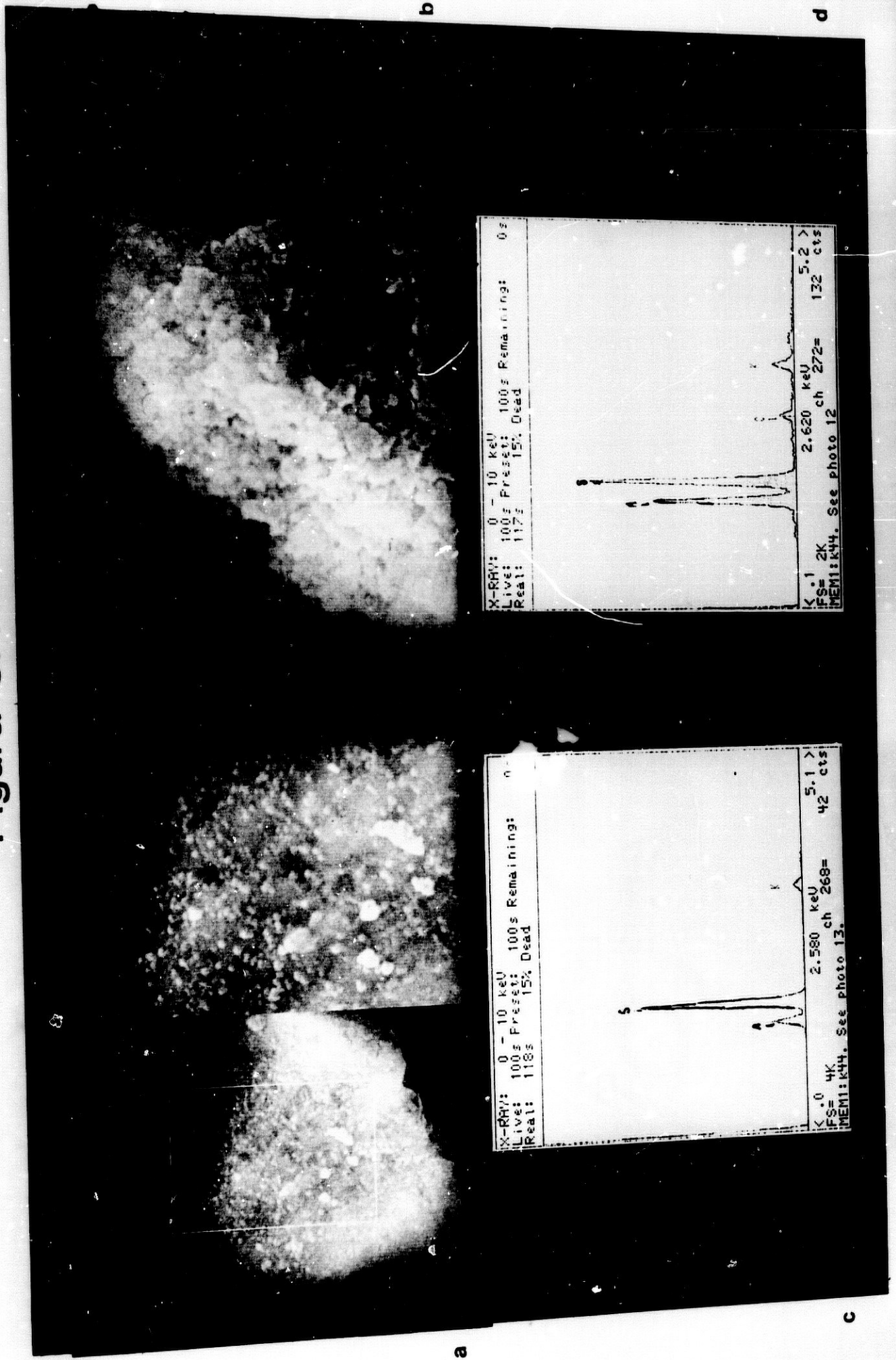


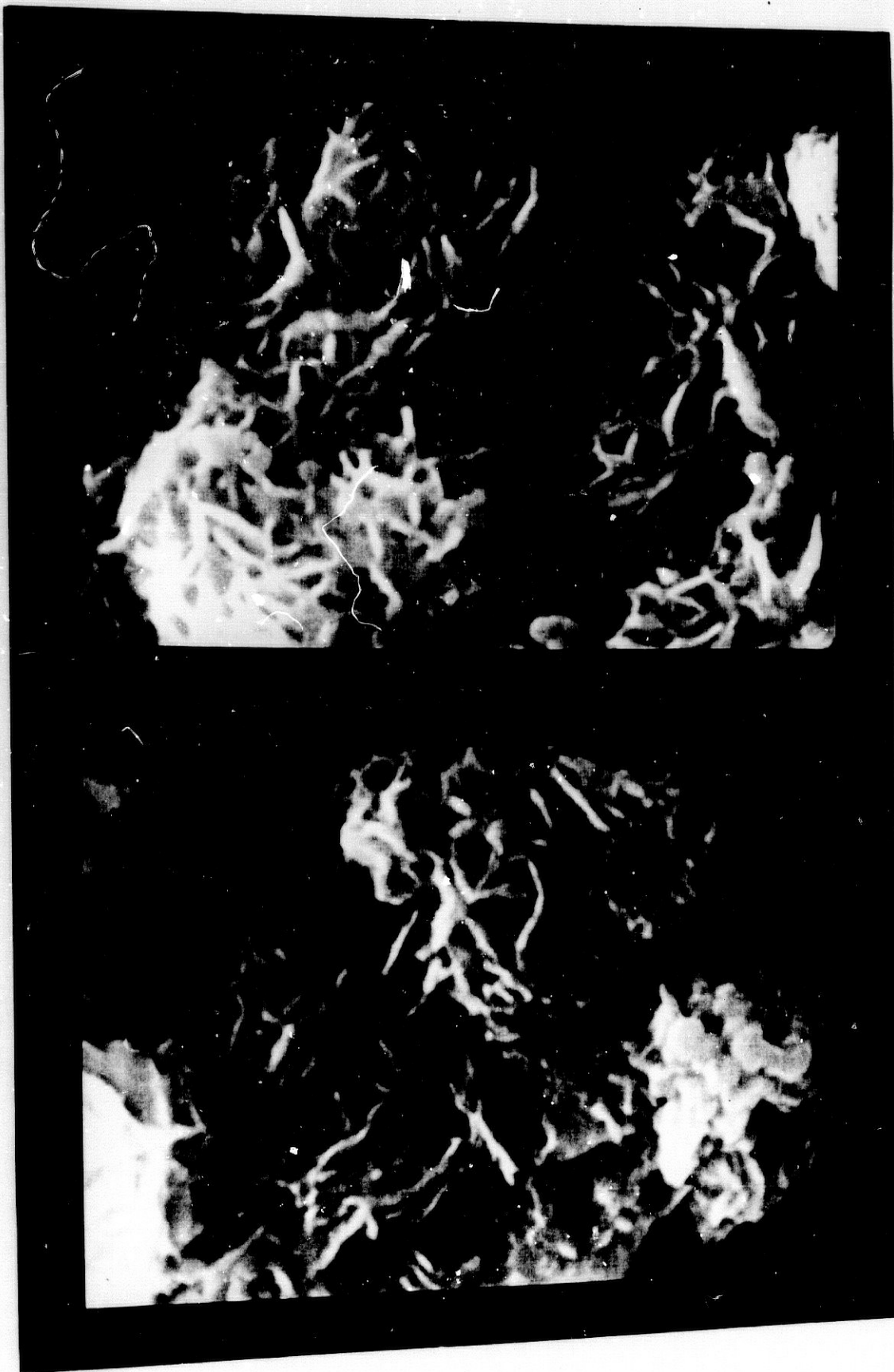
Figura 3.42.



Figura 3.43.



Figura 3.44.



a

b

Figura 3.45.



Figura 3.46.

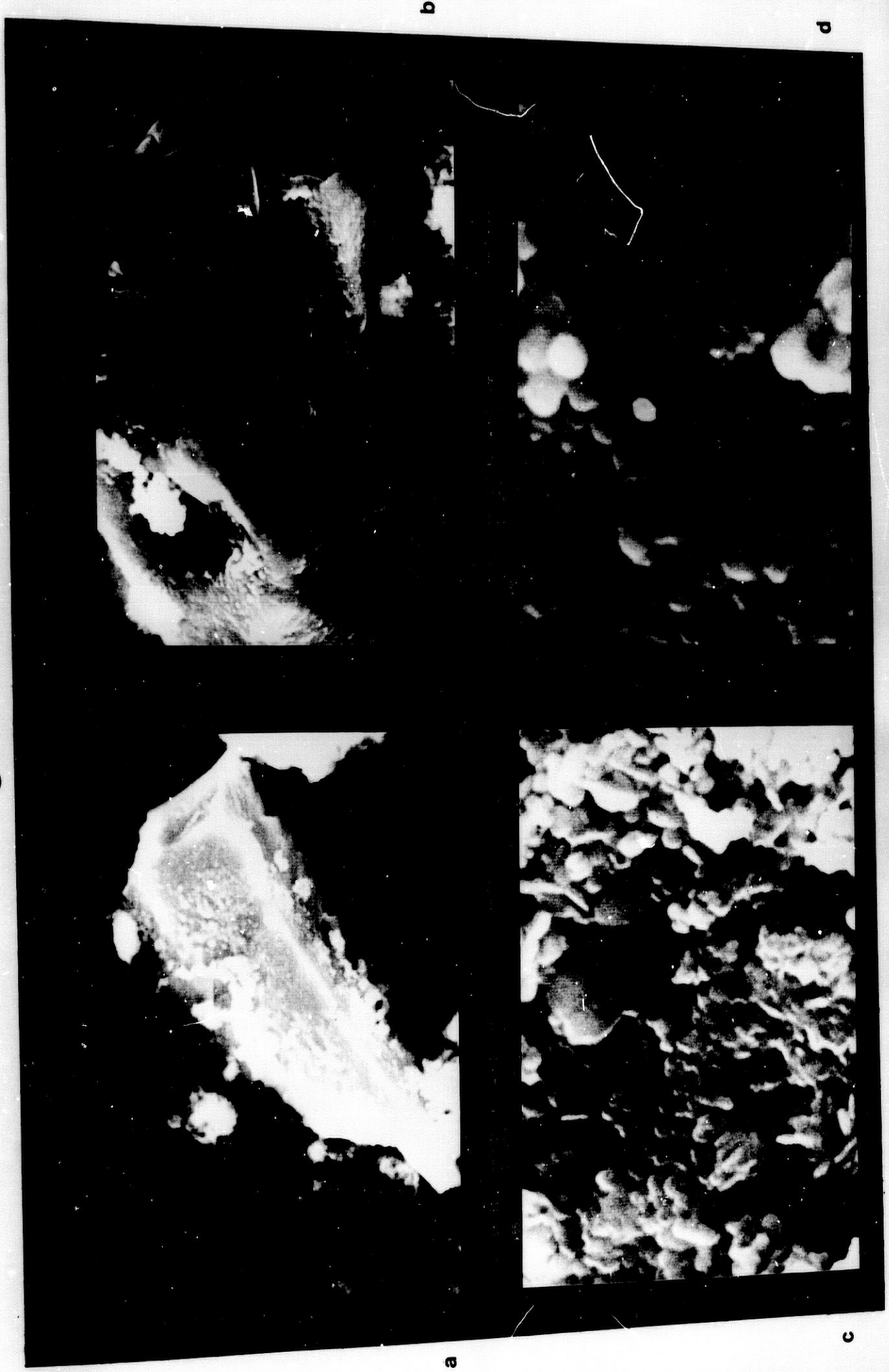
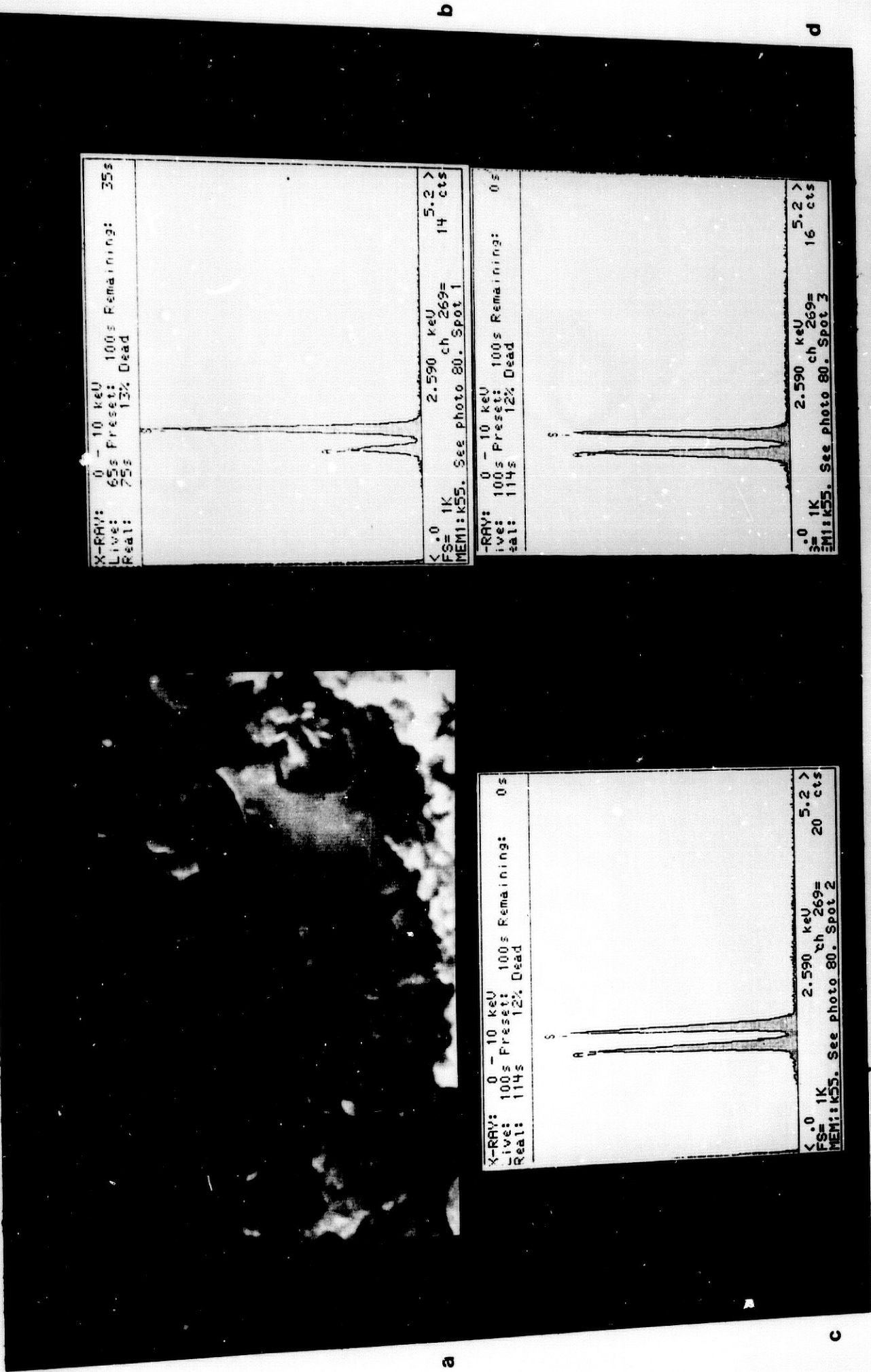


Figura 3.47.



Según es posible deducir del estudio realizado por SEM, existen cristales y estructuras cuyo tamaño está por debajo del límite de resolución del equipo. Fue necesario recurrir al TEM para clarificar estos aspectos.

Partículas circulares

Las numerosas partículas circulares que aparecen en algunas muestras son esféricas a la luz del TEM, como se observa cuando aparecen aisladas (figura 3.48.a). Además de estas, se han encontrado también esferas parcialmente abiertas, individualizadas (figura 3.48.b y 3.49.a) o formando parte de estructuras mayores (figura 3.49.b). Frecuentemente se asocian con cristales pseudohexagonales o con material en formación (figura 3.50.a). Esta relación entre esférulas y material en formación se encontró ya en las observaciones por SEM, por lo que las esférulas parece que juegan un papel relevante en la formación de la caolinita.

Cristales de caolinita

El hallazgo de cristales de caolinita individualizados en las muestras no es fácil, debido al pequeño tamaño de los mismos. En la figura 3.50.b algunos de ellos, aparecen superpuestos, con un contorno pseudohexagonal y ángulos de 120° bastante claros. Las manchas que se aprecian en la superficie se deben a la descomposición de los cristales durante la observación, a causa de la energía del haz electrónico. Junto con esto, el poco contraste que se observa y la ausencia de difracción de electrones, hacen pensar que las láminas de caolinita formada son bastante sutiles. En otras ocasiones, los cristales se asocian formando pequeños agregados (figura 3.51.a), cuyas unidades tienen

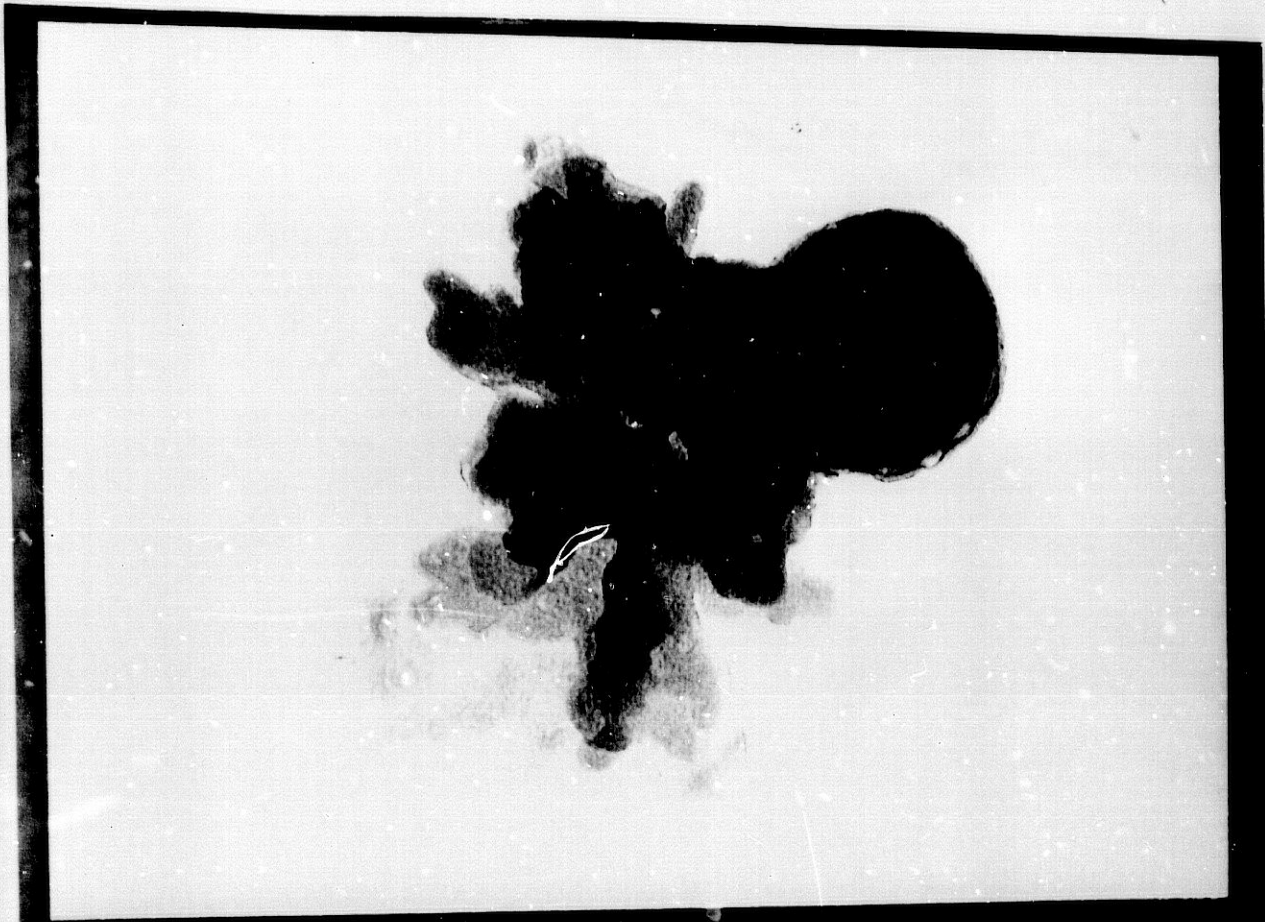
características similares a las descritas anteriormente. La observación de cristales se ve dificultada cuando aumenta el contenido en aluminio de los geles. Su morfología se desvía de la pseudo hexagonal, y su tamaño se reduce.

Por otro lado el TEM ha permitido abordar las rosas de cristales, cuya composición era caolinita. Este hábito anormal, con crecimiento a partir de un núcleo, y aspecto de hojas arrugadas, está constituido por una serie de láminas dispuestas tridimensionalmente y formadas por pequeños cristales de caolinita, con morfología pseudo hexagonal (figura 3.51.b).

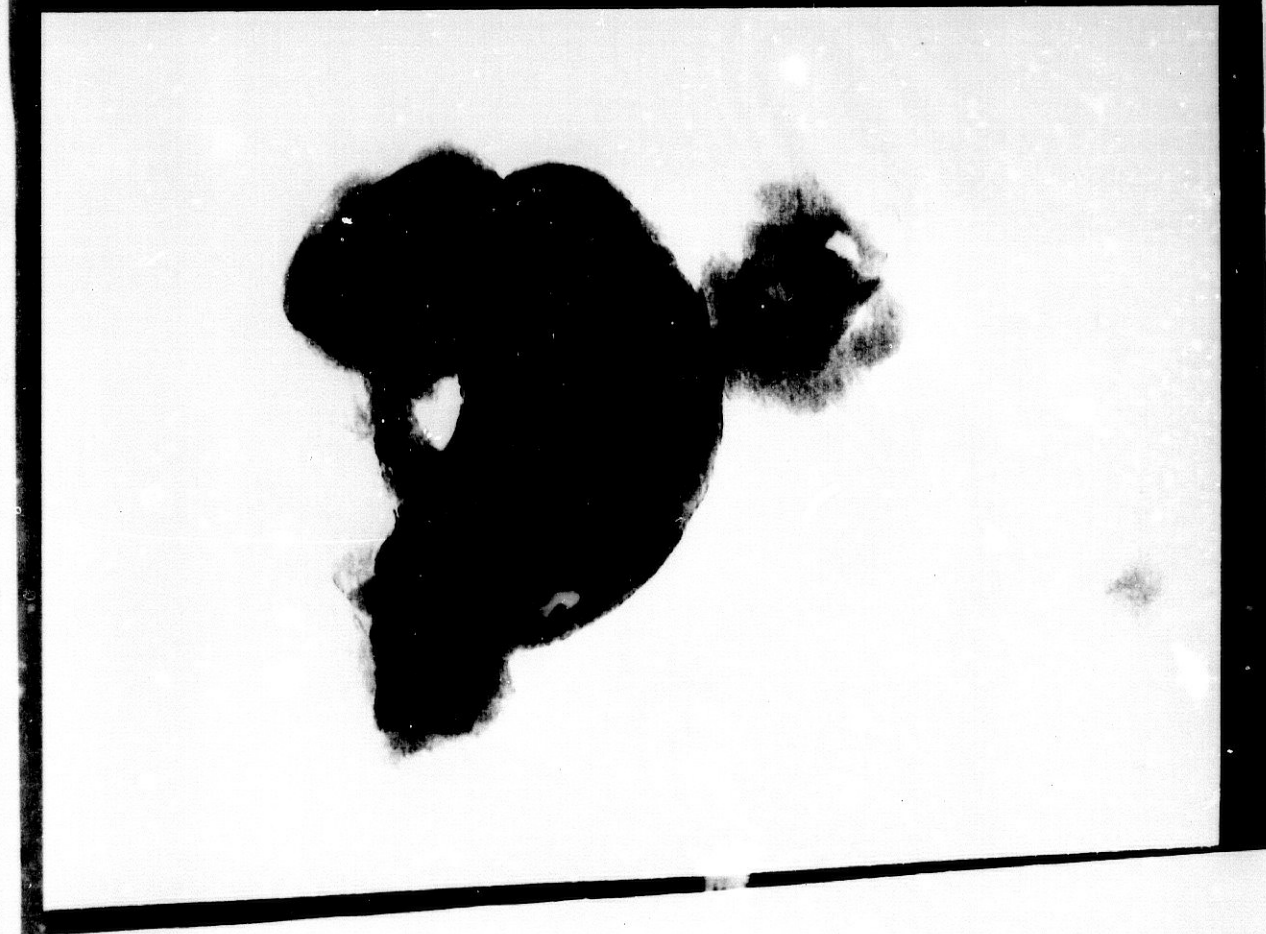
De todo lo indicado se pueden destacar varios hechos de interés:

1. El gel se transforma en esferas de un material de composición casi caolinítica. Estas esferas surgen de la superficie del gel.
2. En un cierto momento, las esferas se abren; este proceso puede estar asociado a la formación de cristales de caolinita. Este paso es relativamente rápido, ya que no son muy abundantes las esferas abiertas.
3. Los cristales de caolinita, de pequeño tamaño, se asocian durante el crecimiento, originando agregados en forma de rositas.
4. La evolución de los geles es más rápida cuando son ricos en aluminio. Sin embargo, cuanto más ricos son en aluminio, originan cristales más pequeños y menos perfectos en cuanto al hábito.

Figura 3.48.



a

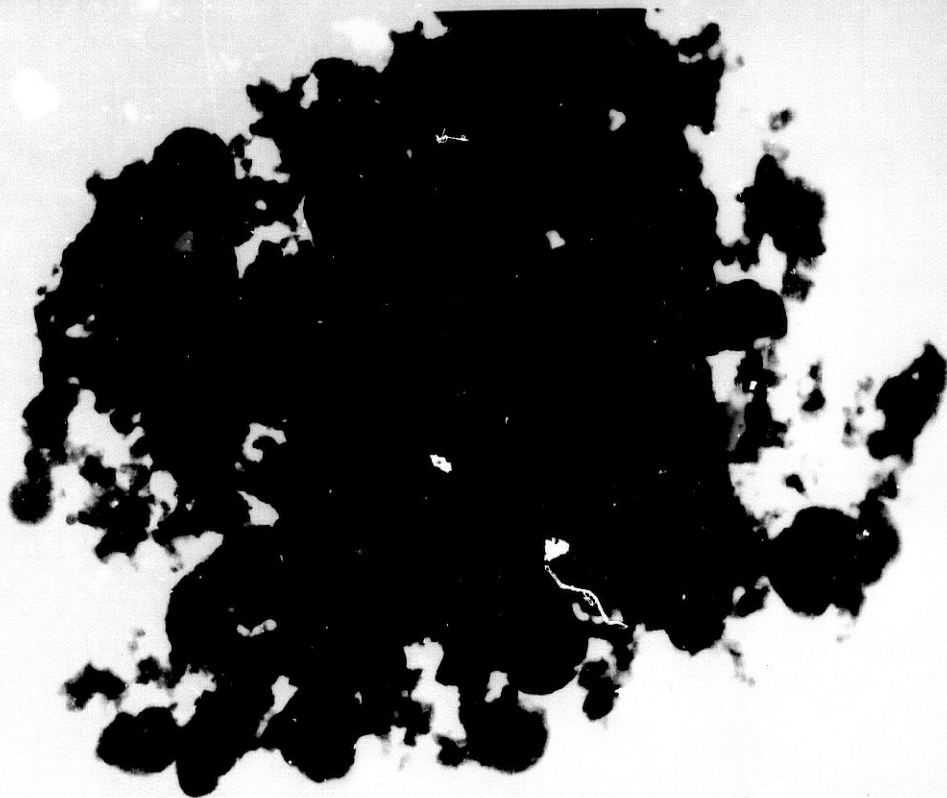


b

Figura 3.49.



a



b

Figura 3.50.

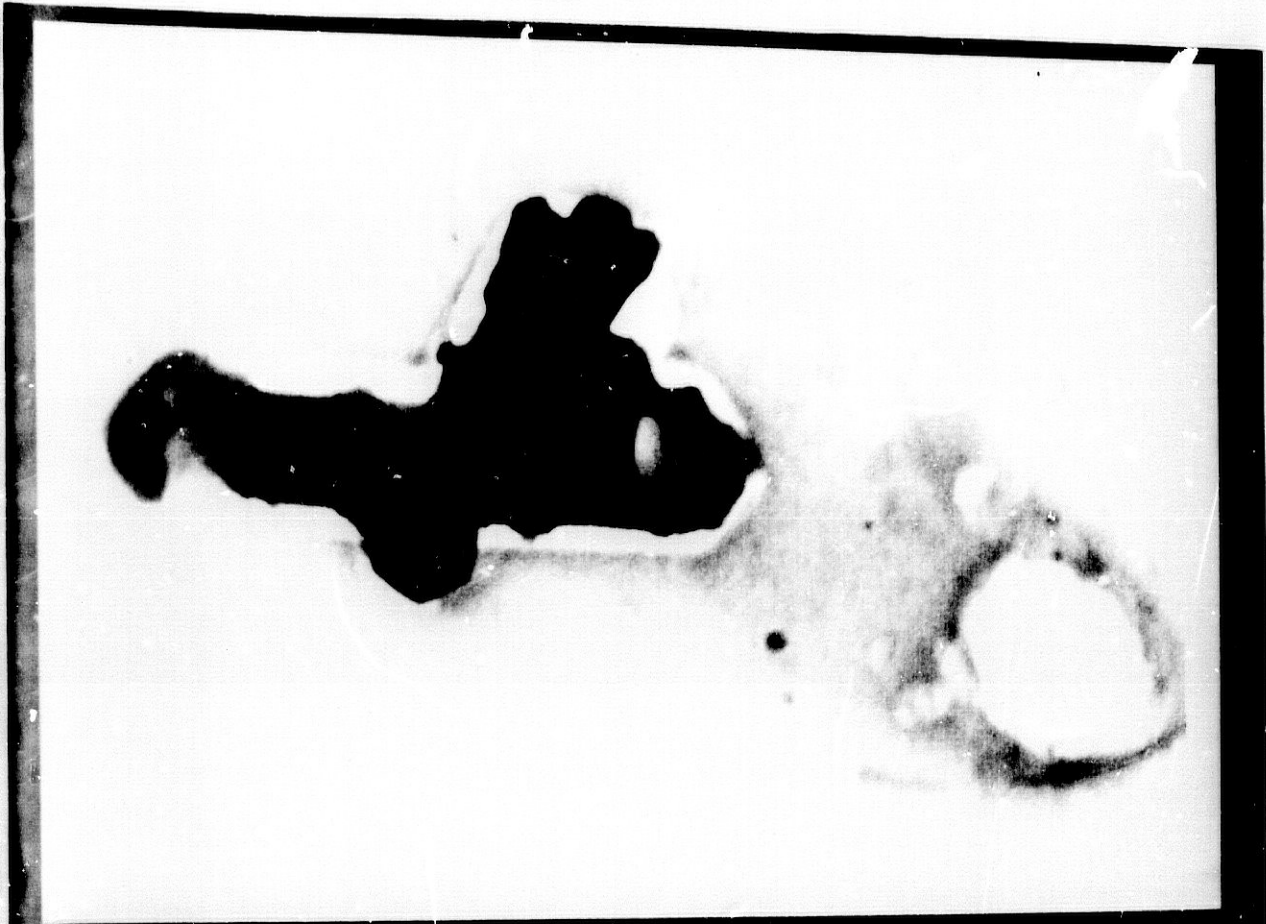


a



b

Figura 3.51.



a



b

3.6. Otras determinaciones.

En todas las muestras o en algunas series se han determinado la coordinación del aluminio por FRX, el área superficial a partir de medidas de higroscopicidad, el agua estructural por pérdida de peso de 110 a 1000°C y el pH de la solución en equilibrio con la fase sólida. Los resultados se recogen en la tabla 3.4.

Coordinación del aluminio

La coordinación del aluminio se ha medido en las muestras correspondientes a las series obtenidas a partir de los geles MK8 (0.353) y MK10 (0.462). La medida del desplazamiento de la línea $AlK\alpha$ de emisión de fluorescencia de rayos X ha sido un método muy empleado para conocer la coordinación del aluminio en los estudios sobre geles y síntesis (De Kimpe y col., 1961).

El calibrado del equipo se realiza eligiendo dos compuestos, uno en que el aluminio esté totalmente tetracoordinado, y otro que sólo contenga aluminio octaédrico, con los cuales se construye una recta de calibración. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que el método conlleva algunas indeterminaciones. La posición de la línea de emisión medida depende de la coordinación del aluminio y de los átomos que lo coordinen (White y col., 1958). Para suavizar este hecho es posible escoger dos referencias en las que el aluminio se sitúe en un entorno muy parecido al de la muestra. En este caso se ha tomado microclina (100% Al^{IV}) y caolinita estandar API-1 (100% Al^{VI}). A pesar de esto, Cloos (1969) señala que los errores del método pueden llegar a alcanzar el 5%. En ningún caso se pueden comparar resultados obtenidos con patrones diferentes. Otro fenómeno que puede aparecer en muestras con más del 80% de Al^{VI} es

determinación refleje valores superiores al 100%; en estos casos hay que dar como valor el 100 (Cloos, 1969).

Los resultados obtenidos (figura 3.52.) indican que se produce un aumento del contenido en Al^{VI} con el tiempo, tendiendo a un valor máximo muy próximo o coincidente con el 100% de Al^{VI} . Los valores bajos encontrados para las muestras obtenidas a 250° se explican por el menor contenido de Al^{VI} en el gel de partida con el que se obtuvieron, a causa de su homogeneización por ultrasonidos (MK8, $R=0.353$, 47% Al^{VI} ; MK10, $R=0.462$, 41% Al^{VI}).

Considerando cada temperatura (figura 3.53.), la serie MK10, de $R=0.462$ se sitúa por encima de la serie MK8, de $R=0.353$, ya que el gel MK10 tenía una mayor cantidad de Al^{VI} , como corresponde a un gel más aluminico. Sin embargo los valores tienden a unificarse a las temperaturas mayores, en las que se forma más caolinita.

Agua estructural

Los valores de agua estructural de las muestras oscilan entre 9 y 15%. Con el tiempo se observa una tendencia hacia un valor límite. Comparando entre sí las muestras de una misma serie (figura 3.54.), estas apuntan hacia un mismo valor, situado en torno a 13%. La coincidencia de los valores es mayor en el gel MK9 (0.402) que en los otros.

Comparando las muestras a cada temperatura (figura 3.55.) y exceptuando las muestras obtenidas a 150 y $175^{\circ}C$, parece que el agua estructural llega a un equilibrio. El valor límite depende de la serie, estando próximo al agua estructural de la caolinita, que es del orden del 14%.

El área superficial de las muestras (figura 3.56.) desciende con el tiempo según curvas potenciales, hacia un valor de equilibrio cercano a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El área superficial es menor en las muestras correspondientes a temperatura y tiempo mayores. Esta observación está de acuerdo con la formación de caolinita, ya que esta tiene un área superficial inferior a la de los geles. A medida que la síntesis progresa, los distintos parámetros se van acercando a los de la caolinita.

Si comparamos entre sí las diferentes series (figura 3.57.), los menores valores del área corresponden al gel MK7 (0.316), menos alumínico. Las observaciones realizadas por SEM mostraban que el tamaño de los cristales en los geles más alumínicos era algo menor, debiendo corresponder un área superficial más elevada. Si no se consideran las variaciones a 150 y 175°C , en las otras tres temperaturas se encuentra una situación análoga a la que aparecía en otros momentos: el gel MK10, con $K=0.462$, exhibe un comportamiento diferente al resto. Los valores de área superficial se alejan de los correspondientes a los otros geles. Al aumentar el tiempo y la temperatura todo el conjunto se hace más uniforme. La ya citada formación de muchos núcleos de cristalización en los primeros estadios de la síntesis puede justificar el elevado valor del área, superior en algunos casos a la propia del gel.

pH de la solución de equilibrio

Como se muestra en la figura 3.58., el pH de las muestras menos envejecidas es el más bajo de cada conjunto, ascendiendo ligeramente con el tiempo para estabilizarse entre 5 y 6.6, según de qué gel se trate. Si se tiene en cuenta que la solución que en un principio se coloca en contacto con el gel es de KOH 0.1N, con un pH de 13, y que el gel puede contener en su estructura

protones que neutralicen la carga del aluminio tetraédrico, se puede pensar que en los primeros momentos del proceso se produce una "neutralización" entre los protones del gel y los hidroxilos de la solución. Este fenómeno debe ser relativamente rápido, ya que no se han encontrado valores de pH superiores a 7 e incluso son menores en las muestras obtenidas a tiempos más cortos. Por otro lado, el descenso inicial es más acusado en los geles menos alumínicos, cuya proporción de aluminio tetracoordinado es mayor.

El comportamiento de las muestras de diferentes geles a cada temperatura (figura 3.59.) es según gradiente, aumentando el pH de equilibrio al aumentar el contenido en aluminio (de $R=0.316$ a 0.462).

Tabla 3.4.a
 Datos de coordinación del aluminio, agua estructural,
 área superficial y pH de la solución de equilibrio de las
 muestras sintetizadas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK7 (0.316)			
			%Al ^{VI}	H ₂ O ⁺	S(m ² g ⁻¹)	pH
K040	150	720	-	14.04	295.3	5.21
K082	175	192	-	14.60	313.9	5.01
K093	175	360	-	13.00	332.0	5.21
K041	175	721	-	12.74	239.5	5.18
K081	175	1458	-	11.96	227.6	5.13
K057	200	97	-	11.35	284.1	4.95
K056	200	192	-	10.48	233.9	4.96
K080	200	361	-	11.17	158.1	5.17
K042	200	720	-	11.16	113.2	5.07
K079	225	48	-	11.27	214.1	4.73
K078	225	115	-	12.71	330.3	4.98
K077	225	192	-	10.52	138.4	5.09
K076	225	360	-	10.33	156.1	4.82
K043	225	792	-	10.06	147.8	5.27
K096	250	12	-	10.25	263.8	4.06
K097	250	24	-	9.63	219.5	4.15
K098	250	48	-	9.67	174.0	4.15
K099	250	96	-	9.49	156.2	4.22
K111	250	192	-	10.01	120.9	5.17

Tabla 3.4.b
 Datos de coordinación del aluminio, agua estructural,
 área superficial y pH de la solución de equilibrio de las
 muestras sintetizadas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK8 (0.353)		S(m ² g ⁻¹)	pH
			%Al ^{VI}	H ₂ O ⁺		
K094	150	360	57.0	14.30	459.0	5.49
K044	150	720	70.8	14.88	486.1	5.71
K065	175	216	54.4	10.60	1017.2	6.15
K066	175	361	63.6	10.73	180.3	5.48
K045	175	720	71.2	13.32	344.1	5.49
K062	200	96	88.1	10.83	280.7	5.14
K063	200	193	85.0	11.09	246.7	5.18
K064	200	360	83.7	11.52	213.0	5.37
K046	200	722	99.2	12.61	208.8	5.15
K058	225	48	105.8	10.48	301.4	4.99
K059	225	96	89.9	10.36	234.0	5.35
K060	225	216	94.3	10.41	192.0	5.32
K061	225	360	86.7	10.33	172.5	5.27
K047	225	791	113.1	11.91	134.1	5.06
K100	250	12	62.4	11.47	209.7	4.27
K101	250	24	88.6	10.96	250.9	4.37
K102	250	48	72.9	10.68	149.8	4.29
K115	250	96	68.3	11.63	121.3	4.31
K112	250	192	71.9	11.60	112.9	4.65

Tabla 3.4.c

Datos de coordinación del aluminio, agua estructural, área superficial y pH de la solución de equilibrio de las muestras sintetizadas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK9 (0.402)			
			%Al ^{III}	H ₂ O ⁺	S(m ² g ⁻¹)	pH
K092	150	360	-	15.07	536.7	5.38
K048	150	763	-	14.47	626.9	5.56
K091	175	192	-	11.79	546.3	5.20
K090	175	360	-	11.62	450.5	5.68
K049	175	726	-	13.89	553.0	5.77
K089	200	96	-	10.69	319.8	5.52
K088	200	193	-	10.78	306.0	5.66
K087	200	361	-	12.01	304.3	5.52
K050	200	722	-	13.16	269.6	5.60
K086	225	48	-	11.98	358.6	5.46
K085	225	96	-	11.89	304.3	5.07
K084	225	192	-	12.01	209.0	5.20
K083	225	360	-	12.18	285.4	5.63
K051	225	736	-	12.72	168.8	5.47
K103	250	14	-	12.04	219.7	4.83
K104	250	24	-	12.44	191.9	4.82
K105	250	48	-	12.35	166.8	4.64
K106	250	96	-	12.11	145.0	4.79
K113	250	191	-	11.79	129.6	4.78

Tabla 3.4.d
 Datos de coordinación del aluminio, agua estructural,
 área superficial y pH de la solución de equilibrio de las
 muestras sintetizadas

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK10 (0.462)			
			%Al ^{VI}	H ₂ O ⁺	S(m ² g ⁻¹)	pH
K095	150	360	75.2	11.33	934.3	5.81
K052	150	723	75.6	15.19	956.9	5.37
K074	175	216	80.9	14.10	399.1	5.69
K075	175	361	80.9	13.27	975.5	5.97
K053	175	720	89.9	14.65	634.0	6.15
K071	200	96	95.2	9.64	1035.0	5.78
K072	200	191	111.8	12.96	819.8	5.79
K073	200	361	103.1	12.97	453.7	6.23
K054	200	720	82.3	13.80	419.2	6.16
K067	225	48	75.2	9.76	806.5	5.99
K068	225	96	76.9	10.72	502.3	5.77
K069	225	216	98.4	11.34	336.5	6.40
K070	225	360	87.2	11.33	296.1	5.27
K055	225	721	96.7	13.97	183.3	6.35
K107	250	12	69.1	12.78	375.0	4.94
K108	250	24	69.6	12.68	277.4	4.92
K109	250	48	71.8	12.90	204.9	5.27
K110	250	96	77.4	12.33	197.3	4.87
K114	250	197	73.8	11.69	207.3	4.98

Figura 3.52.
Evolución en el tiempo de los cambios de coordinación sufridos por el aluminio durante la síntesis.

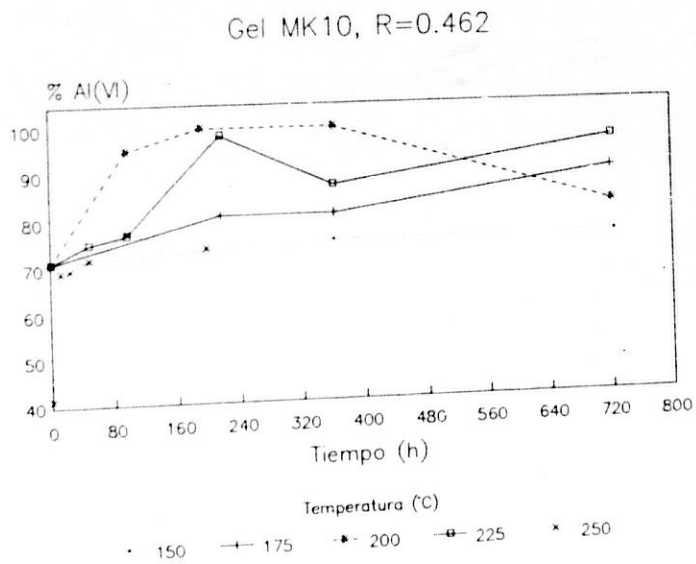
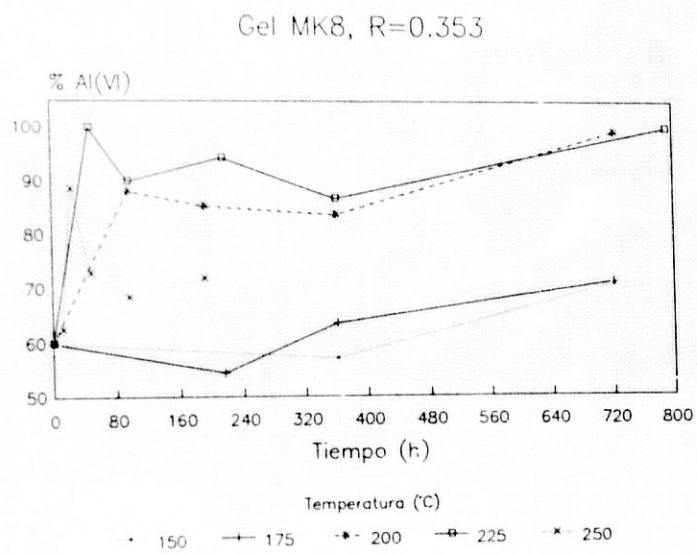


Figura 3.53.

Variación de la coordinación del Al a lo largo del tiempo de síntesis, a cada temperatura.

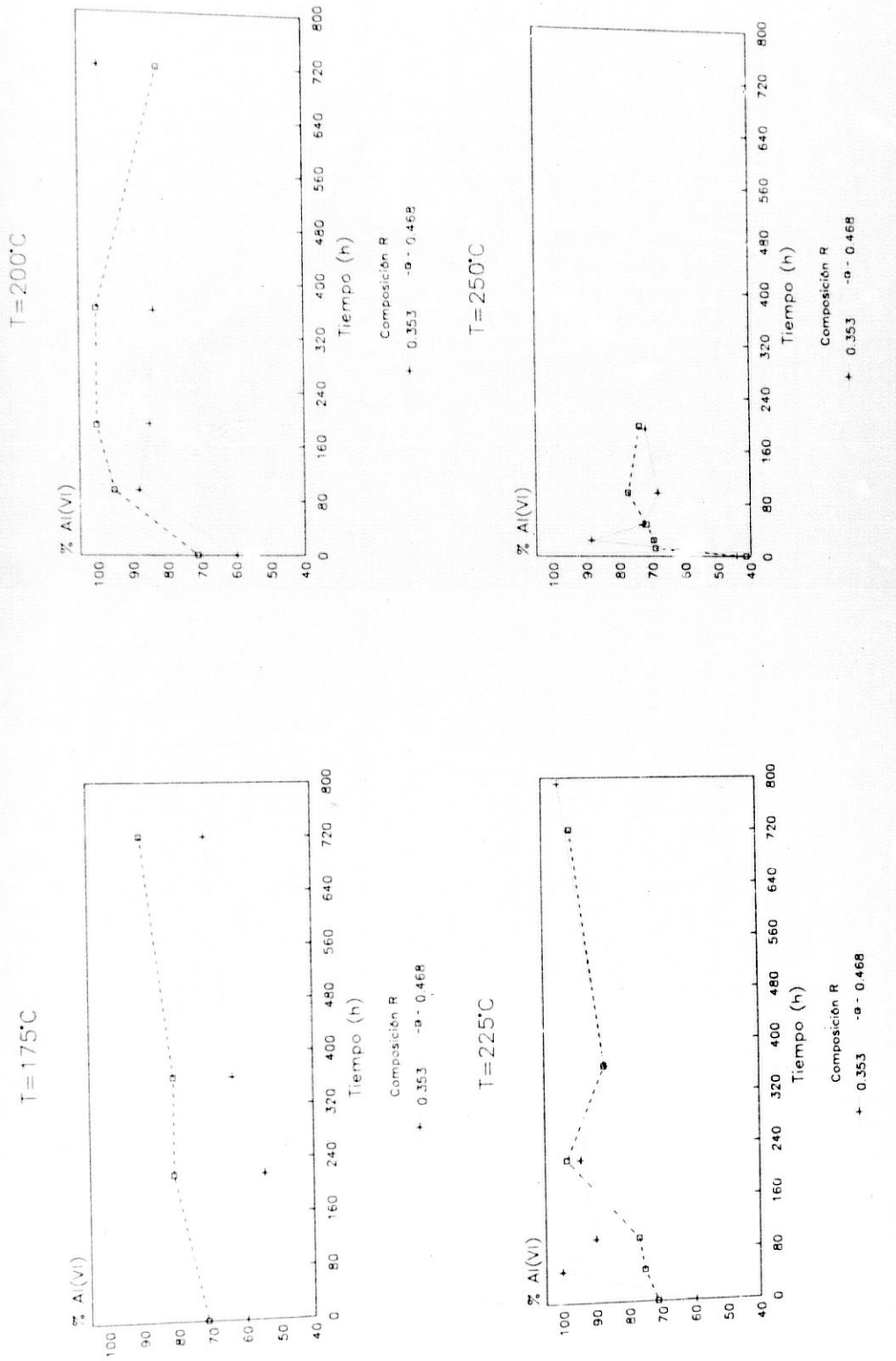


Figura 3.54.
Evolución del agua estructural durante la síntesis,
en función del tiempo, para cada temperatura.

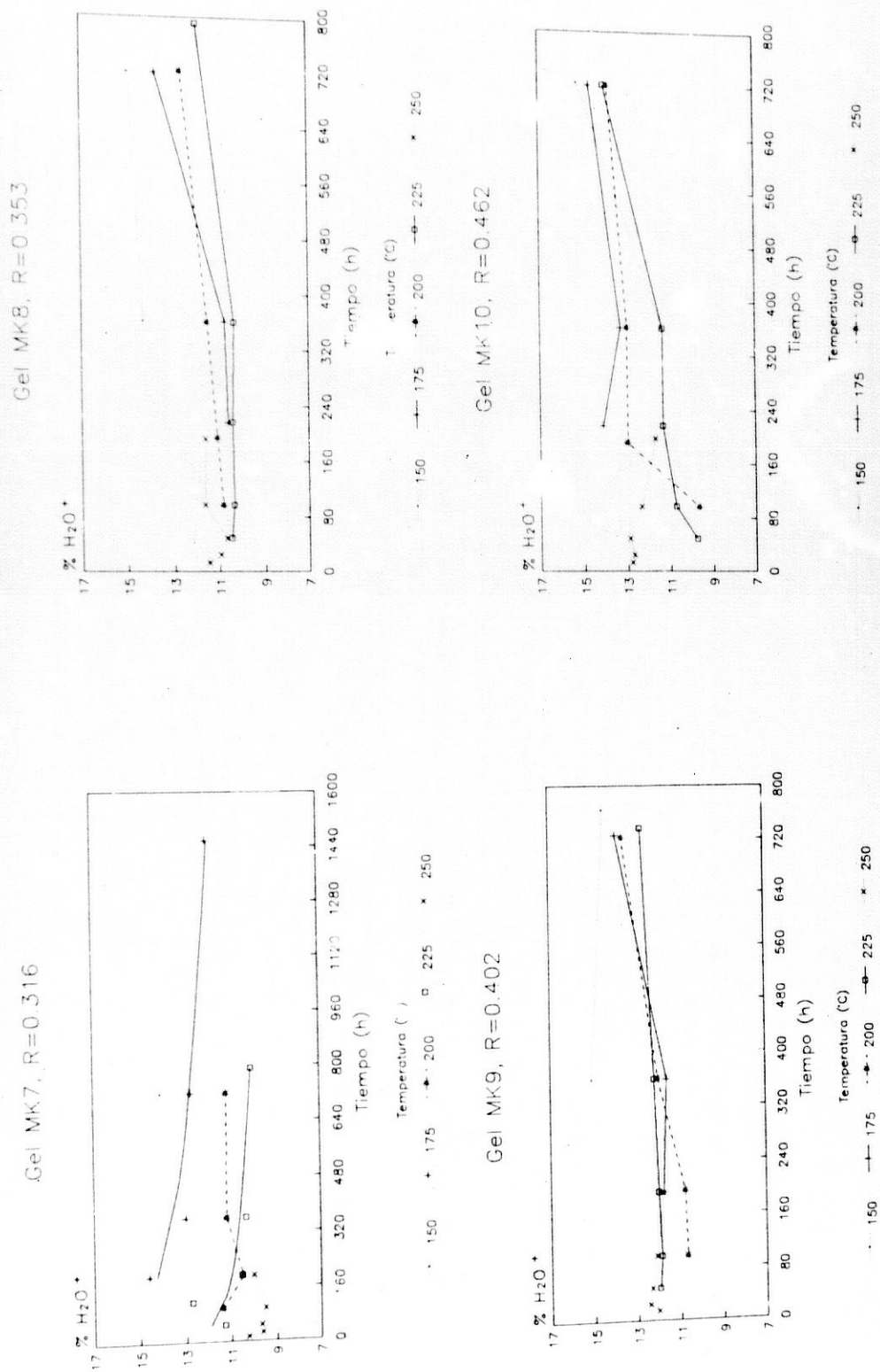


Figura 3.55.

Evolución del agua estructural durante la síntesis, en función del tiempo, para cada gel inicial.

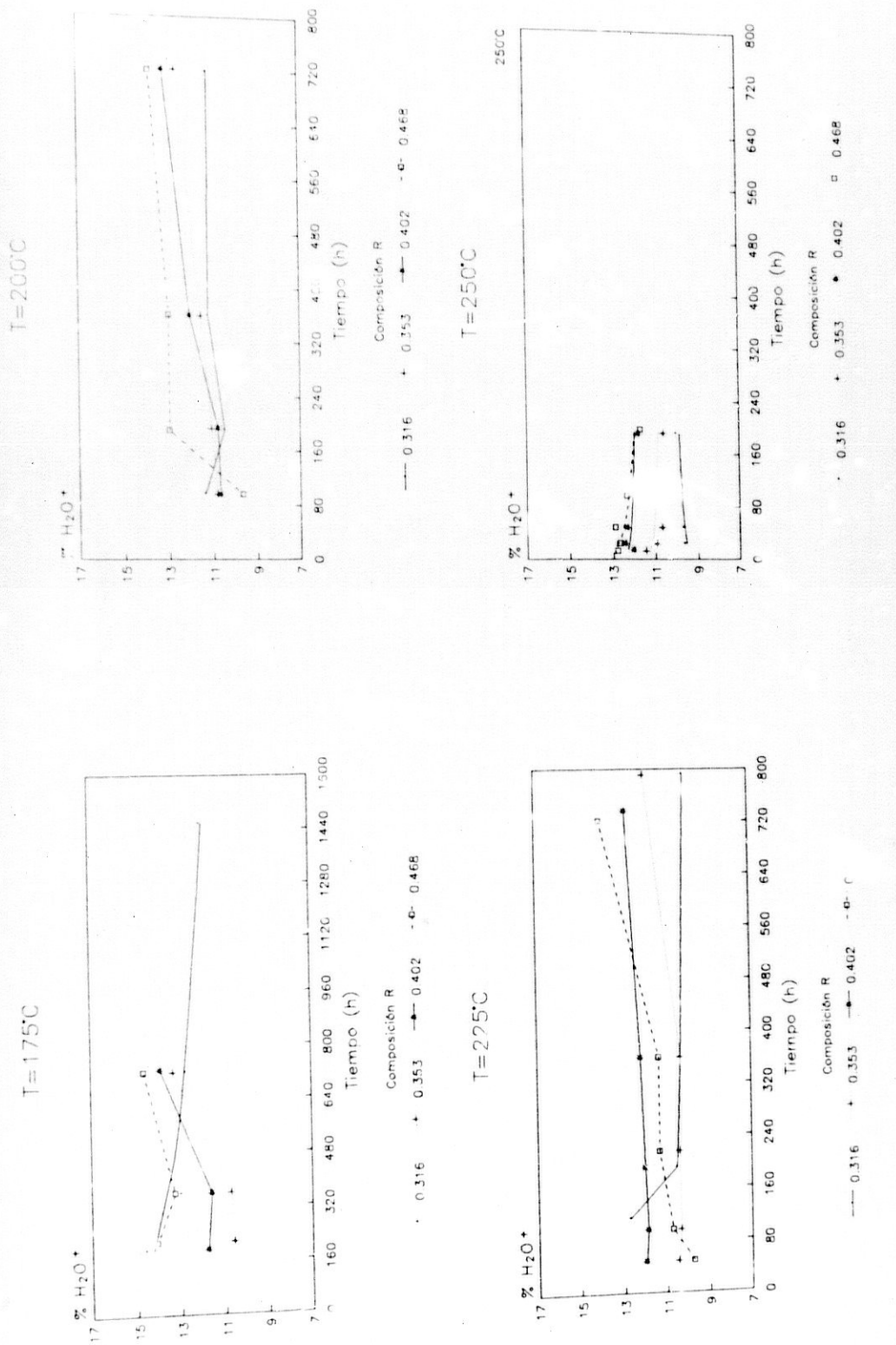


Figura 3.56.

Evolución del área superficial durante la síntesis, en función del tiempo y la temperatura, para cada gel inicial.

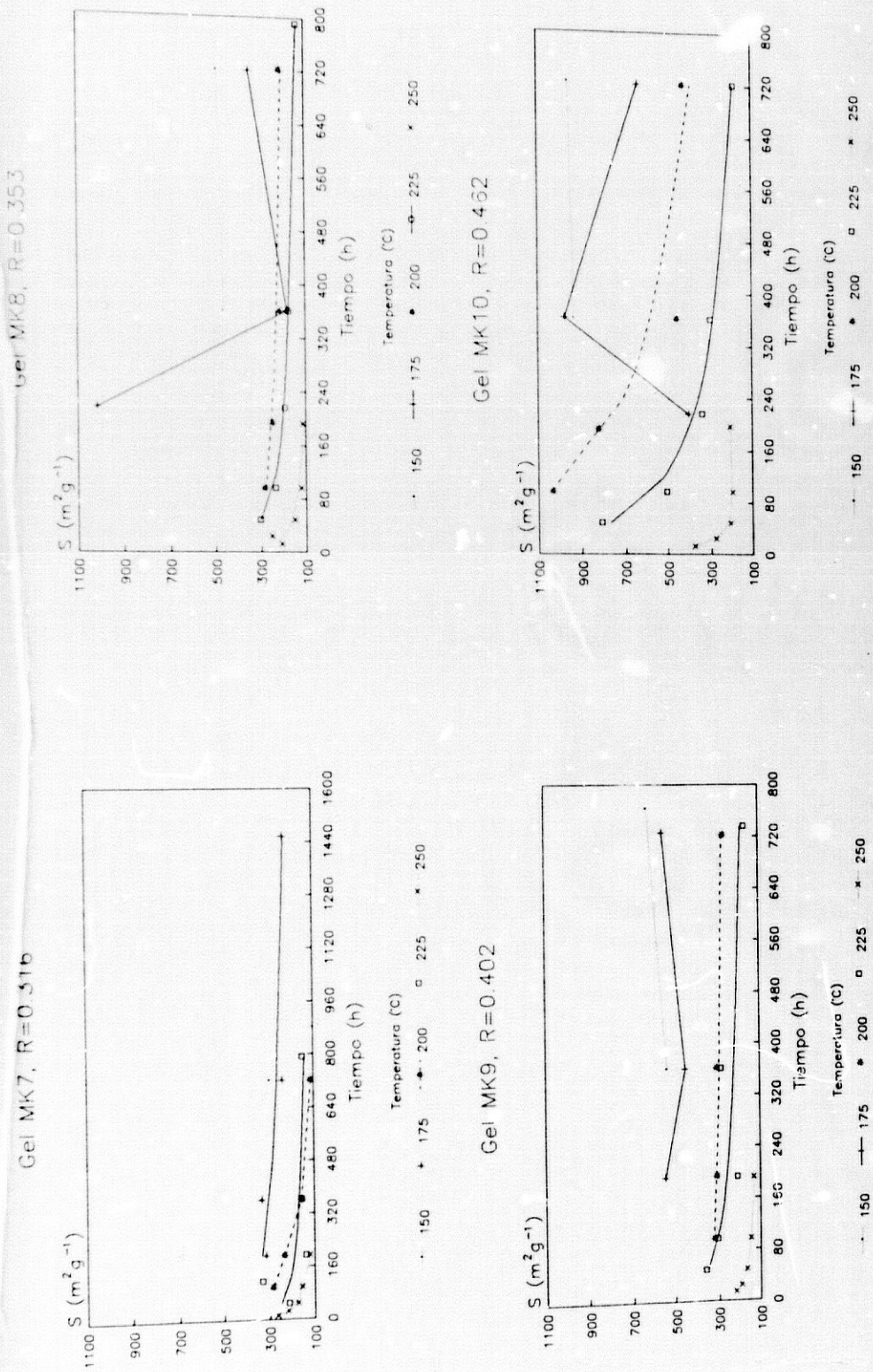


Figura 3.57.

Evolución del área superficial durante la síntesis, en función del tiempo y la composición, a cada temperatura.

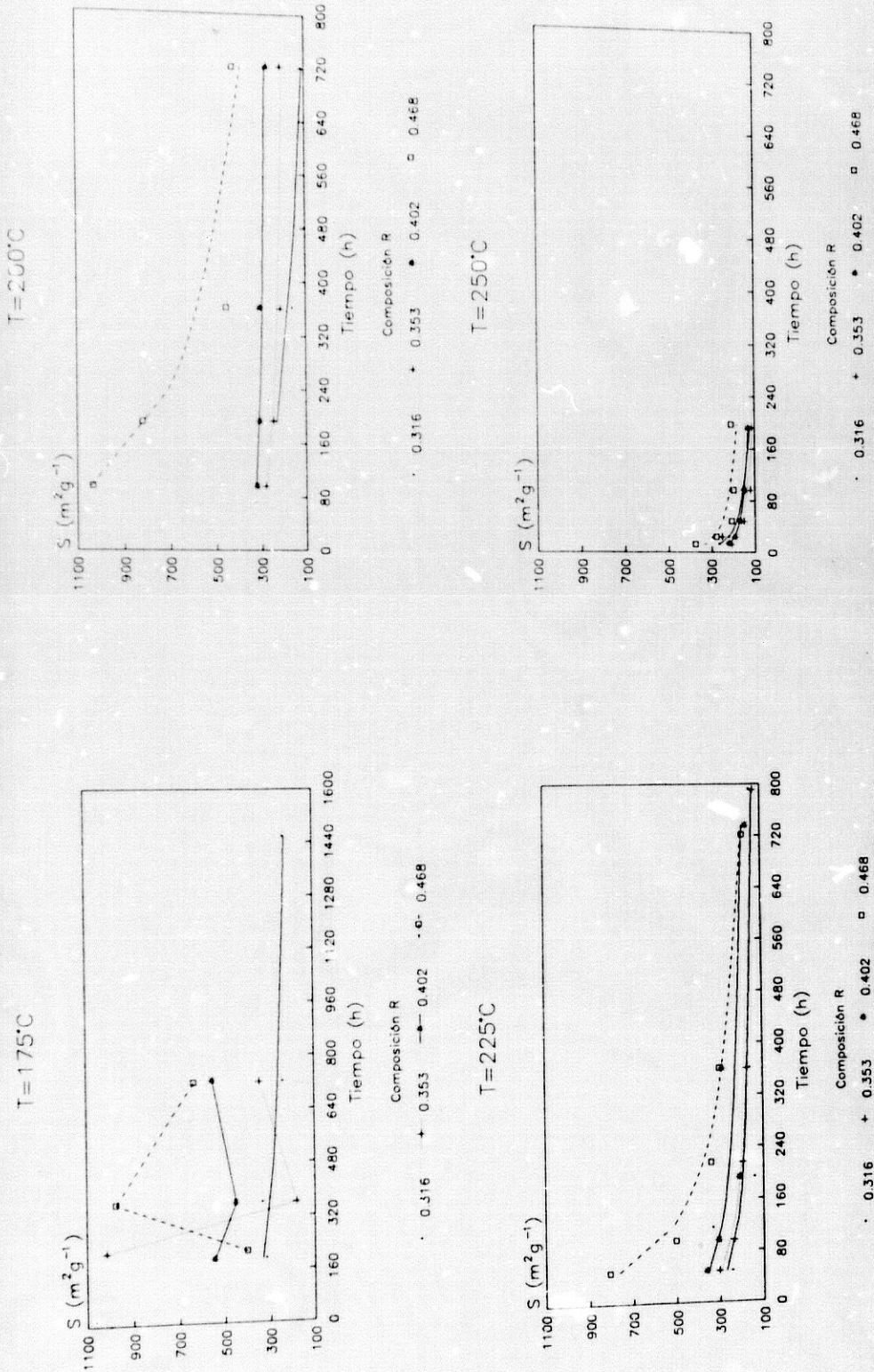
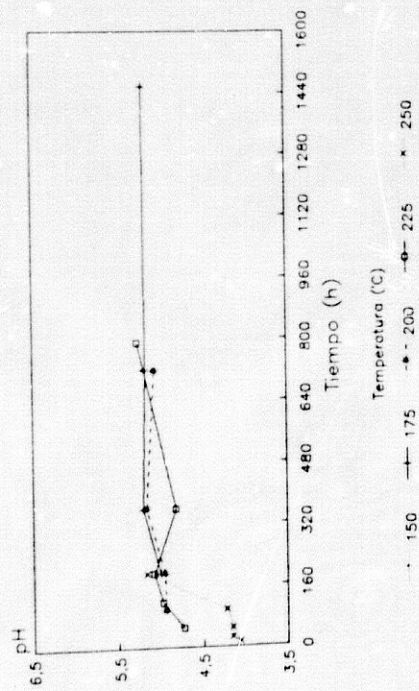


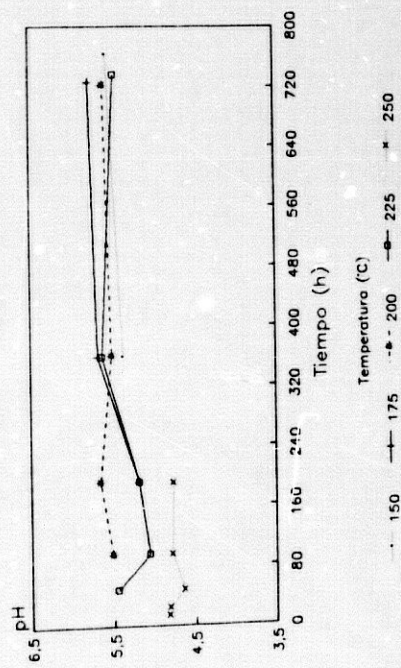
Figura 3.58.

Evolución del pH de la solución durante la síntesis, en función del tiempo y la temperatura, a cada gel inicial.

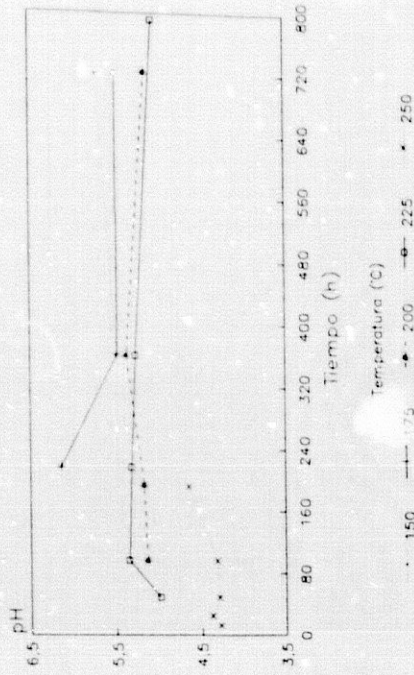
Gel MK7, $R=0.316$



Gel MK9, $R=0.402$



Gel MK8, $R=0.353$



Gel MK10, $R=0.462$

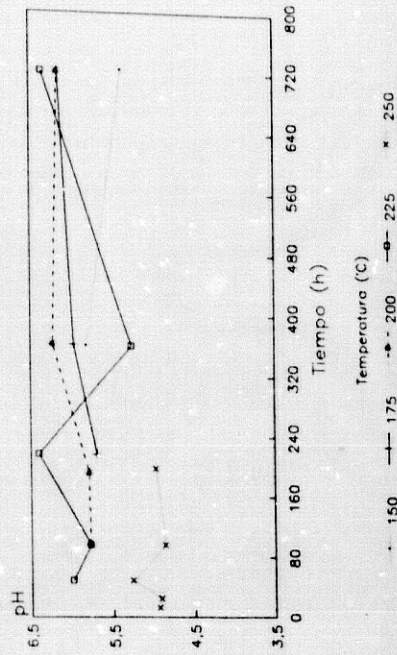
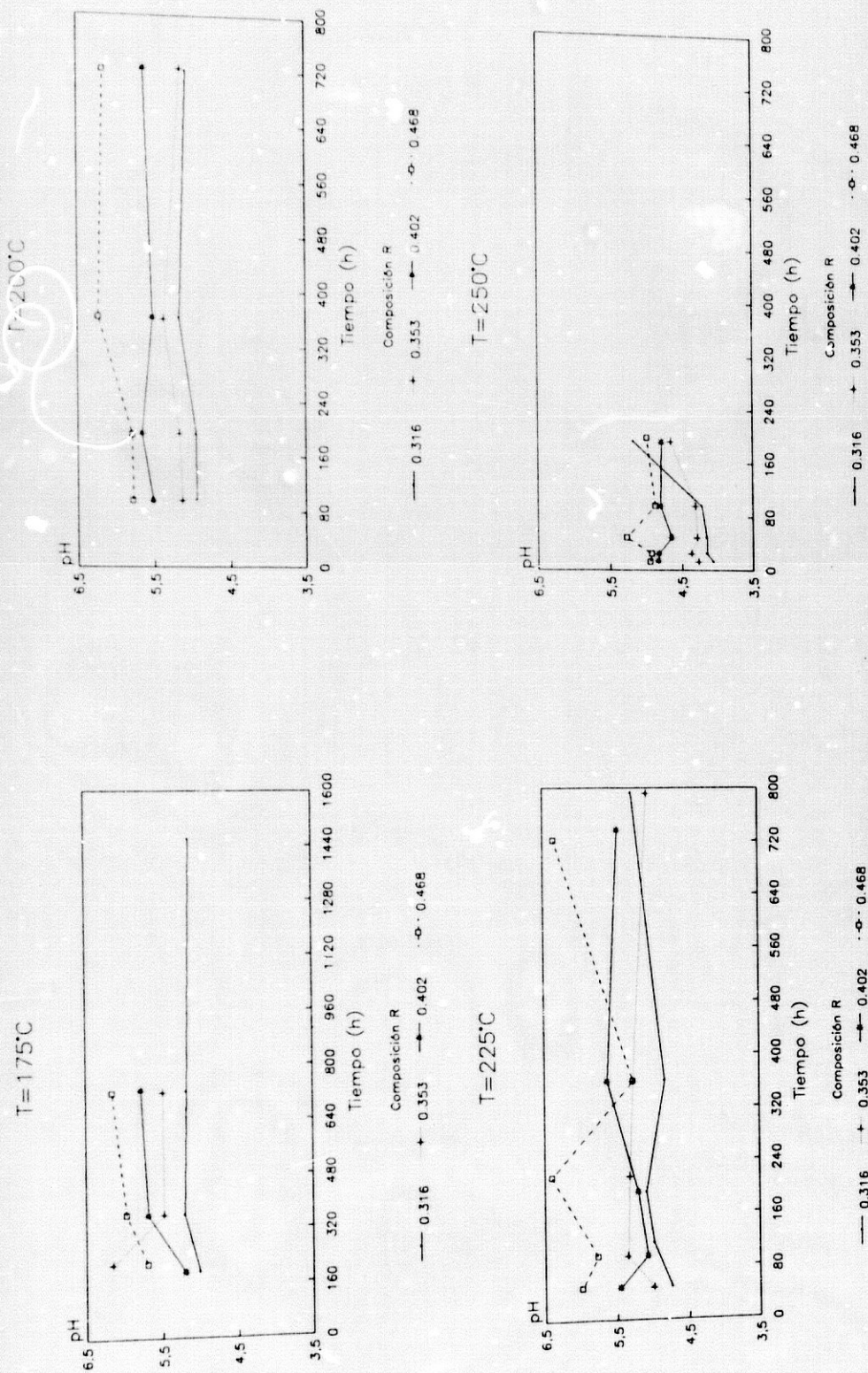


Figura 3.59.

Evolución del pH de la solución durante la síntesis, en función del tiempo y la composición, a cada temperatura.



3.7. Estimación de la caolinita sintetizada.

De las diversas técnicas empleadas para estudiar las muestras, algunas suministran datos con los cuales cuantificar la caolinita que se ha formado durante la síntesis. Estas son la difracción de rayos-X (DRX), el análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (TG).

Si se considera que toda la pérdida de peso experimentada por la muestra hacia 500-550°C se debe a la deshidroxilación de la caolinita, lo cual es correcto a la vista de los termogramas. La cuantificación es casi directa, pues basta multiplicar esta por 100 y dividir por el contenido en hidroxilos de la caolinita (13.95%). Sin embargo, los errores de medida en TG pueden ser importantes, ya que con frecuencias es difícil precisar exactamente dónde comienza o termina una pérdida de peso. Además, cuando se trata de muestras en las que el contenido en caolinita es bajo y hay presente mucho gel, la pérdida de peso asociada a la caolinita queda enmascarada por los geles.

El ATD y la DRX no suministran resultados directos, sino que requieren del empleo de patrones. Además pueden existir efectos que provoquen la no linealidad de las curvas de calibrado, especialmente en DRX. Para obtener dichas curvas se ha empleado caolinita API-1 para el extremo superior de la curva y las propias muestras de síntesis tal como se explicará después.

De las tres técnicas, el ATD es la más sensible y la que presenta menos errores. Ha sido frecuente su uso en mineralogía para cuantificar minerales presentes en mezclas. Por ello se empleará como fuente principal de información frente a la que referir las restantes. Se procederá primero a obtener las ecuaciones de regresión del área de la reflexión (001) de la caolinita obtenida por DRX y la pérdida de peso a 550°C detectada por TG, frente al área del pico exotérmico de ATD a 550°C. Las ecuaciones resultantes permiten corregir los valores del área de la reflexión (001) y las pérdidas de peso por TG. Por su parte, estas pérdidas de peso se pueden convertir de forma

inmediata en porcentaje de caolinita. Finalmente se obtiene la ecuación de regresión de ambas y se estima la colinita.

1) Correlación del área de la reflexión (001) de la caolinita por DRX y el área del pico endotérmico de ATD a 550°C.

$$X = \text{Area pico } 550^{\circ}\text{C en ATD } \{\text{ATD(OH)}\}$$

$$Y = \text{Area reflexión (001) } \{A(001)\}$$

$$Y = 21.07825 + 1.83652 \cdot X - 0.00181 \cdot X^2$$

$$r = 0.960$$

Con estas ecuación se estima el área de la reflexión (001), que será notada A(001) est. (figura 3.50.)

2) Correlación del porcentaje de colinita estimado por TG (es decir: la pérdida de peso por TG $\cdot 100/13.95$) y el área del pico endotérmico de ATD a 550°C.

$$X = \text{Area pico } 550^{\circ}\text{C en ATD } \{\text{ATD(OH)}\}$$

$$Y = \% \text{ Caolinita por TG } \{\% \text{Caol TG}\}$$

Se han obtenido dos ecuaciones, ya que una sola no permite ajustar todos los puntos experimentales.

$$\text{a) } Y = 7.870080 + 0.19463 \cdot X$$

$$r = 0.964$$

$$\text{b) } \ln Y = 0.20747 + 0.68340 \cdot \ln X$$

$$r = 0.967$$

La ecuación "a" se ha usado cuando %Caol TG era inferior a 20%, aplicándose la ecuación "b" en los restantes casos. Después de aplicar las ecuaciones a los datos experimentales, se estima el porcentaje de caolinita por TG, que se nota %Caol est ATD (figura 3.51.).

3) Estimación y cálculo del porcentaje de caolinita existente en las muestras de síntesis. Para esto se correlacionan A(001) est frente a %Caol ATD.

$$X = A(001) \text{ est}$$

$$Y = \% \text{Caol est ATD}$$

$$Y = -0.62156 + 0.21485 \cdot X - 5.2487 \cdot 10^{-4} \cdot X^2 + 1.0061 \cdot 10^{-6} \cdot X^3$$

$$r = 0.999$$

Esta ecuación junto con los datos experimentales se dibujan en la figura 3.52. y en la tabla 3.5. se recogen todos los valores de las variables resultantes del proceso de cálculo y la cantidad de caolinita estimada en cada muestra.

Tabla 3.5.a
 Datos experimentales e intermedios empleados para estimar
 la cantidad de caolinita en cada muestra

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK7 (0.316)						%Caol _{ATD}	%Caol
			$\bar{A}_{(001)}$	%OH	%Caol _{TG}	ATD(OH)	$\langle A_{(001)} \rangle$			
K040	150	720	18.2	.54	6.21	4.82	18.20	3.60	3.12	
K082	175	192	11.0	-	6.29	3.33	11.00	2.80	1.68	
K093	175	360	73.5	1.79	12.47	31.09	76.43	13.92	13.18	
K041	175	721	141.1	3.09	23.94	89.77	171.35	25.34	25.85	
K081	175	1458	228.4	4.30	30.24	119.95	215.32	31.22	31.35	
K057	200	97	74.0	1.49	11.38	29.62	73.89	13.63	12.79	
K056	200	192	149.6	2.81	24.64	93.11	176.38	25.99	26.47	
K080	200	361	251.6	4.86	31.55	126.30	224.15	32.45	32.50	
K042	200	720	231.3	4.97	33.02	133.29	233.70	33.81	33.77	
K079	225	48	175.0	3.56	27.01	104.49	193.21	28.21	28.56	
K078	225	115	182.0	3.26	26.99	104.39	193.06	28.19	28.54	
K077	225	192	222.7	4.61	37.90	156.64	264.32	38.36	38.09	
K076	225	360	278.0	5.01	34.88	142.18	245.59	35.54	35.40	
K043	225	792	229.4	4.89	35.99	157.83	265.83	38.59	38.31	
K096	250	12	90.0	-	-	-	90.0	-	15.20	
K097	250	24	178.0	-	-	-	178.0	-	26.67	
K098	250	48	209.0	-	-	-	209.0	-	30.55	
K099	250	96	216.0	-	-	-	216.0	-	31.44	
K111	250	192	267.8	-	-	-	267.8	-	38.61	

$A_{(001)}$, área de la reflexión (001) de la caolinita por DRX; %OH, pérdida de peso en TG asociada a los OH; %Caol_{TG}, %caolinita calculada a partir de las pérdidas de peso; ATD(OH), área del pico endotérmico de ATD a 550°C; $\langle A_{(001)} \rangle$, área de la reflexión (001) estimada en el paso uno (ver texto); %Caol_{ATD}, %caolinita estimada en el paso dos (ver texto); %Caol, %caolinita en cada muestra

Tabla 3.5.b
 Datos experimentales e intermedios empleados para estimar
 la cantidad de caolinita en cada muestra

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK8 (0.353)						
			$A_{(001)}$	%OH	%Caol _{TG}	ATD(OH)	$\langle A_{(001)} \rangle$	%Caol _{ATD}	%Caol
K094	150	360	-	-	6.82	5.69	31.47	4.04	5.65
K044	150	720	118.4	2.42	15.80	50.78	109.67	17.75	17.96
K065	175	216	144.9	3.93	21.21	76.70	151.29	22.80	23.35
K066	175	361	189.4	4.68	32.16	129.14	228.05	33.00	33.02
K045	175	720	209.6	5.40	35.83	146.73	251.57	36.43	36.24
K062	200	96	255.0	5.35	38.32	158.66	266.88	38.75	38.47
K063	200	193	273.0	5.38	39.65	165.03	274.85	39.99	39.68
K064	200	360	244.2	5.52	43.26	182.35	295.76	43.36	43.05
K046	200	722	321.4	6.04	47.19	201.17	317.25	47.02	46.86
K058	225	48	200.3	4.39	30.96	123.39	220.12	31.89	31.98
K059	225	96	235.1	4.02	36.40	149.46	255.12	36.96	36.74
K060	225	216	264.7	5.70	42.32	177.84	290.42	42.48	42.16
K061	225	360	265.3	5.48	43.27	182.38	295.79	43.37	43.06
K047	225	791	318.1	7.06	47.00	200.26	316.24	46.85	46.67
K100	250	12	155.4	-	-	-	155.4	-	23.87
K101	250	24	219.3	-	-	-	219.3	-	31.86
K102	250	48	245.5	-	-	-	245.5	-	35.38
K115	250	96	281.6	-	-	-	281.6	-	40.74
K112	250	192	312.7	-	-	-	312.7	-	46.03

$A_{(001)}$, área de la reflexión (001) de la caolinita por DRX; %OH, pérdida de peso en TG asociada a los OH; %Caol_{TG}, %caolinita calculada a partir de las pérdidas de peso; ATD(OH), área del pico endotérmico de ATD a 550°C; $\langle A_{(001)} \rangle$, área de la reflexión (001) estimada en el paso uno (ver texto); %Caol_{ATD}, %caolinita estimada en el paso dos (ver texto); %Caol, %caolinita en cada muestra

Tabla 3.5.c
 Datos experimentales e intermedios empleados para estimar
 la cantidad de caolinita en cada muestra

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK9 (0.402)						
			A ₍₀₀₁₎	%OH	%Caol _{TG}	ATD(OH)	<A ₍₀₀₁₎ >	%Caol _{ATD}	%Caol
K092	150	360	16.3	-	6.81	5.66	16.30	4.02	2.75
K048	150	763	286.0	5.74	34.58	140.74	243.68	35.26	35.13
K091	175	192	160.8	2.56	20.38	66.59	135.34	20.83	21.34
K090	175	360	235.6	4.34	29.11	114.52	207.65	30.16	30.37
K049	175	726	297.4	6.24	39.01	161.95	271.01	39.39	39.09
K089	200	96	323.0	6.65	41.82	175.43	287.53	42.01	41.69
K088	200	193	289.8	6.12	47.54	202.83	319.09	47.35	47.20
K087	200	361	366.8	6.45	41.45	173.68	285.43	41.67	41.35
K050	200	722	333.9	6.86	49.26	211.10	328.08	48.96	48.92
K086	225	48	275.8	6.89	43.03	181.25	294.46	43.15	42.83
K085	225	96	280.8	6.23	41.28	172.83	284.40	41.51	41.18
K084	225	192	333.2	7.30	50.78	218.37	335.78	50.37	50.45
K083	225	360	362.9	7.17	48.65	208.18	324.93	48.39	48.31
K051	225	736	370.8	7.99	54.94	238.27	355.87	54.24	54.73
K103	250	14	207.1	-	-	-	207.1	-	30.30
K104	250	24	290.3	-	-	-	290.3	-	42.13
K105	250	48	304.6	-	-	-	304.6	-	44.58
K106	250	96	358.6	-	-	-	358.6	-	55.35
K113	250	191	332.1	-	-	-	332.1	-	49.72

A₍₀₀₁₎, área de la reflexión (001) de la caolinita por DRX; %OH, pérdida de peso en TG asociada a los OH; %Caol_{TG}, %caolinita calculada a partir de las pérdidas de peso; ATD(OH), área del pico endotérmico de ATD a 550°C; <A₍₀₀₁₎>, área de la reflexión (001) estimada en el paso uno (ver texto); %Caol_{ATD}, %caolinita estimada en el paso dos (ver texto); %Caol, %caolinita en cada muestra

Tabla 3.5.d
 Datos experimentales e intermedios empleados para estimar
 la cantidad de caolinita en cada muestra

Ref.	T(°C)	t(h)	Gel MK10 (0.462)						
			A ₍₀₀₁₎	%OH	%Caol _{TG}	ATD(OH)	<A ₍₀₀₁₎ >	%Caol _{ATD}	%Caol
K095	150	360	111.2	3.40	13.90	37.51	87.42	15.17	14.82
K052	150	723	194.4	3.67	21.00	75.71	149.74	22.61	23.16
K074	175	216	76.5	1.43	10.16	23.77	63.71	12.50	11.20
K075	175	361	188.0	4.85	27.35	106.09	195.54	28.52	28.85
K053	175	720	345.6	4.96	40.90	171.03	282.21	41.16	40.83
K071	200	96	170.8	3.69	21.38	77.49	152.52	22.95	23.51
K072	200	191	266.4	5.55	35.41	144.71	248.92	36.03	35.86
K073	200	361	355.3	6.91	48.70	208.38	325.15	48.43	48.35
K054	200	720	350.7	7.24	56.42	245.38	362.70	55.63	56.29
K067	225	48	235.2	4.51	34.54	140.55	243.43	35.23	35.10
K068	225	96	251.2	7.43	47.53	202.80	319.05	47.34	47.19
K069	225	216	333.8	6.33	51.65	222.52	340.08	51.18	51.33
K070	225	360	364.0	7.18	54.55	236.41	354.05	53.88	54.33
K055	225	721	431.5	8.83	70.18	311.30	417.32	68.46	70.79
K107	250	12	276.8	-	-	-	276.8	-	39.97
K108	250	24	302.0	-	-	-	302.0	-	44.12
K109	250	48	367.5	-	-	-	367.5	-	57.42
K110	250	96	288.0	-	-	-	288.0	-	41.77
K114	250	197	333.1	-	-	-	333.1	-	49.90
API-1*	-	-	475.8	12.91	92.54	441.28	478.90	93.76	92.46

A₍₀₀₁₎, área de la reflexión (001) de la caolinita por DRX; % OH, pérdida de peso en TG asociada a los OH; %Caol_{TG}, %caolinita calculada a partir de las pérdidas de peso; ATD (OH), área del pico endotérmico de ATD a 550°C; <A₍₀₀₁₎>, área de la reflexión (001) estimada en el paso uno (ver texto); %Caol_{ATD}, %caolinita estimada en el paso dos (ver texto); %Caol, %caolinita en cada muestra; * Caolinita empleada como patrón.

Figura 3.60.

Correlación entre el área de la reflexión (001) medida por DRX y el área del pico endotérmico de ATD asociado a la deshidroxilación de la caolinita

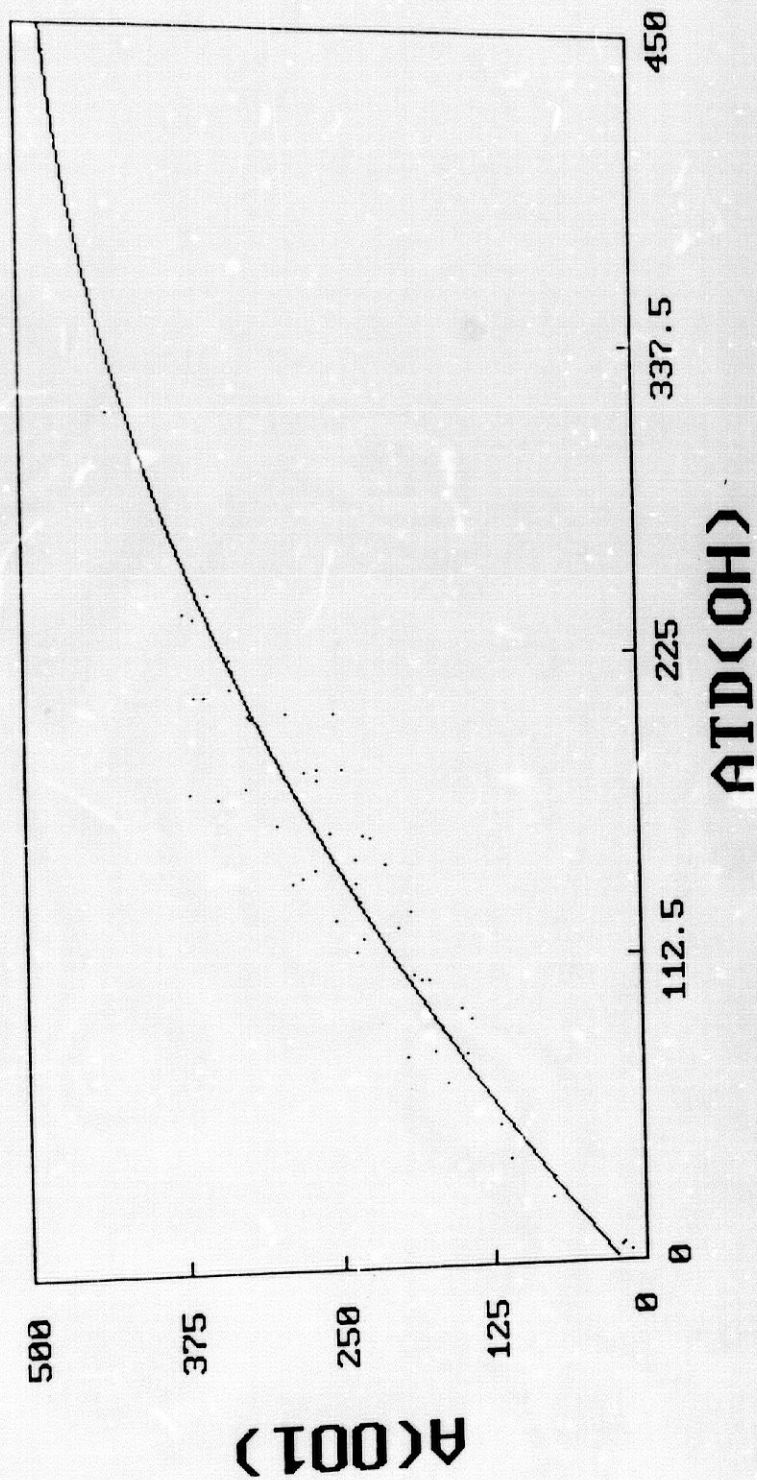


Figura 3.61.

Correlación entre el porcentaje de caolinita estimado por TG y el área del pico endotérmico de ATD asociado a la deshidroxilación de la caolinita

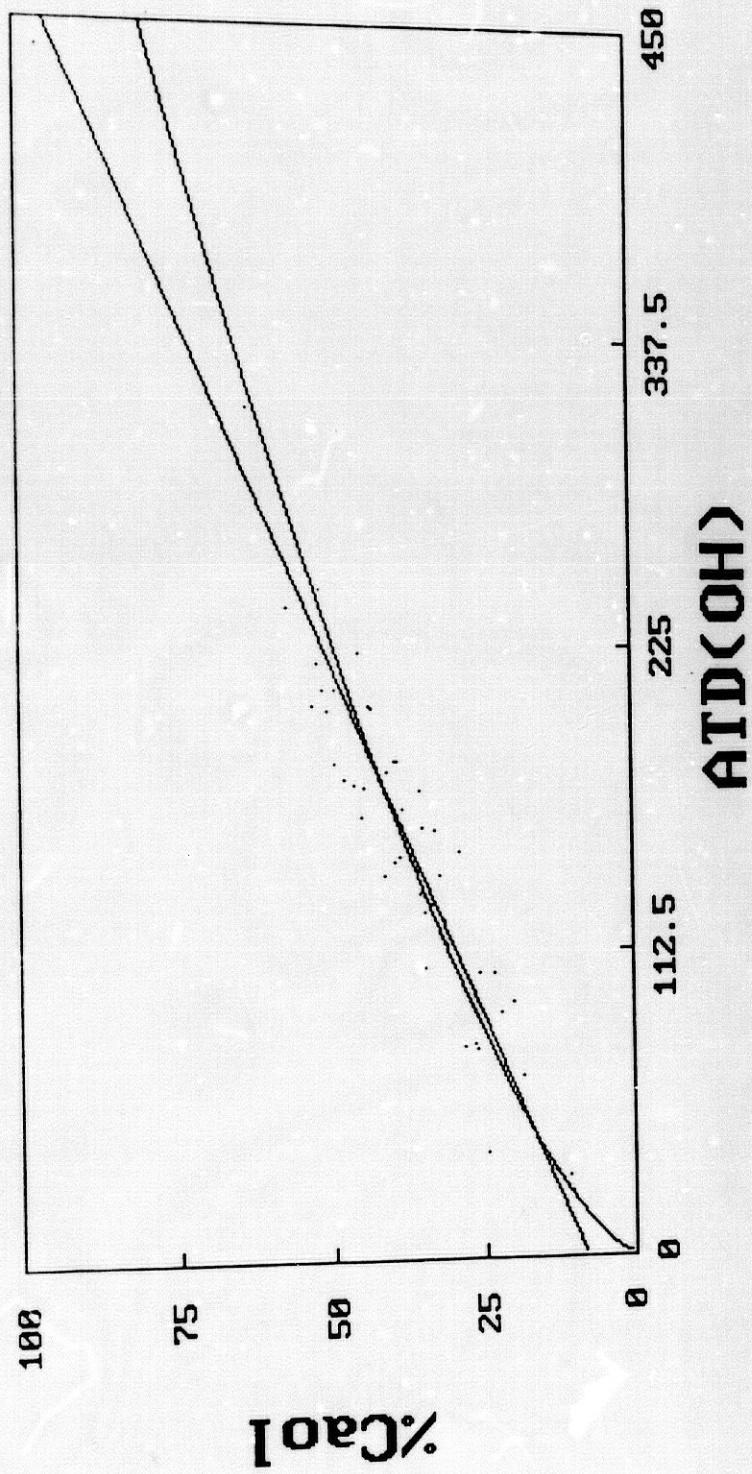
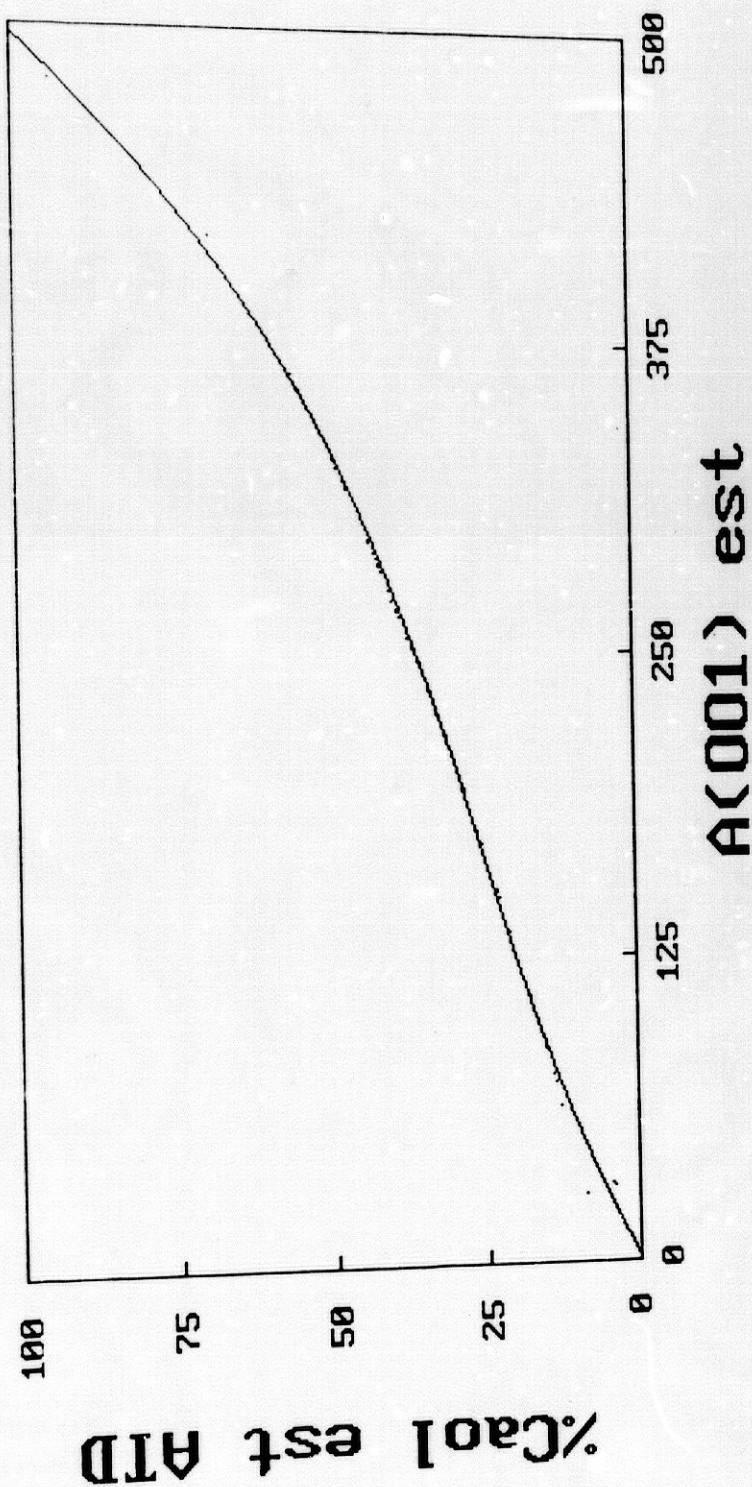


Figura 3.62.

Correlación entre la caolinita estimada por TG-ATD y el área estimada de la reflexión (001) medida por DPX



4. DISCUSSION

4.- DISCUSION

Una vez obtenida y calculada la cantidad de caolinita que se ha formado por síntesis hidrotermal en cada una de las muestras, hay que abordar el estudio del proceso de síntesis. La evolución de la formación de caolinita a lo largo del tiempo de síntesis da lugar a unas curvas en las que hay primero un rápido aumento de la cantidad de caolinita, seguido de una estabilización hacia el equilibrio. El estudio cinético debe responder a estas variaciones. Para ello se ha intentado ajustar la evolución de la formación de caolinita a algunas curvas que respondiesen a las tendencias del proceso.

4.1.- Modelo cinético hiperbólico.

Una respuesta a la formación inicial rápida de caolinita y al equilibrio final es, matemáticamente, una hipérbola. Este modelo fue propuesto y aplicado por Biggar y col. (1979) a los procesos de adsorción en solución de moléculas orgánicas sobre arcillas.

Esta responde a la siguiente ecuación:

$$\%Caol = \frac{\%Caol_M \cdot t}{b + t} \quad (\text{Ec. 4.1.})$$

$\%Caol$ = porcentaje de caolinita en cada muestra.

$\%Caol_M$ = porcentaje máximo de caolinita que se forma.

t = tiempo en horas.

b = parámetro experimental

También se propone esta misma ecuación para reacciones químicas en sistema cerrado (Heinke y Henry, 1989). En este sistema, conforme transcurre el tiempo se va modificando la cantidad de material inicial disponible. Inicialmente hay gran cantidad de reactivo, por lo que se forma gran cantidad de producto. A tiempos mayores hay menos reactivo y se forma menor cantidad. Pero la velocidad de reacción es siempre la misma, siendo la velocidad aparente la que se modifica, como consecuencia de las características del sistema cerrado.

En esta ecuación %Caol_M representa la máxima cantidad de caolinita que se puede formar en las condiciones específicas de temperatura, presión y composición del material. Este valor, determinado en la ecuación se identifica con el % de caolinita cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio químico dentro del reactor.

La otra constante que aparece en la ecuación, b, es un parámetro experimental.

Para calcular ambos parámetros se puede transformar la ecuación de la forma siguiente:

$$\frac{1}{\%Caol} = \frac{1}{\%Caol_M} + \frac{b}{\%Caol_M} \cdot \frac{1}{t} \quad (\text{Ec. 4.2.})$$

Esta otra forma se puede ajustar por mínimos cuadrados representando el inverso del porcentaje de caolinita sintetizada frente al inverso del tiempo. Del inverso de la ordenada en el origen se obtiene el porcentaje máximo de caolinita. El parámetro "b" lo da la razón entre pendiente y la ordenada en el origen.

La aplicación de esta ecuación suministra los resultados de la tabla 4.1.

Tabla 4.1
Parámetros de la ecuación del modelo cinético
hiperbólico, según la ecuación 4.1.

T(°C)	MK7 (0.316)			MK8 (0.353)		
	% Caol _M	b	r	% Caol _M	b	r
150	-	-	-	-	-	-
175	-7.41	-944.3	-0.928	51.38	246.9	0.963
200	61.60	349.5	0.966	46.27	21.87	0.892
225	37.69	17.52	0.799	46.52	22.57	0.990
250	43.02	20.69	0.973	46.09	11.23	0.992

T(°C)	MK9 (0.402)			MK10 (0.462)		
	% Caol	b	r	% Caol	b	r
150	-	-	-	-	-	-
175	56.42	314.9	1.000	-94.05	-1.935	0.958
200	47.05	11.38	0.503	74.39	207.6	0.999
225	51.65	12.38	0.776	65.58	41.82	0.963
250	57.51	11.68	0.957	47.27	0.967	0.211

T = Temperatura en °C; % Caol_M = % Caolinita máximo que se puede formar; b = parámetro experimental; r = coeficiente de correlación.

Una vez que se conoce el máximo de la ecuación, se puede calcular la cinética del proceso. Esta viene dada por la siguiente ecuación (Laidler, 1982), para un proceso de orden n:

$$\frac{d(\%Caol)}{dt} = v = k \cdot (Caol_M - \%Caol)^n \quad (Ec.4.3.)$$

la velocidad de reacción, v , se define como la derivada de la formación de caolinita respecto al tiempo. Es proporcional a la constante de velocidad "k" y a la diferencia entre el máximo y la caolinita formada a tiempo "t", elevado al orden de reacción "n". Los valores de % Caol son los estimados en cada ecuación hiperbólica. Se ha procedido así para no introducir nuevamente los errores correspondientes a puntos que se van por razones diversas dentro de los cálculos de la ecuación 4.3. De esta manera, las desviaciones se deben al modelo aplicado y no a incertidumbre en las determinaciones experimentales.

Tomando logaritmos se obtiene:

$$\ln v = \ln k + n \ln (\% \text{ Caol}_m - \% \text{ Caol}) \quad (\text{Ec. 4.4.})$$

La velocidad se calcula dividiendo el porcentaje de caolinita formado a un tiempo, por el tiempo empleado en la obtención de la muestra.

Ajustando por mínimos cuadrados $\ln v$ frente a $\ln (\% \text{ Caol}_M - \% \text{ Caol})$, el orden de reacción corresponde a la pendiente, mientras que la ordenada en el origen es $\ln k$.

Los resultados obtenidos para cada uno de los cuatro geles se presentan en la tabla 4.2. y figura 4.1.

Salvo algunas inversiones, la constante de velocidad "k" aumenta con la temperatura en los diferentes geles. Esta dependencia se puede estudiar mediante la ecuación de Arrhenius:

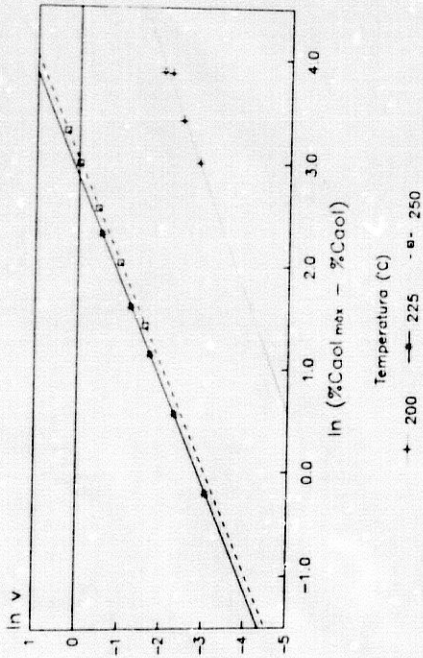
$$k = A \cdot \exp \left(-\frac{E_{\text{act}}}{RT} \right) \quad (\text{Ec. 4.5.})$$

la constante de la velocidad depende de la exponencial del inverso de la temperatura absoluta a través de la energía de activación E_{act} , el factor de frecuencia A y la constante de los gases R.

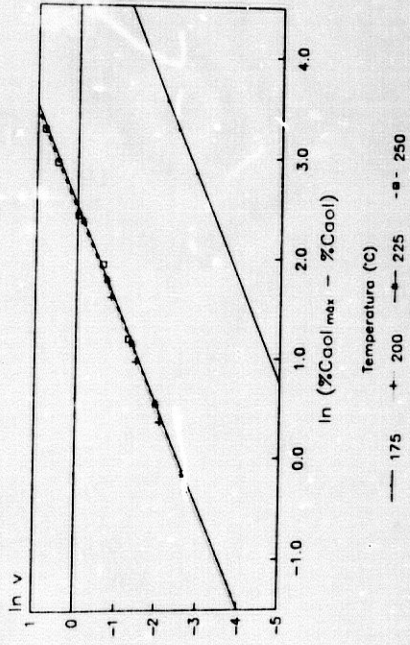
Figura 4.1.

Ecuaciones cinéticas para cada una de las composiciones R, obtenidas aplicando el modelo hiperbólico.

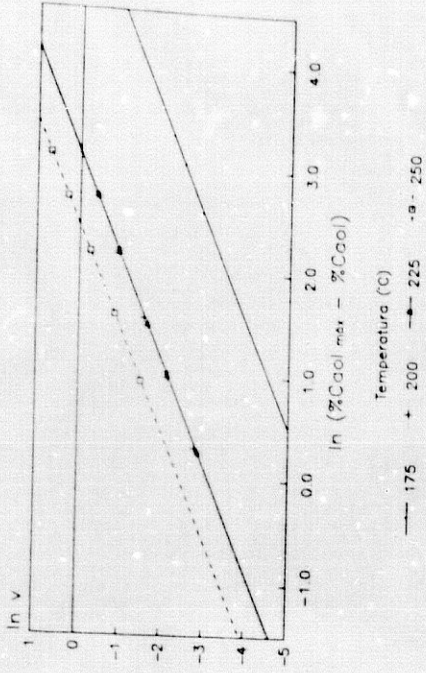
Gel MK7, R=0.316



Gel MK9, R=0.402



Gel MK8, R=0.353



Gel MK10, R=0.462

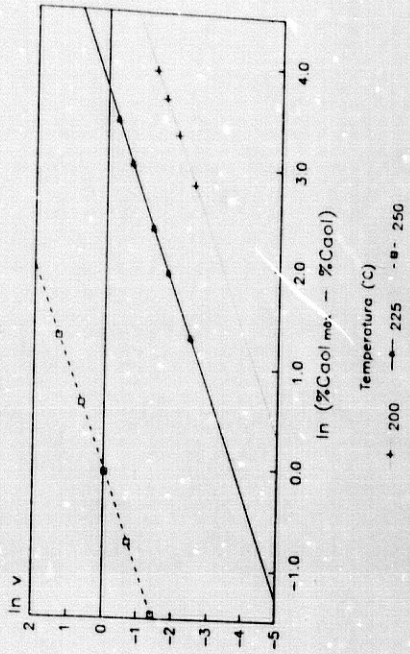


Tabla 4.2.
Constantes de velocidad del proceso $k(s^{-1})$ para los
diversos geles y temperaturas

T°C	MK7	MK8	MK9	MK10
150	-	-	-	-
175	-	$4.042 \cdot 10^{-3}$	$3.180 \cdot 10^{-3}$	-
200	$2.867 \cdot 10^{-3}$	$4.583 \cdot 10^{-2}$	$8.769 \cdot 10^{-2}$	$4.833 \cdot 10^{-3}$
225	$5.716 \cdot 10^{-2}$	$4.430 \cdot 10^{-2}$	$8.063 \cdot 10^{-2}$	$2.399 \cdot 10^{-2}$
250	$4.844 \cdot 10^{-2}$	$8.906 \cdot 10^{-2}$	$8.553 \cdot 10^{-2}$	1.033

En todos los casos $r = 1.000$; $n = 1.000$.

La energía de activación representa la barrera energética que tienen que rebasar los reactivos para formar los productos. Cuanto mayor es la energía de activación, menor es k . Por otra parte el factor de frecuencia se interpreta en términos de probabilidad. En las reacciones en fase gaseosa, está relacionado con el número de colisiones entre moléculas que se necesitan para que haya un choque efectivo y que produzca reacción (Laidler, 1987). En fase sólida hay que buscar su sentido en la probabilidad de que en un entorno exista una disposición de los reactivos tal que de lugar a reacción.

Por otra parte las moléculas, partículas o "unidades mínimas" de reactivo que pueden reaccionar tienen una energía que es la suma de una serie de contribuciones (electrónica, vibracional, rotacional y translacional), cuyo peso depende de la composición, del estado de agregación y del medio de reacción (Díaz-Peña y Roig Mountaner, 1972). La energía de todas las "unidades" que constituyen el material reactivo sigue una función de distribución (tipo Maxwell-Boltzman) dependiente de la temperatura. A una temperatura habrá un número de "unidades" con una energía superior a una dada. A temperatura mayor aumenta la energía total del sistema y el número de "unidades" con

energía mayor o igual que una dada. (Díaz-Peña y Roig-Mountaner, 1972; Laidler, 1987).

De otro lado, a una cierta temperatura podrán reaccionar aquellas "unidades" de reactivo que tengan una energía superior a la energía de activación del proceso.

Como al elevar la temperatura es mayor el número de "unidades" con energía superior a la de activación, la velocidad de reacción del proceso aumenta con la temperatura.

Por lo tanto "k" depende de dos factores. El primero es la propia ordenación de los reactivos, a través del factor de frecuencia. El segundo es la temperatura, que controla la distribución de energía del sistema, y la energía de activación, que representa la energía mínima que deben de tener las "unidades" para reaccionar.

Transformando logarítmicamente la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{act}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

y representando $\ln k$ frente al inverso de la temperatura absoluta se calculan A y E_{act} (figura 4.2.) obteniéndose los siguientes valores (tabla 4.3.).

Los factores de frecuencia son similares para los geles 0.316, 0.353 y 0.402. Mientras que en el gel 0.462 el factor de frecuencia es 10^{14} veces mayor. Esto indica que en el gel MK10 (0.462) la probabilidad de que en un entorno se forme caolinita es mucho más alta que en los otros tres geles. Este hecho parece razonable, ya que la composición del gel MK10 es muy parecida a la caolinita. Si suponemos que el material es homogéneo, basta una reordenación para que el gel forme caolinita.

Figura 4.2
 Representación de la ecuación de Arrhenius
 para cada gel inicial. Modelo hiperbólico.

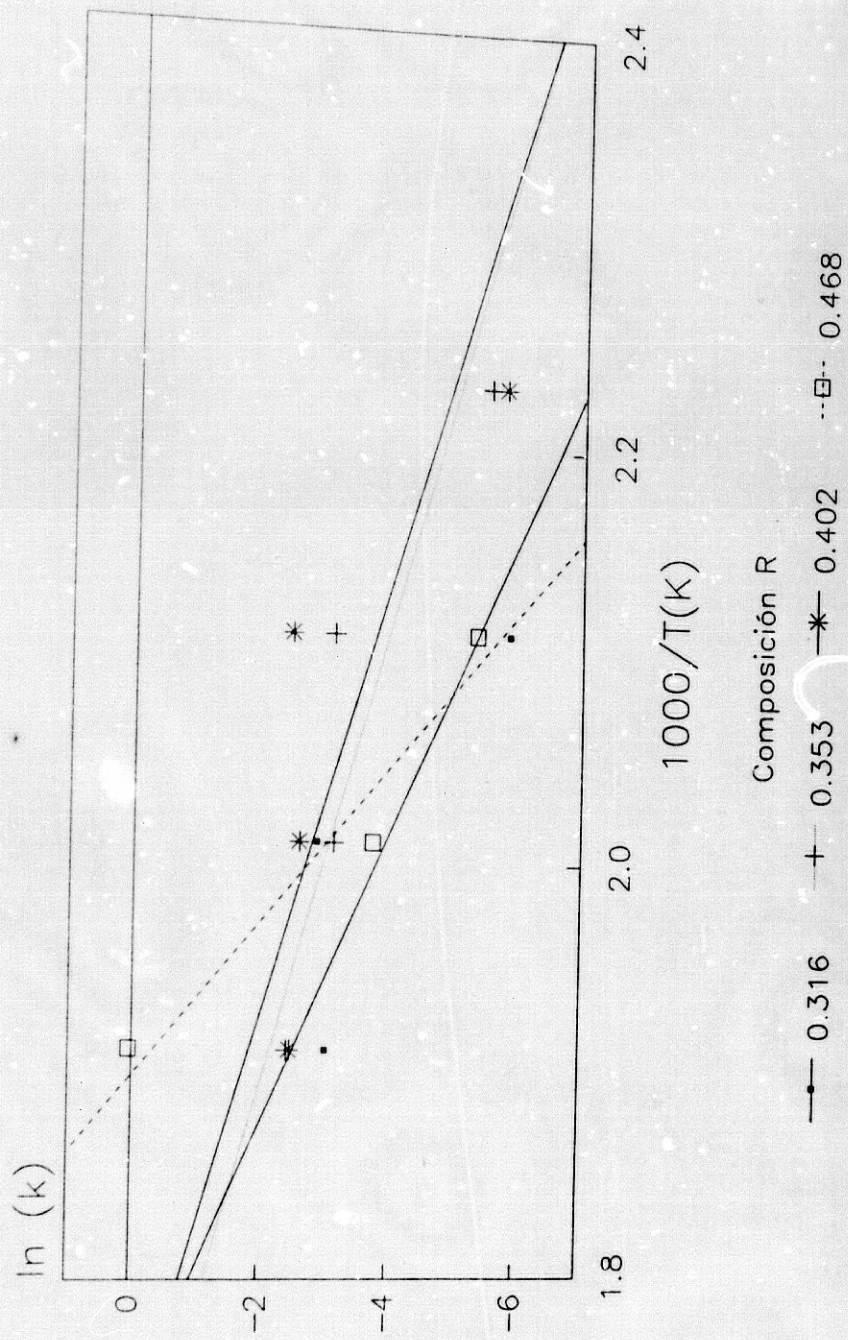


Tabla 4.3.
Parámetros de la ecuación de Arrhenius
para los diferentes geles

Gel	r	E_{act} (kJ·mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
MK7 (0.356)	-0.856	120 ± 70	5.45·10 ⁷ ± 3·10 ⁵
MK8 (0.353)	-0.895	73 ± 25	2.42·10 ⁶ ± 0.1
MK9 (0.402)	-0.797	80 ± 40	1.21·10 ⁷ ± 0.5
MK10 (0.462)	-0.967	220 ± 60	5.06·10 ²¹ ± 0.4

La energía de activación varía de forma muy distinta. En primer lugar existe un valor mínimo de energía de activación, correspondiente a una composición intermedia entre $R = 0.40$ y 0.35 .

Uniendo ambos factores se puede indicar que la velocidad de formación de caolinita está más favorecida para los geles MK8 (0.353) y MK9 (0.402), cuya energía de activación es más baja. Debe ser en estos en los que más rápido se alcance el equilibrio a cada temperatura. Por otro lado, en el gel MK7 (0.316), la formación de caolinita será más lenta que en los anteriores, al ser la energía de activación mayor. También se alcanzará el equilibrio algo después. En el gel MK10 (0.462) los factores estructurales (A) y energéticos (E_{act}) se contraponen. A tiempos cortos la formación de caolinita es más lenta que en MK8 y MK9. pero si el tiempo es suficientemente largo, la cantidad de caolinita formada puede superar a la sintetizada a partir de MK8 y MK9, ya que la disponibilidad de MK10 (0.462) es mayor ($R=0.46$ en la caolinita). Este es el retraso inicial que se observa en MK10. Al aumentar la temperatura aumenta la proporción de "unidades" con energía suficiente para reaccionar; al ser el factor de frecuencia más alto se pueden compensar las dificultades de tipo energético. Por tal razón, al aumentar la temperatura se corrige el retraso inicial en MK10 a tiempo más bajo.

A pesar de todas estas conclusiones bastante razonables, el modelo presenta dos deficiencias importantes. La primera atañe a las síntesis a baja

temperatura (150 y 175°C), ya que en algunos casos no se logran buenos ajustes de la ecuación hiperbólica y los resultados no se pueden aplicar en las ecuaciones cinéticas (Ec. 4.4.). De esta forma no se pueden calcular las constantes de velocidad en esas condiciones, lo que aumenta la indeterminación en la ecuación de Arrhenius (Ec. 4.5.). Para comprobar esto, basta consultar la tabla 4.1.: ejemplos de lo indicado se tienen en los geles MK7 y MK10 a 175°C, en que se obtienen porcentajes máximos de caolinita negativos; además, los resultados de 150°C no se pueden aplicar.

El segundo problema reside en las inversiones que se observan en algunos valores de los máximos de formación de caolinita. Puesto que la termodinámica controla todos los procesos químicos, los valores máximos deben estar de acuerdo con el equilibrio químico. La constante de equilibrio de una reacción aumenta, disminuye o permanece constante con la temperatura, pero no puede ir alternando. Así, en el gel MK7 (0.316) se encuentra que el máximo de formación de caolinita es de 61.60%, 37.69% y 43.02%, a 200, 225 y 250°C, respectivamente. En otras ocasiones, como el gel MK10, la disminución del máximo con el aumento de temperatura no está de acuerdo con la tendencia de las representaciones de porcentaje de caolinita frente a tiempo. Además, el conjunto de todos los datos no es consistente, ya que no hay comportamiento secuencial.

Buscando razones de tales anomalías, se puede observar que a baja temperatura los primeros puntos aparecen sistemáticamente más bajos de lo esperado, dificultando así un buen ajuste de la ecuación hiperbólica. Además, la transformación de inversos realizada para linealizar la ecuación impide el empleo del punto cero en el ajuste.

Por lo expuesto, el modelo cinético hiperbólico justifica ciertos fenómenos, pero deja otros sin explicar. Resulta pues una aproximación parcial, válida a alta temperatura, pero que no responde exactamente al mecanismo de síntesis hidrotermal de la caolinita.

4.2. Reacciones en estado sólido

La forma en que se lleva a cabo la síntesis en los reactores puede ocasionar la formación de caolinita a través de reacciones en estado sólido. La razón sólido/ solución es de 0.25, valor relativamente elevado. Por ello en los reactores no hay una suspensión, sino una pasta, más o menos espesa. La saturación de la solución en contacto con el sólido se alcanzará bastante pronto, dificultando así los procesos de disolución y transporte de material. Ante tal dificultad, y puesto que la síntesis es un hecho que transcurre con relativa rapidez, es posible que se produzca a través de procesos en estado sólido.

Hancock y Sharp (1972) proponen un método para comparar reacciones en estado sólido y dilucidar el mecanismo predominante. Se basa en la medida de la pendiente de una representación de la fracción de material reaccionado, α , en función del tiempo, según la ecuación:

$$\alpha = 1 - \exp(-B \cdot t^m) \quad (\text{Ec. 4.6.})$$

que tomando logaritmos queda:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln B + m \cdot \ln t \quad (\text{Ec. 4.7.})$$

B es un parámetro relacionado con la frecuencia de nucleación y la velocidad de crecimiento de los cristales. Por su parte, m es una constante que varía con la geometría del sistema; su valor es el empleado como diagnóstico del mecanismo de reacción. El tiempo se expresa en función del tiempo de semirreacción $t_{1/2}$, como $t/t_{1/2}$. El tiempo de semirreacción es el necesario para que se alcance $\alpha=0.5$. Representando $\ln(-\ln(1-\alpha))$ frente a $\ln t$ se estima m, que es la pendiente de la recta. Los autores citados clasifican el proceso predominante en la reacción según los valores de m recogidos en la tabla 4.4.

Tabla 4.4.
Valores del parámetro m en función de diferentes tipos de procesos en estado sólido, según Hancock y Sharp (1972).

Función	Ecuación	m
$D_1(\alpha)$	$\alpha = kt$	0.62
$D_2(\alpha)$	$(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) - \alpha = kt$	0.57
$D_3(\alpha)$	$[1-(1-\alpha)^{3/2}]^2 = kt$	0.54
$D_4(\alpha)$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	0.57
Orden 1	$-\ln(1-\alpha) = kt$	1.00
$R_2(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	1.11
$R_3(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^3 = kt$	1.07
Orden 0	$\alpha = kt$	1.24
$A_2(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1.2} = kt$	2.00
$A_3(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$	3.00

$D_i(\alpha)$: control por difusión; $R_i(\alpha)$: control por límite de fase; $A_i(\alpha)$: ecuaciones de Avrami-Erofe'ev para control por nucleación.

Entre otras cosas, este método se ha aplicado a la deshidroxilación de la caolinita (Hancock & Sharp, 1972; Criado y col. 1984; Redfren, 1987). Algunos inconvenientes que presenta este estudio se deben a variaciones en el mecanismo cuando se modifican las condiciones de trabajo, cambios de mecanismo al progresar la reacción, existencia de un período de inducción, variaciones del área superficial de las muestras, en su caso, adsorción de gases cuando α se acerca a 1 y problemas de transferencia de calor. También señalan que hay una fuente de imprecisión en el conocimiento de $t_{1/2}$ debido a posibles períodos de inducción en las reacciones o a que no se alcancen rápidamente las condiciones isotérmicas, lo que obliga a una elección arbitraria del punto de

tiempo cero. A esto se une la dificultad que entraña discernir entre algunos procesos, cuyos valores de m son muy próximos.

Se ha escogido el gel MK7 (0.316) para aplicar estas ecuaciones. La primera dificultad radica en el cálculo de α . Por su composición, este gel sólo puede producir como máximo 68.70% de caolinita. La fracción reaccionada, α , se puede referir al 100% de gel o al 68,70% de material capaz de formar caolinita. Se han considerado los dos casos.

El tiempo de semirreacción $t_{1/2}$ se define como $\ln 2/k_2$ (Laidler, 1987) siendo k_2 la constante de velocidad de la reacción de formación de caolinita. Definirlo así implica realizar ya un interpretación de los resultados, ya que se está empleando una constante de velocidad calculado a partir de otro mecanismo. Sin embargo, se ha elegido como la mejor aproximación. No obstante se ha empleado tiempo real y tiempo reducido ($t/t_{1/2}$) Los resultados se reflejan en la tabla 4.5.

En la figura 4.3. se han representado las cuatro posibles combinaciones de ordenada y abcisa, según se refiera α al 68.70% o al 100%, y según se emplee tiempo real o tiempo reducido. En todos los casos se puede observar que los resultados no se ajustan a rectas, sino que se trata de distribuciones de los puntos según una serie de curvas. Además, algunos de los valores de m que se podrían obtener de un ajuste lineal son demasiado bajos, quedando fuera del rango indicado en la tabla 4.6. Además, se han realizado otros tipos de representaciones indicados por Hancock & Sharp (1972), pero no se mejoran los resultados.

Tabla 4.5.
Cálculo de los parámetros necesarios para aplicar
las ecuaciones de Hancock & Sharp (1972).

Ref.	T(°C)	%Caol.	ln t	ln t/t _{1/2}	ln·ln α	ln·ln α'
K40	150	3.12	6.579	0.794	-3.069	-3.452
K82	175	1.68	5.275	0.423	-3.699	-4.078
K93	175	13.18	5.886	1.052	-1.546	-1.957
K41	175	25.85	6.581	1.747	-0.751	-1.207
K81	175	31.22	7.285	2.451	-0.501	-0.983
K57	200	12.79	4.575	6.140	-1.580	-1.989
K56	200	26.47	5.275	1.297	-0.720	-1.179
K80	200	32.50	5.889	1.928	-0.445	-0.934
K42	200	33.77	6.579	2.618	-0.391	-0.887
K79	225	28.56	3.871	0.696	-0.621	-1.090
K78	225	28.54	4.745	1.570	-0.622	-1.091
K77	225	38.09	5.275	2.082	-0.213	-0.735
K76	225	35.40	5.886	2.711	-0.323	-0.828
K43	225	38.31	6.675	3.499	-0.204	-0.728
K96	250	15.20	2.485	0.020	-1.386	-1.803
K97	250	26.67	3.178	0.713	-0.710	-1.171
K98	250	30.55	3.871	1.406	-0.531	-1.009
K99	250	31.44	4.564	2.100	-0.491	-0.974
K111	250	38.61	5.275	2.793	-0.192	-0.718

%Caol., porcentaje de caolinita; t, tiempo en horas; t_{1/2}, tiempo de semirreacción; α, fracción reaccionada referida a 68.70%; α', idem respecto a 100%

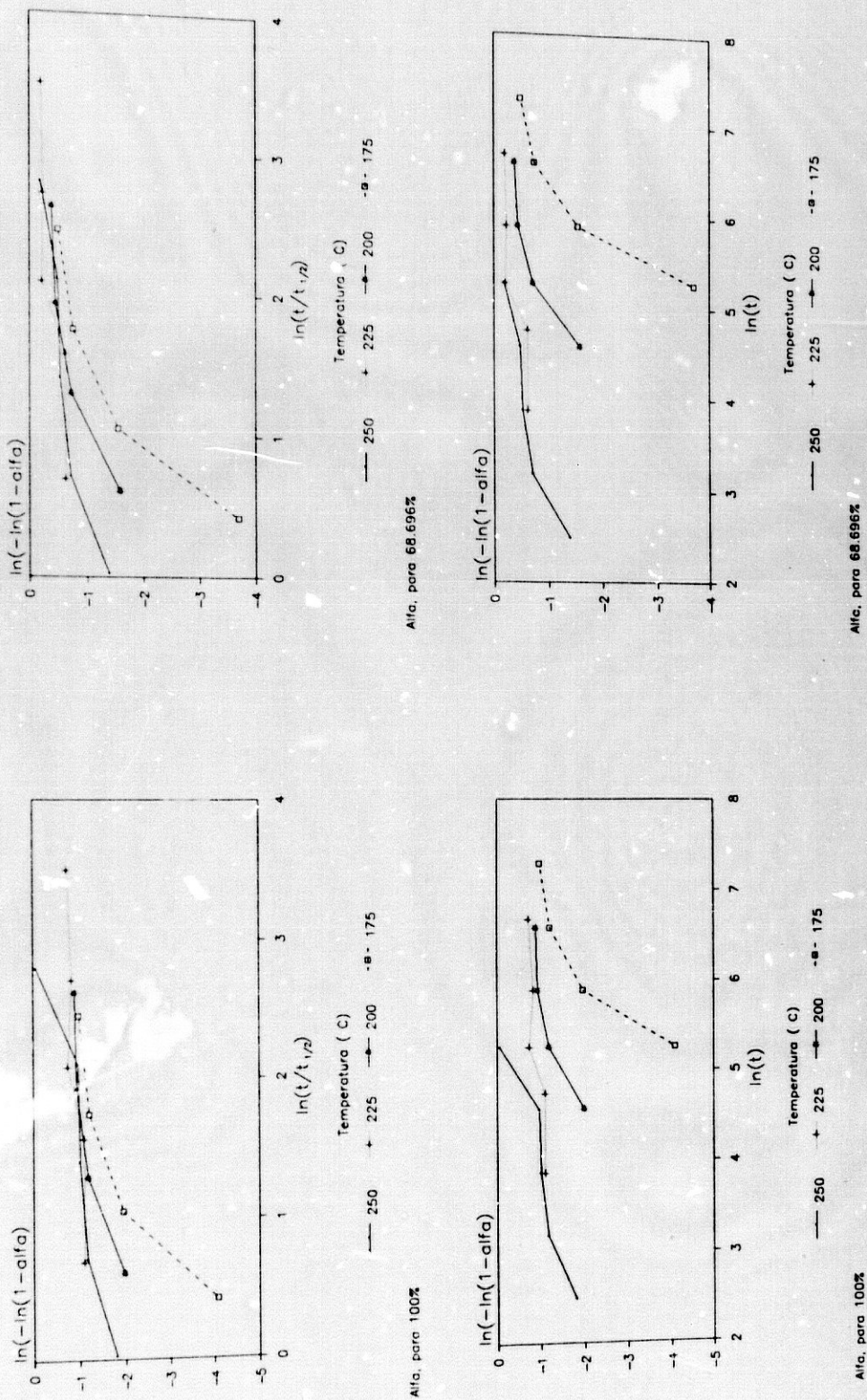
Tabla 4.6.
 Resultado de las ecuaciones de Hancock & Sharp para
 cinéticas en estado sólido, aplicadas al gel MK7 (0.316).

T(°C)	1		2		3		4	
	r	m	r	m	r	m	r	m
175	0.91	1.46	0.91	1.52	0.91	1.46	0.91	1.52
200	0.90	0.53	0.90	0.58	0.90	0.53	0.90	0.58
225	0.83	0.14	0.83	0.16	0.83	0.14	0.83	0.16
250	0.92	0.34	0.93	0.38	0.92	0.34	0.93	0.38

r: coeficiente de correlación; m pendiente de las ecuaciones de recogidas por Hancock & Sharp. Cálculos realizados empleando: 1, α' y $t/t_{1/2}$; 2, α y $t/t_{1/2}$; 3, α' y t; 4, α y t (ver tabla 4.5.).

Por lo tanto, se puede concluir que el método no es adecuado para estudiar la síntesis hidrotermal de la caolinita, debido a que la presencia de agua en el medio de reacción hace que no se pueda considerar esta una reacción estrictamente en estado sólido. Además, contribuye a dificultar el análisis el tiempo de inducción observado (muy importante a baja temperatura) y los cambios de área superficial que se producen durante la síntesis.

Figura 4.3.
 Estudio cinético para reacciones en estado sólido,
 según Hancock & Sharp (1972)



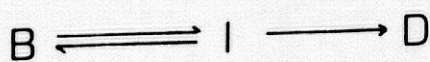
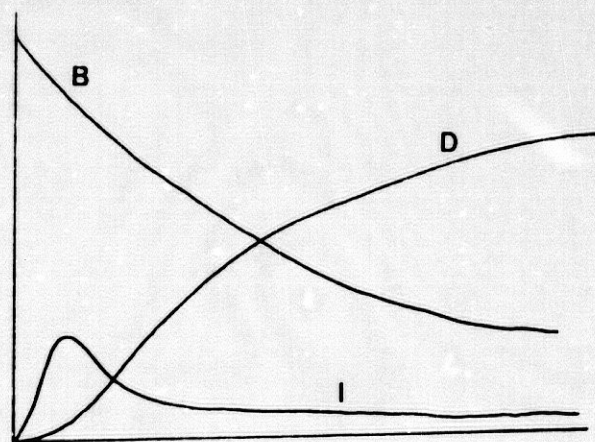
4.3. Modelo cinético en dos etapas

La forma en S estirada que muestran las representaciones del porcentaje de caolinita formada frente a tiempo a baja temperatura (150 y 175°C), llevan a pensar en la existencia de un período de inducción. Es decir, en los primeros momentos de la síntesis la caolinita se forma más lentamente que en los estadios siguientes. La aparición de un tiempo de inducción es característica de reacciones catalíticas, de procesos enzimáticos o de reacciones consecutivas (Laidler, 1987). De las tres posibilidades la tercera es la que parece más probable; es decir un mecanismo a través de reacciones consecutivas.

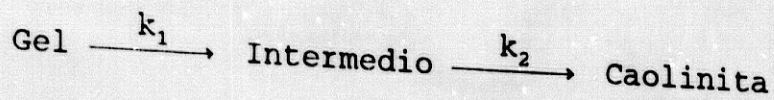
Aunque se comentará con posterioridad, la observación por SEM y TEM de ciertas pequeñas partículas, hace pensar en la formación de un intermedio de reacción, que sería el resultado de la transformación del gel y el precursor de la caolinita. Por tal motivo se aplicará a la caolinita la hipótesis de dos reacciones consecutivas.

Figura 4.4.

Variación de la cantidad de gel, intermedio y caolinita según una cinética de dos reacciones consecutivas.



Según este modelo, la formación de caolinita a partir de geles amorfos tiene lugar a través de dos reacciones consecutivas



caracterizadas por sus constantes de velocidad k_1 y k_2 , respectivamente. La representación de la cantidad de cada una de las tres sustancias con el tiempo se refleja en la figura 4.4. En ella se ve cómo la concentración de gel disminuye exponencialmente con el tiempo. El primer producto en formarse es el intermedio, que a su vez será consumido para formar la caolinita. Por esto su concentración aumenta hasta alcanzar un máximo, a partir del cual disminuye. Antes de alcanzarse el máximo se forma más intermedio del que se consume en su transformación a caolinita, por lo que esta se sintetiza despacio. Este período constituye el tiempo de inducción. La cantidad de caolinita evoluciona según una curva en forma de S.

Hay que postular que el orden de las dos reacciones sea $n=1$. Pero esto no debe estar muy alejado de la realidad ya que en el modelo hiperbólico los órdenes de reacción obtenidos eran $n=1$ en todos los casos. Por otra parte, Lasaga (1983) afirma que el orden de reacción de numerosos procesos de interés geoquímico en la corteza terrestre es uno. Bajo este supuesto, las cantidades de intermedio (I) y de caolinita (%Caol) en cada momento vienen dados por las ecuaciones (Laidler, 1987):

$$I = \%Caol_M \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Ec. 4.8.})$$

$$\%Caol = \frac{\%Caol_M}{k_1 - k_2} [k_1(1 - e^{-k_2 t}) - k_2(1 - e^{-k_1 t})] \quad (\text{Ec. 4.9.})$$

% Caol_M es la cantidad máxima de caolinita que se puede formar cuando se alcanza el equilibrio, para cada temperatura y composición.

El ajuste de los datos a la ecuación 4.9. no se puede realizar mediante ecuaciones de regresión, ya que la función no es linealizable, al estar ligado el tiempo a diferencias de exponenciales. Se necesita un ajuste paramétrico por mínimos cuadrados, para lo que se ha empleado la subrutina PARAFIT (Ruckdeschel, 1981). Esta ajusta un conjunto de datos a una ecuación por reducción sucesiva de la varianza. Para ello hay que introducir N pares de valores X(I), Y(I) y A(L) parámetros a optimizar. Se necesita suministrar los valores iniciales de los parámetros, el criterio de convergencia y el factor de convergencia. Los valores de los parámetros se introducen nuevamente en PARAFIT, mediante un bucle condicional, hasta que la diferencia de los valores de dos ciclos sucesivos sea inferior al criterio de convergencia.

Empleando la subrutina se calcularon %Caol_M, k₁ y k₂ en la ecuación 4.9., con los datos de temperatura y porcentaje de caolinita a cada temperatura y gel, incluyendo el punto cero. El número mínimo de datos para realizar el ajuste es de 4, ya que hay tres parámetros a determinar. Los resultados se recogen en la tabla 4.7., mientras que en la figura 4.5. se dibujan las ecuaciones calculadas junto con los puntos experimentales.

Estos resultados presentan saltos e inversiones en los parámetros, lo que provoca inversiones en las curvas de porcentaje de caolinita frente a tiempo. La causa se puede encontrar en los que cabe denominar "errores de síntesis". No se trata de errores en la estimación de la cantidad presente en la muestra, sino que en la muestra la cantidad de caolinita presente puede ser diferente a la esperada por sus condiciones de obtención, debido, por ejemplo, a desecación parcial por pérdida de agua en el reactor. En este mismo sentido Lowe (1986) indica que los períodos de sequía en los procesos de alteración de vidrios volcánicos atenúan la formación de los minerales de la arcilla, resultando una velocidad de formación similar a la correspondiente a temperaturas inferiores

a la existente. El resultado es la presencia de puntos con un contenido de caolinita anómalo.

Tabla 4.7.
Valores calculados para %Caol_M, k₁ y k₂
(Ec. 4.9.) mediante la subrutina PARAFIT.

Gel MK7 (0.316)

T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	s
175	32.9286	1.0037·10 ⁻⁶	1.0414·10 ⁻⁶	2.763
200	33.9201	4.0579·10 ⁻⁶	3.8337·10 ⁻⁶	0.824
225	35.9124	1.0585·10 ⁻²	7.7849·10 ⁻⁶	4.116
250	34.8786	3.7441·10 ⁻⁴	1.4969·10 ⁻⁵	3.185

Gel MK8 (0.353)

T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	s
175	36.7473	2.7254·10 ⁻⁶	2.9422·10 ⁻⁶	0.787
200	43.7783	2.2011·10 ⁻³	5.6600·10 ⁻⁶	3.263
225	43.6236	1.9107·10 ⁻¹	6.8169·10 ⁻⁶	2.701
250	42.2235	6.3109·10 ⁻¹	1.6493·10 ⁻⁵	3.938

Gel MK9 (0.402)

T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	s
175	41.9907	6.3148·10 ⁻²	1.0103·10 ⁻⁶	0.381
200	45.8382	1.0695·10 ⁻⁵	1.2952·10 ⁻⁵	3.992
225	49.5600	2.1329·10 ⁻¹	9.7603·10 ⁻⁶	4.993
250	51.2038	6.9587·10 ⁻²	1.7915·10 ⁻⁵	3.748

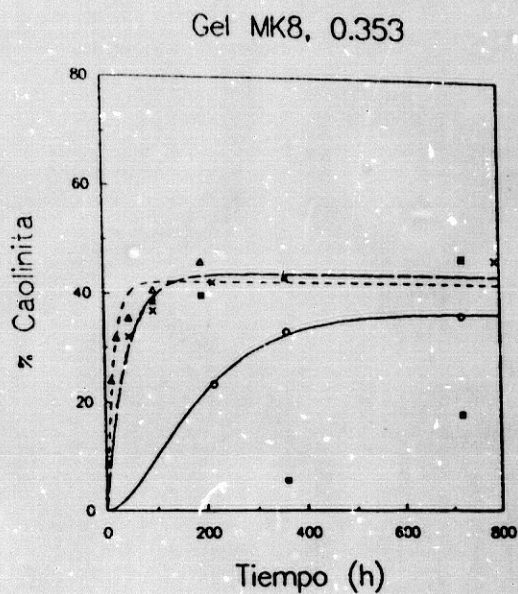
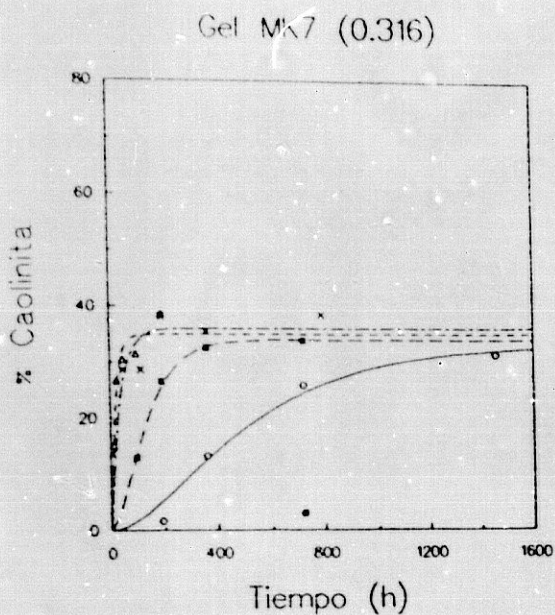
Gel MK10 (0.462)

T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	s
175	46.8771	1.4913·10 ⁻⁶	1.3795·10 ⁻⁶	4.278
200	53.4419	3.6637·10 ⁻⁶	3.7260·10 ⁻⁶	4.356
225	59.8882	2.4365	4.5568·10 ⁻⁶	8.180
250	55.5567	2.4857·10 ⁻¹	2.5250·10 ⁻⁵	6.541

%Caol_M, porcentaje máximo de caolinita formada; k₁, constante de velocidad de la primera etapa; k₂, idem para la segunda etapa; s, desviación estandar.

Figura 4.5.

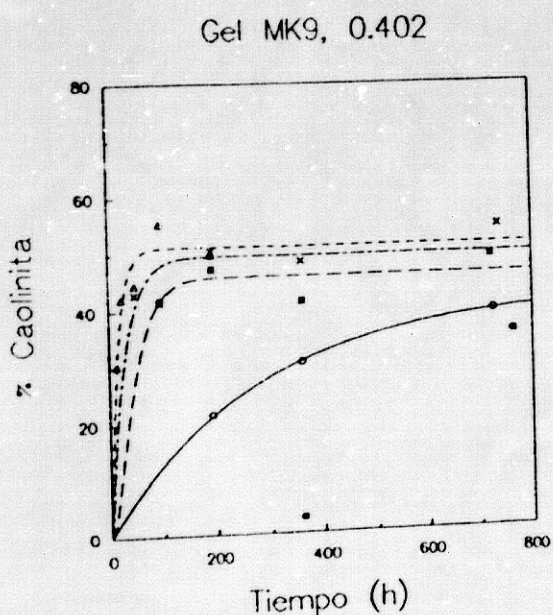
Representación de las ecuaciones del modelo cinético en dos etapas, calculadas mediante la subrutina PARAFIT en dos etapas, calculadas mediante la subrutina PARAFIT



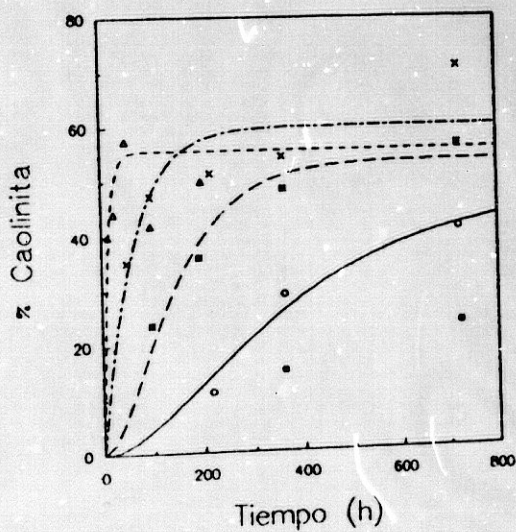
Temperatura (C)

Temperatura (C)

— 175 — 200 — 225 — 250 • 150 ○ 175 ■ 200 × 225 ▲ 250 — 175 — 200 — 225 — 250 • 150 ○ 175 ■ 200 × 225 ▲ 250



Gel MK10, 0.462



Temperatura (C)

Temperatura (C)

— 175 — 200 — 225 — 250 • 150 ○ 175 ■ 200 × 225 ▲ 250 — 175 — 200 — 225 — 250 • 150 ○ 175 ■ 200 × 225 ▲ 250

Por lo tanto, se requiere el refinamiento de las tres constantes de la ecuación cinética según criterios termodinámicos y cinéticos, manteniendo la consistencia del conjunto de los resultados. El primer paso se basa en las consideraciones de equilibrio. Conociendo el contenido de caolinita en el equilibrio se puede calcular la constante de equilibrio del proceso a cada temperatura, K_T , y el correspondiente cambio de energía libre ΔG (Díaz-Peña y Roig-Mountaner, 1971):

$$K_T = \frac{\%Caol}{\%Gel} \quad (\text{Ec. 4.10.})$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_T) \quad (\text{Ec. 4.11.})$$

La tabla 4.5. exhibe las constantes de equilibrio y ΔG encontrados.

Además la energía libre se relaciona con los cambios de entalpía y entropía de reacción:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Ec. 4.11.})$$

Si la variación del incremento de calor específico de la reacción es nula o se puede considerar nula, representando ΔG frente a la temperatura se obtienen ΔH de la ordenada en el origen y ΔS de la pendiente (tabla 4.9. y figura 4.6.)

En general, los valores de ΔG a 250°C se desvían algo del resto de los resultados. Parece comprensible ya que la experiencia de mayor duración es de ocho días y esto puede introducir una mayor dificultad en la determinación del máximo de equilibrio. Por esto no se han considerado. En el gel MK8 la recta se ha calculado sólo con los datos de 175 y 225°C, obteniéndose unos resultados acordes con el resto del conjunto (tabla 4.9.).

Tabla 4.8.
Constantes de equilibrio K_T e incrementos de energía libre calculados para el proceso global de síntesis ΔG .

MK7(0.316)			MK8(0.353)		
T(K)	K_T	$\Delta G(\text{Jmol}^{-1})$	T(K)	K_T	$\Delta G(\text{Jmol}^{-1})$
448	0.491	2650	448	0.581	2023
493	0.513	2622	493	0.779	984 *
498	0.560	2398	498	0.774	1062
523	0.536	2715 *	523	0.731	1364 *

MK9(0.402)			MK10(0.462)		
T(K)	K_T	$\Delta G(\text{Jmol}^{-1})$	T(K)	K_T	$\Delta G(\text{Jmol}^{-1})$
448	0.724	1204	448	0.882	466
493	0.846	656	493	1.148	-542
498	0.983	73	498	1.493	-1659
523	1.049	-209	523	1.250	-970 *

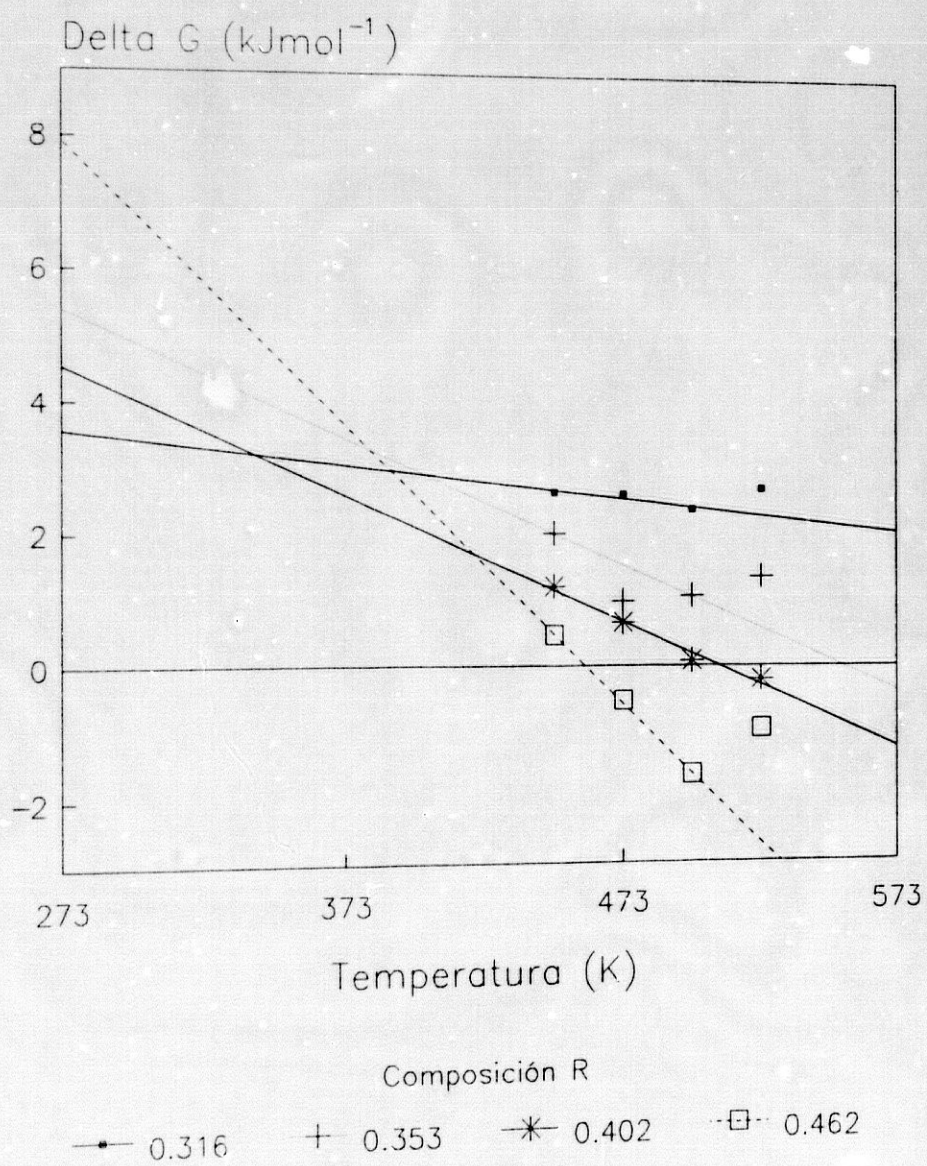
* Valores no empleados para obtener las ecuaciones de regresión.

Tabla 4.9.
Valores de ΔH y ΔS de la síntesis de caolinita a partir de geles amorfos.

Gel	r	$\Delta H(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta S(\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$
MK7 (0.316)	-0.911	4.94	5.04
MK8 (0.353)	-1.000	10.60	19.22
MK9 (0.402)	-0.990	9.80	19.39
MK10(0.462)	-1.000	19.50	42.51

Figura 4.6.

Representación de los cambios de energía libre de la reacción global frente a la temperatura



Con los datos de equilibrio se pueden estimar los valores de ΔG en todo el intervalo de temperatura y, posteriormente, el porcentaje de caolinita que debe de formarse cuando se alcance el equilibrio. Estos son los valores que se adoptan como óptimos en la ecuación 4.9. A continuación se recalculan las constantes de velocidad a través de PARAFIT, imponiendo el valor de $\%Caol_M$ de equilibrio (tabla 4.10.).

En la figura 4.7. se han dibujado las ecuaciones cinéticas obtenidas. Permite comparar los resultados de cada gel o a cada temperatura. La secuencia de las curvas en cada serie es buena.

Si se aplica la ecuación de Arrhenius (Ec. 4.5.) a las dos etapas del proceso se obtienen las energías de activación y los factores de frecuencia de cada uno de los pasos (tabla 4.11. y figura 4.8.). Y a la vez se pueden estimar las constantes de velocidad.

El análisis de los resultados de la primera etapa (formación del intermedio precursor de la caolinita) resulta algo complejo, ya que la energía de activación y el factor de frecuencia varían de forma opuesta. Conviene recordar que cuanto más elevado es el factor de frecuencia y menor la energía de activación la reacción progresa a mayor velocidad. Los factores de frecuencia A_1 revelan que la probabilidad de encontrar una configuración favorable para que se forme el intermedio disminuye al aumentar R, es decir, cuando el gel es más aluminico. De alguna manera la sílice favorece la formación del intermedio, en lo que respecta a composición-estructura del gel.

La energía de activación, E_{act1} , sin embargo, es más elevada en los geles más síliceos. Estos necesitan "unidades" aptas para reaccionar con mayor energía que en los geles más aluminicos. El contenido en aluminio rebaja la barrera energética que hay que vencer para formar el intermedio (figura 4.9.).

La conjunción de ambos factores se manifiesta en las constantes de velocidad. Refiriéndose al conjunto de valores, las constantes de velocidad

mayores corresponden al gel MK10 (0.462), mientras que los valores menores se encuentran en el gel MK7 (0.316). Se puede comprobar en la tabla 4.12.

Tabla 4.10.
Valores de k_1 y k_2 para la ecuación cinética, calculados empleando PARAFIT e imponiendo el máximo de formación de caolinita.

Gel MK7 (0.316)				
T(°C)	%Caol _M	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	s
150	(30.66)	-	-	-
175	32.9286	$1.0037 \cdot 10^{-6}$	$1.0414 \cdot 10^{-6}$	2.763
200	33.9201	$4.0579 \cdot 10^{-6}$	$3.8337 \cdot 10^{-6}$	0.824
225	35.9124	$1.0585 \cdot 10^{-2}$	$7.7849 \cdot 10^{-6}$	4.116
250	(36.78)	$2.5299 \cdot 10^0$	$1.0414 \cdot 10^{-6}$	3.022

Gel MK8 (0.353)				
T(°C)	%Caol _M	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	s
150	(32.57)	$7.1731 \cdot 10^{-7}$	$6.4154 \cdot 10^{-7}$	1.750
175	36.7473	$2.7254 \cdot 10^{-6}$	$2.9422 \cdot 10^{-6}$	0.787
200	(40.11)	$3.1853 \cdot 10^{-3}$	$9.2324 \cdot 10^{-6}$	4.256
225	43.6236	$1.9107 \cdot 10^{-1}$	$6.8169 \cdot 10^{-6}$	2.701
250	(46.59)	$1.5740 \cdot 10^{-1}$	$1.2548 \cdot 10^{-5}$	4.535

Gel MK9 (0.402)				
T(°C)	%Caol _M	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	s
150	(38.33)	$8.9853 \cdot 10^{-7}$	$8.9874 \cdot 10^{-7}$	12.814
175	41.9907	$6.3148 \cdot 10^{-2}$	$1.0103 \cdot 10^{-6}$	0.381
200	45.8382	$1.0695 \cdot 10^{-5}$	$1.2952 \cdot 10^{-5}$	3.992
225	49.5600	$2.1329 \cdot 10^{-1}$	$9.7603 \cdot 10^{-6}$	4.993
250	51.2038	$6.9587 \cdot 10^{-2}$	$1.7915 \cdot 10^{-5}$	3.748

Gel MK10 (0.462)

T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	s
150	(38.95)	1.9678·10 ⁻¹	3.5549·10 ⁻⁷	0.563
175	46.8771	1.4913·10 ⁻⁶	1.3795·10 ⁻⁶	4.278
200	53.4419	3.6637·10 ⁻⁶	3.7260·10 ⁻⁶	4.356
225	(59.89)	1.2371	4.5557·10 ⁻⁶	7.084
250	(65.38)	3.9295	1.5600·10 ⁻⁵	14.803

Datos () estimados a partir del equilibrio químico. %Caol_M, porcentaje máximo de caolinita formada; k₁, constante de velocidad de la primera etapa; k₂, idem para la segunda etapa; s, desviación estandard.

Tabla 4.11.

Energías de activación (E_{act}) y factores de frecuencia (A) de las dos etapas del proceso de síntesis de caolinita, deducidas de la ecuación de Arrhenius.

Etapa 1			
Gel	E _{act1} (kJmol ⁻¹)	A ₁ (s ⁻¹)	r
MK7 (0.316)	550 ± 40	2.96·10 ⁵⁵	-0.997
MK8 (0.353)	290 ± 10	3.77·10 ²⁹	-1.000
MK9 (0.402)	180 ± 120	6.66·10 ¹²	-0.660
MK10 (0.462)	52 ± 10	4.54·10 ⁰⁶	-0.982

tapa 2			
Gel	E _{act2} (kJmol ⁻¹)	A ₂ (s ⁻¹)	r
MK7 (0.316)	64 ± 8	39 ± 8	-0.984
MK8 (0.353)	60 ± 16	20 ± 70	-0.904
MK9 (0.402)	61 ± 17	30 ± 70	-0.906
MK10 (0.462)	65 ± 7	41 ± 6	-0.983

Figura 4.7.

Representación de las ecuaciones del modelo cinético en dos etapas, calculadas mediante la subrutina PARAFIT e imponiendo como valor máximo de caolinita formada el estimado de las condiciones de equilibrio químico

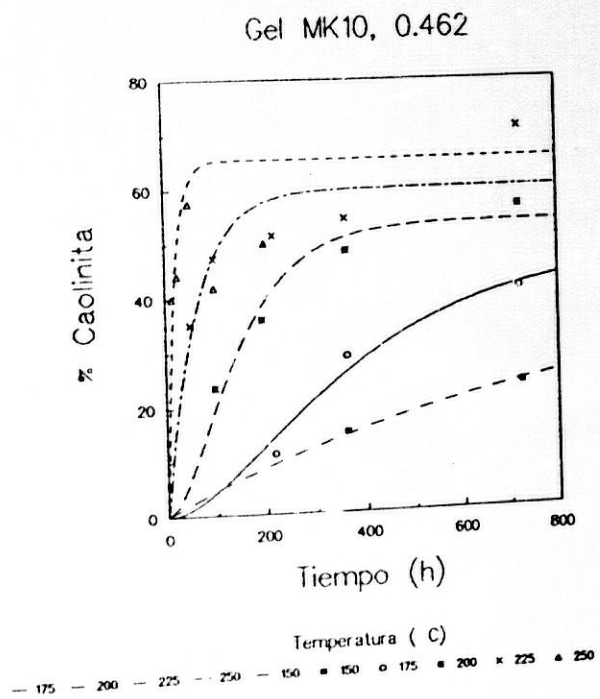
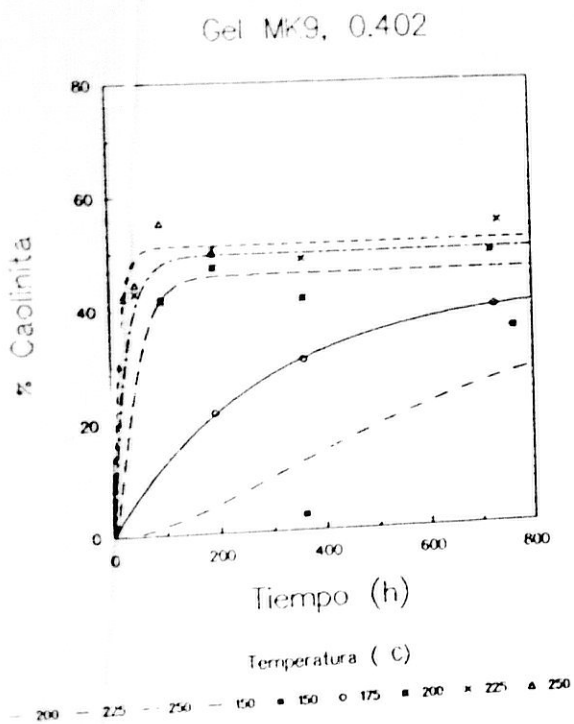
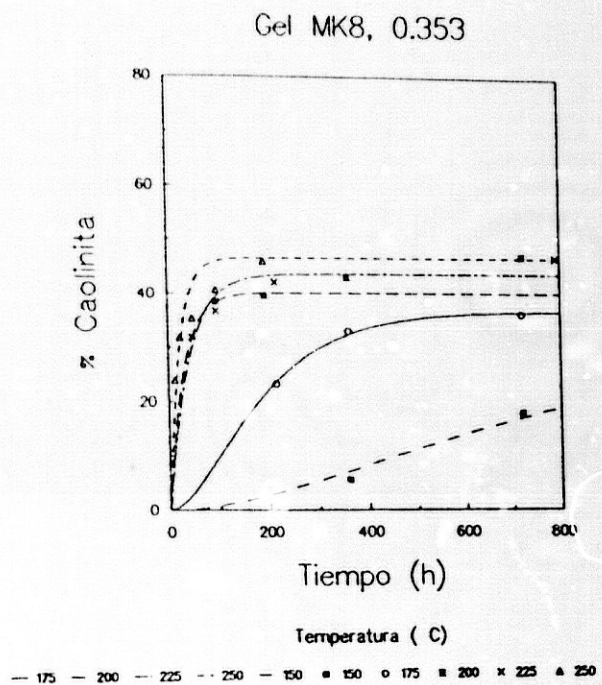
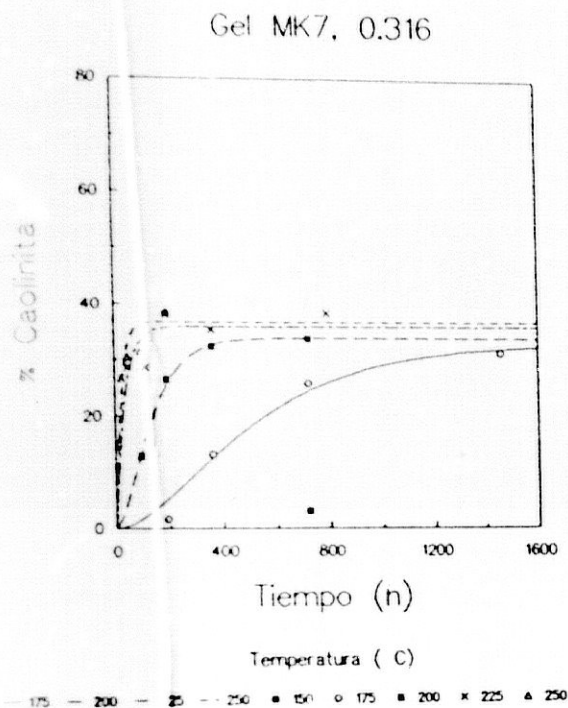


Figura 4.8.
 Representación de la ecuación de Arrhenius
 para cada una de las etapas del proceso.

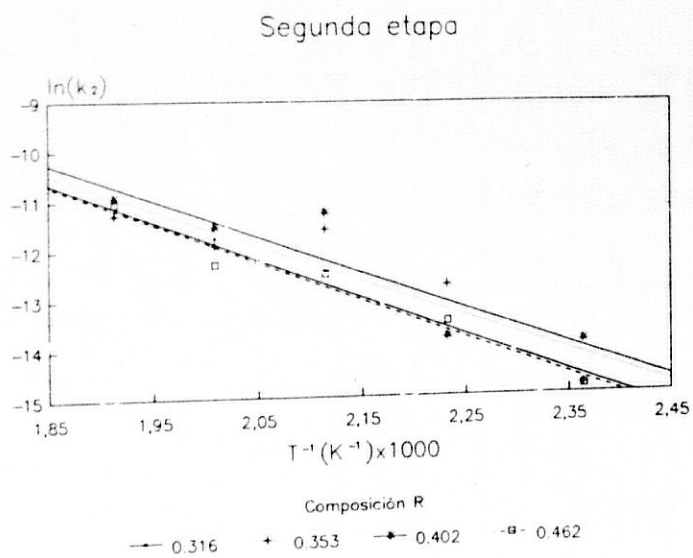
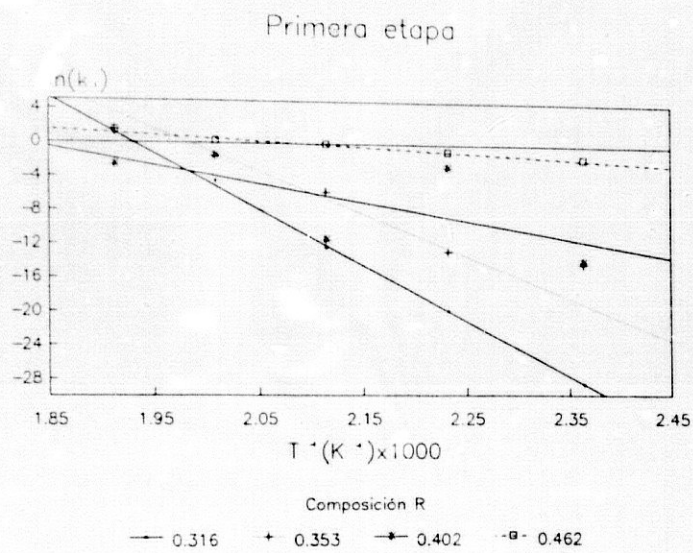


Tabla 4.12.
Parámetros ajustados de las ecuaciones cinéticas.

Gel MK7 (0.316)			
T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
150	(30.66)	3.518·10 ⁻¹³	4.454·10 ⁻⁷
175	32.9286	2.171·10 ⁻⁹	1.041·10 ⁻⁶
200	33.9201	5.327·10 ⁻⁶	1.236·10 ⁻⁶
225	35.9124	5.969·10 ⁻³	6.992·10 ⁻⁶
250	(36.78)	3.418·10 ⁰	1.469·10 ⁻⁵

Gel MK8 (0.353)			
T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)
150	(32.57)	6.686·10 ⁻⁷	6.929·10 ⁻⁷
175	36.7473	6.610·10 ⁻⁵	1.793·10 ⁻⁶
200	(40.11)	4.021·10 ⁻³	4.195·10 ⁻⁶
225	43.6236	1.619·10 ⁻¹	9.013·10 ⁻⁶
250	(46.59)	4.581·10 ⁰	1.800·10 ⁻⁵

Gel MK9 (0.402)			
T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)
150	(38.33)	9.850·10 ⁻⁶	7.963·10 ⁻⁷
175	41.9907	1.628·10 ⁻⁴	2.105·10 ⁻⁶
200	45.8382	2.000·10 ⁻³	5.021·10 ⁻⁶
225	49.5600	1.910·10 ⁻²	1.098·10 ⁻⁵
250	51.2038	1.470·10 ⁻¹	2.226·10 ⁻⁵

Gel MK10 (0.462)			
T(°C)	%Caol _M	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)
150	(38.95)	1.842·10 ⁻¹	4.150·10 ⁻⁷
175	46.8771	4.189·10 ⁻¹	1.159·10 ⁻⁶
200	53.4419	8.731·10 ⁻¹	2.904·10 ⁻⁶
225	(59.89)	1.690	6.635·10 ⁻⁶
250	(65.38)	3.073	1.401·10 ⁻⁵

Datos () estimados a partir del equilibrio químico. %Caol_M, porcentaje máximo de caolinita formada; k₁, constante de velocidad de la primera etapa; k₂, idem para la segunda etapa; s, desviación estandar.

El intermedio se forma más rápido cuando aumenta el contenido en aluminio del gel (mayor R). Dentro del intervalo de temperatura estudiado prevalecen los factores energéticos. Según se desprende de la figura 4.9., este efecto se exalta a medida que desciende la temperatura, con sus implicaciones al extrapolar estos resultados a ambientes no hidrotermales.

Los resultados que se deducen para la segunda etapa (transformación del intermedio en caolinita) son muy similares para los cuatro geles. Lo cual permite pensar que el proceso que tiene lugar en los cuatro geles es el mismo, debiéndose las diferencias en energía de activación y factor de frecuencia a los errores experimentales. Así pues, parece razonable tratar los resultados como un todo, obteniéndose:

$$E_{\text{act}2} = 65 \pm 8 \text{ kJmol}^{-1}$$

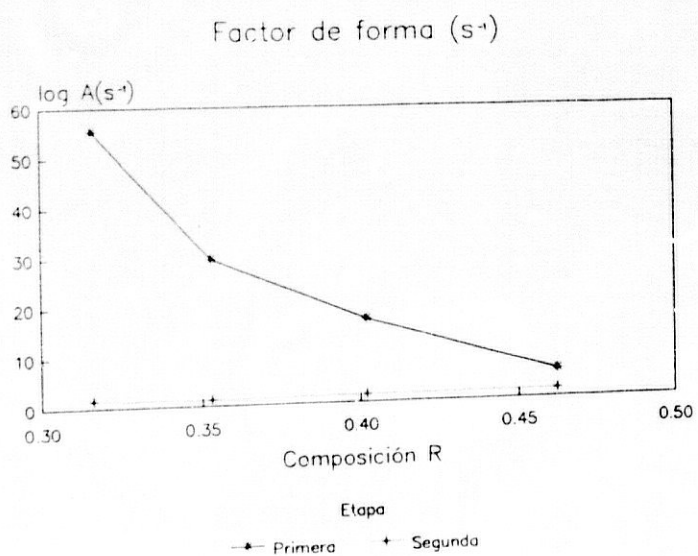
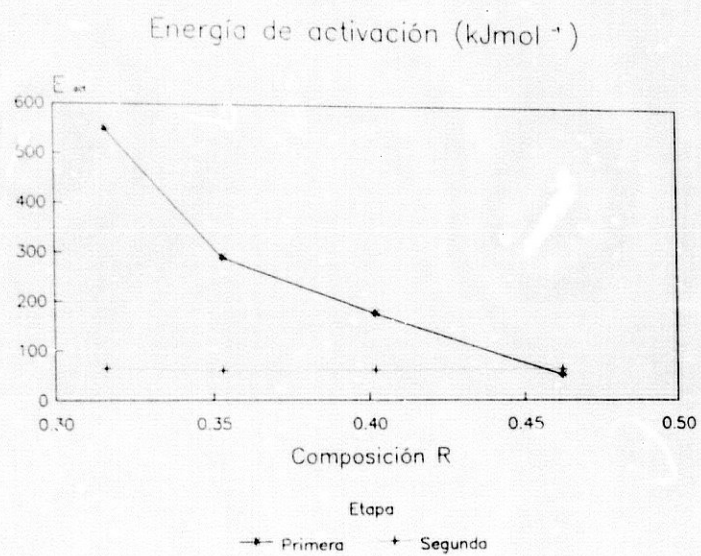
$$A_2 = 30 \pm 10 \text{ s}^{-1}$$

$$r = -0.922$$

Este último planteamiento parece bastante razonable. En la primera etapa del proceso se produce la reorganización del gel y la formación del precursor de la caolinita. La magnitud de la reorganización del gel depende de la composición del mismo. Posteriormente el intermedio, único e igual para todos los geles, reacciona y se transforma en caolinita. Es lógico que las modificaciones que necesiten específicamente cada gel se produzcan en la primera etapa, con la formación del intermedio, siendo la segunda fase común a todos los geles. La coincidencia de los parámetros de la ecuación de Arrhenius para el segundo proceso apoya esta opinión.

Otra forma de abordar el problema, coherente con el tratamiento de Arrhenius, es a través de la formación termodinámica de la teoría convencional del estado de transición. Esta teoría considera que una reacción cualquiera transcurre a través de un complejo activado X^\ddagger . Este es un intermedio de

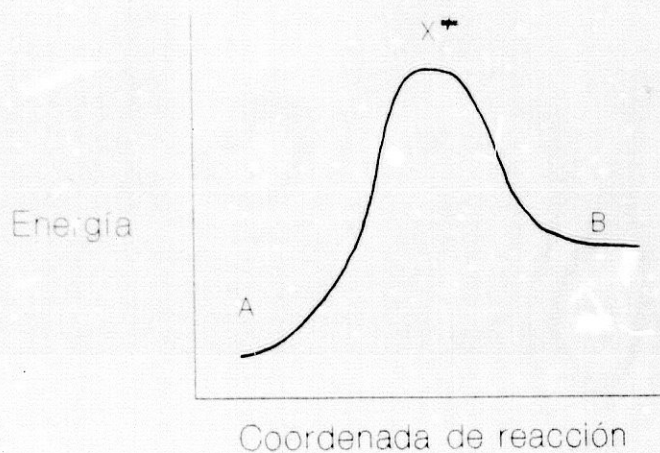
Figura 4.9.
Variación de la energía de activación y del factor de forma de la cada etapa en función de la composición del Gel.



reacción sin sentido físico, constituido por una configuración intermedia entre productos y reactivos. Este complejo activado se sitúa en el máximo de la curva de energía (figura 4.10.).

Figura 4.10.

Diagrama de energía de un reacción química según la teoría cinética del estado de transición. X^\ddagger es el complejo activado



El complejo activado se puede considerar en equilibrio con los reactivos. Este equilibrio se caracterizará por una constante de equilibrio $K^\ddagger = [X^\ddagger]/[A]$, un incremento de entalpía de activación $\Delta^\ddagger H$ y un incremento de entropía de activación $\Delta^\ddagger S$. La relación de estos parámetros termodinámicos del complejo activado con la constante cinética vienen dados por la ecuación (Laidler, 1987):

$$k = k \cdot \frac{T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 4.13.})$$

donde h es la constante de Planck ($= 6.626 \cdot 10^{34} \text{ J}\cdot\text{s}$) y k la de Boltzman ($1.318 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$). Esta ecuación suministra información que engloba la ecuación de Arrhenius. Por un lado, la energía de activación se relaciona con la energía interna del complejo activado $\Delta^\ddagger U$ por la ecuación

$$E_{\text{act}} = RT + \Delta^\ddagger U \quad (\text{c. 4.14.})$$

Por otra parte:

$$\Delta^\ddagger H = \Delta^\ddagger U + P\Delta^\ddagger V \quad (\text{c. 4.15.})$$

donde $\Delta^\ddagger V$ es el incremento de volumen de activación; es decir, el cambio de volumen entre el complejo activado y los reactivos. En el caso de reacciones en fase condensada, su valor se considera practicamente nulo, por lo que sustituyendo se obtiene:

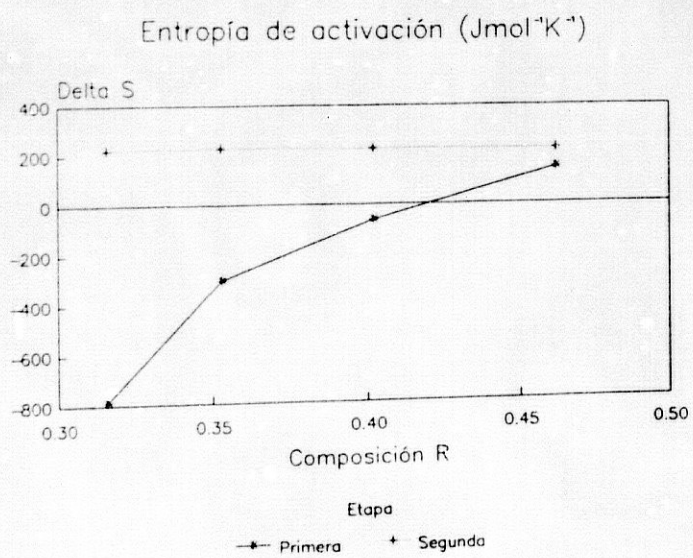
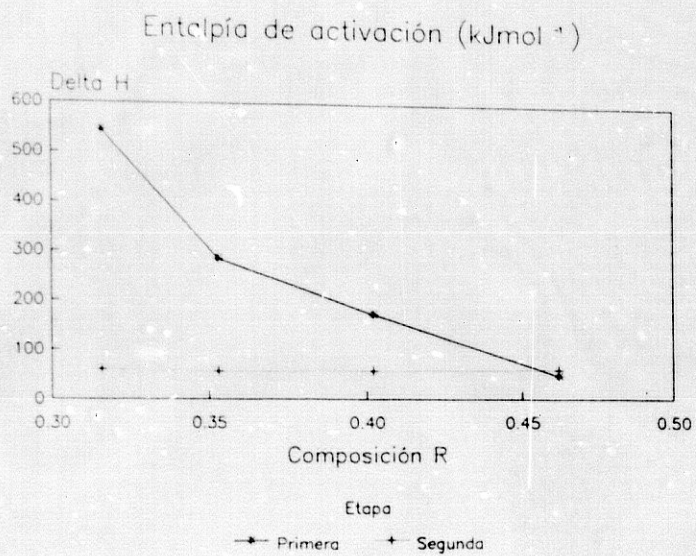
$$E_{\text{act}} = \Delta^\ddagger H + RT \quad (\text{c. 4.16.})$$

Para el intervalo de temperatura estudiado RT es aproximadamente $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por tanto:

$$E_{\text{act}} \approx \Delta^\ddagger H + 4 \text{ kJmol}^{-1} \quad (\text{c. 4.17.})$$

sustituyendo la ecuación 4.16. en la 4.13., se tiene:

Figura 4.11.
Variación de la entalpía y entropía de activación
de la cada etapa en función de la composición del Gel.



$$k = e k \cdot \frac{T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger}S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 4.18.})$$

que da una interpretación entrópica del factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius (c. 4.5.) y muestra su dependencia de la temperatura.

Para aplicar la ecuación 4.13. hay que transformarla previamente:

$$\ln \frac{k}{T} = \left[-\ln \hbar + \frac{\Delta^{\ddagger}S}{R} \right] - \frac{\Delta^{\ddagger}H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. 4.19.})$$

siendo $\hbar = h/k$.

Representando $\ln(k/T)$ frente al inverso de la temperatura absoluta se obtiene $\Delta^{\ddagger}H$ de la pendiente y $\Delta^{\ddagger}S$ de la ordenada en el origen (Tabla 4.13.).

Estos resultados se han representado en función de la composición en la figura 4.11.

La interpretación de $\Delta^{\ddagger}H$ es análoga a la dada para la energía de activación y dada la relación entre ellas (c. 4.17.), no se añade ninguna información a la ya expuesta.

La entropía $\Delta^{\ddagger}S_1$ de la primera etapa es más negativa cuanto más silicio hay en el gel (menor R). La entropía de activación se relaciona con los conceptos de orden y grados de libertad entre reactivos y complejo activado. Si se considera que en los cuatro casos al ser el intermedio (producto de la primera reacción) el mismo, lo debe ser también el complejo activado (intermedio no físico de cada reacción particular). Por lo tanto, cuanto mayor es la disminución de entropía mayor es la reordenación que tiene que sufrir el gel para formar el complejo activado y, posteriormente el intermedio precursor de la caolinita. Según esto, los geles de composición más caolinítica son los que necesitan sufrir menores modificaciones en el proceso. Incluso, en el gel MK10 $\Delta^{\ddagger}S_1$ es positiva, aunque el error en la determinación permite pensar

que este valor pudiese ser cercano a cero. Se puede pues inferir que una composición situada entre $R = 0.40$ y 0.45 sería la más favorable en esta primera etapa.

Tabla 4.13.
Parámetros de activación, $\Delta^\ddagger H$ y $\Delta^\ddagger S$, de cada etapa del proceso de síntesis.

tapa 1			
Gel	$\Delta^\ddagger H_1$ (kJmol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger S_1$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	r
MK7 (0.316)	550 ± 40	-790 ± 110	-0.997
MK8 (0.353)	286 ± 9	-300 ± 170	-1.000
MK9 (0.402)	170 ± 120	-60 ± 50	-0.651
MK10(0.462)	50 ± 90	150 ± 170	-0.979

tapa 2			
Gel	$\Delta^\ddagger H_2$ (kJmol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger S_2$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	r
MK7 (0.316)	60 ± 8	220 ± 180	-0.981
MK8 (0.353)	56 ± 16	230 ± 160	-0.891
MK9 (0.402)	57 ± 17	220 ± 160	-0.895
MK10(0.462)	61 ± 7	220 ± 180	-0.981

r = Coeficiente de correlación

n cuanto a la segunda etapa también se pueden tratar los datos como un todo único, obteniéndose:

$$\Delta^\ddagger H_2 = 56 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta^\ddagger S_2 = 230 \pm 180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$r = -0.912$$

Hay que hacer notar que el valor positivo de $\Delta^\ddagger S_2$ no significa que la caolinita sea menos ordenada que el intermedio precursor, sino que este segundo complejo activado X_2^\ddagger está menos ordenado que el intermedio. Esto quiere decir que en el intermedio ya existe un orden considerable y que es necesario reordenarlo para que se transforme en caolinita.

Resumiendo todo lo ya expuesto, sobre el modelo, se puede decir que explica satisfactoriamente los hechos observados. La síntesis transcurre a través de dos etapas, con orden de reacción $n = 1$.

En la primera se forma un intermedio precursor de la caolinita. El gel sufre transformaciones estructurales, tanto mayores cuanto más alejada está su composición de la composición de la caolinita.

Esta primera fase es responsable de inversiones encontradas en el proceso global. En la segunda etapa el intermedio se transforma en caolinita. Este proceso es único y común para los cuatro geles.

Finalmente, la extrapolación de estos resultados a otras composiciones no parece ser fácil, ya que posibles relaciones colaterales podrán dificultar el proceso, requiriendo un estudio particular.

4.4. Mecanismo de formación de la caolinita.

Los estudios de cinética de reacciones suministran dos tipos de información. En primer lugar, y de forma directa, indican la velocidad con la que se produce una reacción química en unas condiciones dadas y las barreras de energía que es necesario superar durante el proceso. En segundo lugar aportan datos de vital importancia para establecer o aclarar el mecanismo de reacción, combinados con otras técnicas experimentales.

En el caso presente, el modelo cinético aceptado indica que la transformación del gel hacia caolinita se produce a través de dos etapas consecutivas. Si la diferencia de velocidad entre ambas es importante, el proceso se comporta como si tuviese lugar en una etapa única, tal como ocurre a 250°C. En estos casos la etapa más lenta es la que explica la reacción. Si ambas reacciones se producen a velocidades similares (por ejemplo, Gel MK7 a 200°C o Gel MK9 a 150°C), es necesario aplicar el modelo completo. Dependiendo de la composición del gel y de la temperatura de reacción, el paso lento puede ser la formación del intermedio o su transformación en caolinita. Así, en el gel MK10 (0.462) la etapa lenta es siempre la segunda, independientemente de la temperatura; en el MK7 (0.316) las velocidades se igualan a 200°C, siendo más rápida la primera etapa a temperaturas superiores.

Por otra parte, las observaciones hechas con microscopio electrónico muestran la existencia de unas partículas esféricas, de composición similar a la caolinita, y de aproximadamente 0.35 μm tamaño. Aparecen en todos los geles con las mismas características.

Junto a este hecho, los valores de los parámetros cinéticos de la segunda etapa son independientes de la composición, indicando que se trata de la misma reacción en todos los casos. Es decir, que todos los geles producen el mismo tipo de intermedio precursor de la caolinita.

Las muestras más ricas en esférulas son las correspondientes a geles de composición más caolinítica, en los cuales la velocidad de la etapa segunda es

inferior a la correspondiente al primer paso. Esta situación provoca una rápida formación de precursor, que se acumula en espera de transformarse en caolinita. En el otro extremo se sitúa el gel MK7 (0.316), en el que a baja temperatura no se observan numerosas esferas. En este caso la formación de precursor (paso 1) es más lenta que su transformación en caolinita (paso 2), por lo que no se produce acumulación del mismo.

La energía de activación del primer proceso es tanto mayor cuanto más enriquecido en sílice está el gel (MK7, 0.316). Está de acuerdo con que sea necesaria una mayor reordenación del gel más silíceo, frente al gel caolinítico.

Visto lo anterior cabe pensar que el proceso tenga lugar de la forma siguiente: en una primera fase se produce la transformación y reorganización del gel hacia el precursor de la caolinita, que será más favorable cuanto más diferente sea la composición del gel respecto de la composición de la caolinita. El producto intermedio y precursor de la caolinita se puede identificar con las esférulas encontradas en las muestras. En esta etapa tendrán lugar los cambios estructurales y energéticos más importantes de todo el proceso. Esto se corrobora observando las variaciones de los diferentes parámetros medidos durante los primeros momentos de la síntesis.

En la segunda etapa, que es común para todos los geles y por lo tanto no depende de la composición, tiene lugar la transformación de las esférulas en cristallitos de caolinita. La forma en que esto ocurre no es de una claridad manifiesta, ya que la velocidad con la que ocurre es mayor que la primera fase. Sin embargo, se han encontrado algunas esferas abiertas, observadas especialmente por TEM. De ellas deben crecer los cristales de caolinita, pudiéndose así justificar la aparición de pequeñas rosas de cristales dispuestos en torno a un núcleo.

La validez del mecanismo a otras temperaturas ha⁷ que comprobarla. En principio, no hay por qué pensar que transcurra a través de otras etapas a baja temperatura, por ejemplo. Será más lento o tendrá impedimentos de tipo

cinético. Pero esta debe ser la influencia de la temperatura sobre el mismo. Si se pueden aplicar los cálculos realizados a situaciones en que se conozcan bien los parámetros a considerar y la evolución del sistema, la obtención de resultados análogos respaldaría la validez del mecanismo.

La aparición de esférulas ya fue observada por Rodrique y colaboradores (1973) durante la síntesis de caolinita a partir de geles amorfos. Asimismo, Lowe (1976) señala la presencia de partículas esféricas durante la alteración de tefras hacia alofana-imogolita y haloisita.

Sin embargo, en suelos normales no se han descrito. No debe parecer extraño, ya que la transformación de estas en caolinita puede ser más rápida que otras reacciones que tengan lugar durante la alteración del suelo y la formación de caolinita.

4.5. Formación de caolinita en suelos.

Los estudios de síntesis experimental de caolinita en ambiente hidrotermal han permitido establecer un mecanismo de reacción basado en dos etapas consecutivas. Este mecanismo explica coherentemente la evolución de geles y caolinita a lo largo del tiempo. La pregunta que se plantea de forma casi inmediata es la validez del mismo a otras temperaturas, como por ejemplo entre 5 y 25°C, que es el tramo válido para procesos de formación de caolinita en suelos. Para responder a esta cuestión se han extrapolado los resultados a los suelos holocénicos de la cuenca del río Dílar, en Sierra Nevada (Granada), ampliamente estudiados por Delgado Calvo-Flores y col. (1981) y Barahona y col. (1987). De ellos se dispone de todos los datos necesarios para realizar el estudio.

El primer punto a tratar es el aporte de material caolinitizable y cómo se produce. Si bien en el caso experimental se trataba de geles amorfos, aquí hay que comenzar considerando la formación de dichos "geles", como consecuencia de la hidrólisis de los minerales presentes en el suelo. A partir de la mineralogía del suelo, de las precipitación anual y del análisis de aguas de los ríos, los autores citados calculan que son susceptibles de transformarse en caolinita $4000 \text{ kg} \cdot \text{km}^2 \cdot \text{año}^{-1}$. Esta cantidad de material corresponde a la de un "gel" de composición caolinitica que reaccionará para formar caolinita, según el modelo propuesto.

Según indica Laidler (1987), un proceso que tiene lugar a través de una cadena de reacciones consecutivas está controlado por el paso más lento. En tal caso se puede considerar que toda la reacción transcurre según la cinética de la etapa controlante, y se puede prescindir de los otros pasos por considerarlos más o menos instantáneos. Esta hipótesis es tanto más cierta, cuanto mayor es la diferencia de velocidades entre la etapa que actúa de cuello de botella y las demás y cuanto mayor es el tiempo transcurrido.

Si se considera el gel MK10, cuya composición es caolinítica, se puede realizar el estudio. Ireviamente se calculan las constantes de velocidad de cada etapa del proceso de formación de caolinita, k_1 y k_2 , a 5°C , que es la temperatura media anual de la cuenca. Aplicando la ecuación 4.13. y expresando el resultado en año^{-1} se tiene:

$$T = 278 \text{ K } (5^\circ\text{C})$$

$$k_1 = 3.15 \cdot 10^3 \text{ año}^{-1}$$

$$k_2 = 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ año}^{-1}$$

De aquí se tiene que la etapa lenta es la transformación del intermedio en caolinita, pudiendo aproximarse este conjunto de reacciones como si sólo se produjese esta etapa.

Considérese ahora que el espesor medio del suelo en la cuenca es de 50 cm. Cada km^2 de suelo corresponde a $7.5 \cdot 10^8 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$, suponiendo una densidad media del suelo de 1.5 g/cm^3 . De esta cantidad sólo es transformable el 40%, es decir $3 \cdot 10^8 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$ de material caolinitizable. Este porcentaje corresponde a la cantidad de mica y plagioclasa, que en este caso son los minerales susceptibles de formar caolinita por hidrólisis. Se sabe que la cantidad de material que se hidroliza en un año, expresado como caolinita, es de $4000 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ (Delgado Calvo-Flores et al., 1981). Si se considera que el orden de reacción es $n=1$, lo que está de acuerdo con Lasaga (1983) que afirma que las reacciones de interés geoquímico suelen transcurrir según procesos de orden $n=1$, nos encontramos ante dos reacciones consecutivas de orden $n=1$. La primera es la hidrólisis de la roca madre y la segunda es la transformación del material hidrolizado en caolinita. Esta segunda etapa se caracteriza mediante el valor de k_2 ya calculado. Hay que evaluar la constante de velocidad de la hidrólisis, k_0 . La ecuación cinética de la hidrólisis será:

$$v = \frac{dSC}{dt} = k_0 \cdot SC \quad (\text{Ec. 4.20.})$$

donde SC es la cantidad de suelo caolinitizable. Si se conoce la velocidad de hidrólisis ($4000 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) y la cantidad de suelo caolinitizable ($3 \cdot 10^8 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$), se puede estimar un valor medio de k_0 , resultando:

$$k_0 = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ año}^{-1}$$

Conocidas ya las dos constantes es posible aplicar el supuesto de un proceso en dos etapas de orden $n=1$ consecutivas.

$$\text{Caolinita} = \frac{SC}{(k_0 - k_2)} [k_0(1 - e^{-k_2 t}) - k_2(1 - e^{-k_0 t})] \quad (\text{Ec. 4.21.})$$

Si se tiene en cuenta la cantidad total de suelo por km^2 se puede expresar la caolinita formada como porcentaje de la misma en el suelo. En la figura 4.12. se representa la ecuación 4.21., expresada como porcentaje, con diferentes rangos de tiempo. Se pueden señalar varios hechos importantes:

1. La reacción que controla el proceso global es la hidrólisis de los materiales del suelo, ya que se cumple que $k_0 < k_2$. La influencia de ambas reacciones se pone de manifiesto sólo a tiempos muy cortos (menos de 300 años) que carecen de un sentido geológico e incluso edáfico. Además, la caolinita neoformada se encuentra en el límite de detección.

2. Para tiempos inferiores a 10000-12000 años, que es la edad máxima que pueden tener los suelos Holocenos, la formación de caolinita es aproximadamente lineal. En el caso de estos suelos, cuya edad es de 2500 años (Barahona et al., 1987), la cantidad de caolinita calculada es de 1.1%. Este valor coincide con la cantidad de caolinita determinada por análisis mineralógico (Barahona et al., 1987).

3. Cuando el tiempo progresa y se alcanzan ya cientos de miles de años, se preduce una atenuación en la formación de caolinita, como consecuencia del agotamiento del material hidrolizable. En este caso concreto, el consumo de todo el suelo caolinitizable se alcanzaría a los 500000 años.

Sin embargo, en este rango de tiempo el modelo contiene errores considerables, ya que no contempla la pérdida de suelo por erosión, ni la disolución de la caolinita, tal como se demuestra en las lateritas de las regiones tropicales. Para suelos muy viejos (cientos de miles de años), sería necesario considerar otros procesos adicionales.

4. La estimación de k_2 a 15°C da un valor que es aproximadamente doble que el de 5°C. Se puede suponer este mismo aumento en k_0 . Los cálculos realizados a 15°C indican que la formación de caolinita a partir de gel sigue siendo mucho más rápida que la hidrólisis, por lo que su influencia en el proceso global es muy pequeña. Sin embargo, la velocidad de hidrólisis se duplica, duplicándose también la velocidad de neoformación global de caolinita, dentro del rango de tiempo holocénico. En cuanto al consumo de todo el suelo caolinitizable, requiere la mitad de tiempo a 15°C que a 5°C. La hidrólisis es por lo tanto el proceso

limitante en la velocidad de reacción y el que condiciona la aparición de caolinita en el suelo.

De todo esto se puede señalar que el modelo propuesto es una vía válida para la estimación de edades de suelos, si se conocen la cantidad de suelo caolinitizable, la cantidad de caolinita y la temperatura media anual. Por ejemplo, en un suelo con un 30% de material caolinitizable, en el que la meteorización sea de $7000 \text{ kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$, con una temperatura media anual de 15°C y un contenido en caolinita del 4%, se pueden calcular los valores de las constantes cinéticas y estimar la edad del suelo, que resultaría de 4800 años.

5. Cálculos realizados considerando geles de composición más rica en sílice indican que la formación de caolinita cae fuera del rango de tiempo terrestre. En el caso más favorable, para un gel con el 40% de alúmina y el 60% de sílice (tipo MK9, $R=0.402$), se necesitan de 2 a 3 millones de años para que la caolinita alcance el límite de detección. La causa estriba en el cambio drástico de la magnitud de k_1 con la composición, la cual origina un control del proceso netamente cinético. Por tanto, la transformación de geles hacia caolinita en suelos es un proceso bastante selectivo, resultando positivo para composiciones muy cercanas a la caolinita. De esta manera, otras composiciones evolucionarán siguiendo otros caminos, dirigidos hacia fases minerales diferentes, de acuerdo con el quimismo de los materiales originales y las soluciones del suelo.

La situación existente en los yacimientos hidrotermales debe ser más favorable, de acuerdo con los valores de las constantes cinéticas calculados experimentalmente. En los reactores se ha encontrado que la transformación del gel en caolinita es instantánea, geológicamente hablando. Por lo tanto el tiempo que se requiera para formar un yacimiento hidrotermal va a depender de la

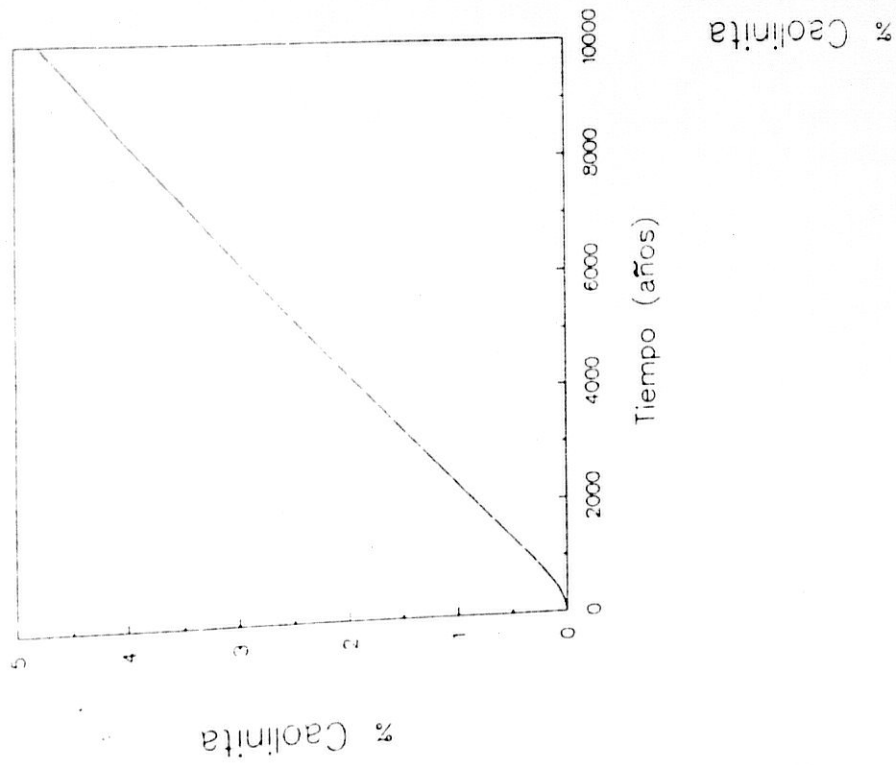
velocidad de alteración del material, condicionada a su vez por la magnitud del flujo hidrotermal. En cuanto a la composición, el proceso es menos "selectivo", ya que la disolución y solubilidad de los materiales son mayores al producirse a temperaturas medianamente elevadas y la caolinitización de geles ricos en sílice es factible en estas condiciones, ya que los impedimentos cinéticos son mucho más pequeños.

Recogiendo todas las observaciones y estimaciones realizadas, se puede resumir que los procesos de caolinitización tanto en suelos como en yacimientos hidrotermales van a depender principalmente de la alteración y formación de un "gel caolinitizable". La velocidad de caolinitización del gel será comparativamente instantánea. En lo que respecta a la caolinitización en función de la composición del gel resultante de la hidrólisis, cuanto más alta sea la temperatura a que tiene lugar el proceso, tanto mayor es el rango en que es posible el éxito. Así resulta que los procesos edáficos muestran un fuerte control químico, mientras que en el hidrotermalismo estas dificultades se ven compensadas por los efectos derivados de la elevación de la temperatura.

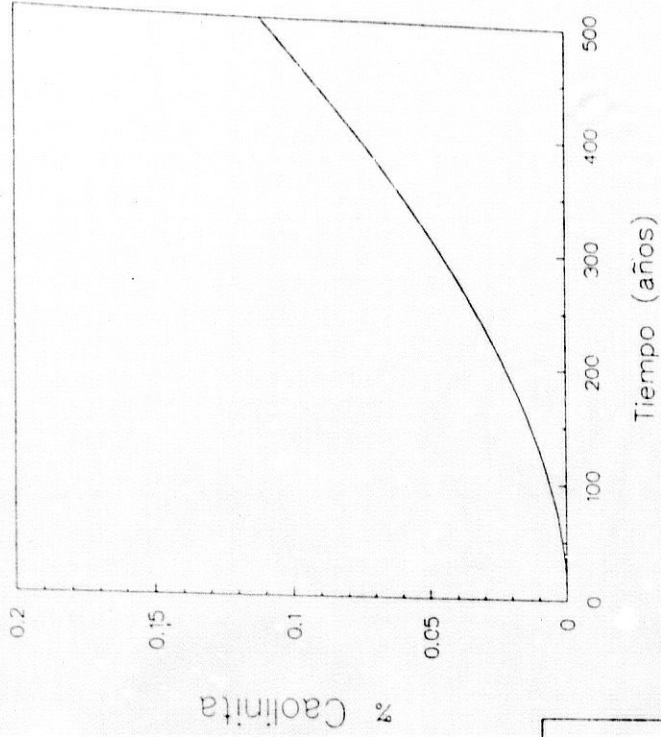
Figura 4.12

Formación de caolinita en suelos.
Variación de % de caolinita con la edad del suelo.

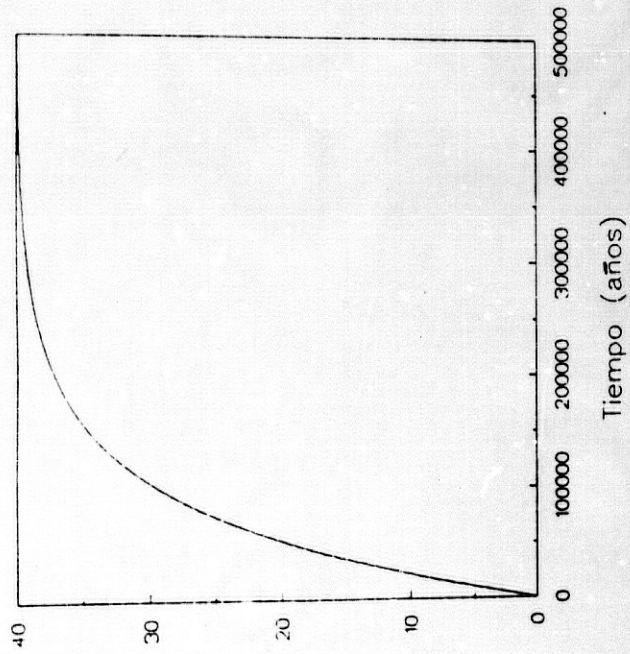
Formación de Caolinita



Formación de Caolinita



Formación de Caolinita



5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

1.- La utilización de tetraetil ortosilicato y de triisopropil aluminio como fuentes de silicio y aluminio para preparar los geles coprecipitados iniciales, elimina problemas de reacciones colaterales debidas a la presencia de otras sustancias y permite sintetizar caolinita en tiempos y temperaturas muy razonables.

Los geles iniciales, de diversa composición silico-alumínica, poseen muy alta superficie específica lo que les hace ser extremadamente reactivos.

2.- El paso de los geles iniciales hacia caolinita evoluciona tanto en el tiempo como por efecto de la temperatura. Concretamente los estudios de DRX, ATD, IR, SEM, TEM, EDS y área superficial muestran que los porcentajes de caolinita crecen gradualmente al aumentar la temperatura y el tiempo. Además para cada tipo de gel de partida tiende a alcanzarse un equilibrio, formándose una cantidad máxima de caolinita.

Algunas de las características de las caolinitas sintéticas son las siguientes:

- a) Tamaño del cristal según (001) = $0.03 \mu\text{m}$.
- b) Tamaño máximo de partícula (SEM) = 0.3 a $1.0 \mu\text{m}$.
- c) Índice de Hinckley = 0.4 a 0.8 .
- d) Área superficial = 100 a $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- e) Porcentaje de Al octaédrico = aprox. 100% .

Los resultados encontrados indican que se trata de materiales sintéticos de gran perfección y pureza. Muestran mejores características que la mayor parte de las caolinitas descrita en la bibliografía por diversos autores.

3.- Se han aplicado diversos modelos de ecuaciones cinéticas. De entre ellos, los que mejor describen el proceso son el "modelo hiperbólico" y el "modelo en dos etapas consecutivas".

La aplicación de un modelo a través de reacciones en estado sólido no ha aportado información adecuada para describir el proceso de síntesis.

El modelo hiperbólico se ajusta muy bien a los datos de temperaturas experimentales más altos, sin embargo a bajas temperaturas muestra importantes deficiencias. De esta forma, se obtienen estimaciones erróneas en los parámetros cinéticos y termodinámicos más importantes.

Con el modelo de dos etapas se justifican los resultados tanto a bajas como a altas temperaturas y es posible hacer estimaciones razonables a otras temperaturas. La primera etapa corresponde a la transformación del gel en un "precursor" de la caolinita. Por ello, la cinética de esta etapa es característica de cada gel y explica las disparidades encontradas, y no explicadas por otros autores que utilizaban diferentes tipos de materiales de partida. Dependiendo de la riqueza en aluminio del gel inicial se obtienen energías de activación de 550 a 52 kJ·mol⁻¹. Asimismo, se han encontrado variaciones graduales en el factor de frecuencia y en la entropía de activación.

La segunda etapa corresponde al paso del "precursor" hacia caolinita. En este caso la cinética es ya independiente de la composición del gel inicial por lo que corresponde verdaderamente con la síntesis de caolinita. La energía de activación es de 65 kJ·mol⁻¹ para todos los casos. El factor de frecuencia es igualmente constante, así como los parámetros termodinámicos de activación. Esta segunda etapa coincide con importantes variaciones en las propiedades morfológicas y fisicoquímicas observadas tanto por SEM como por otras técnicas.

4.- Ha sido posible proponer un mecanismo de formación de caolinita a partir de geles coprecipitados amorfos. Este transcurre a través de dos

6. BIBLIOGRAFIA

6.- BIBLIOGRAFIA

- Bailey, S.W. (1963). Polymorphism of kaolin minerals. *Am. Miner.* 1196-1209.
- Bailey, S.W. (1980). Structure of layer silicates. In "Cristal structures of clay minerals and thir X-ray identification". G.W. Brindley & G. Brown, editors. 1-125.
- Barahona, E. & Linares, J. (1979). Sobre la coexistencia de los procesos edáficos y geomorfológicos. *Ann. Edaf. Agrobiol.* XXXVIII 2039-2046.
- Barahona, E.; Delgado Calvo-Flores, R. & Linares, J. (1987). Kaolinite formation and soil forming rate. In: *Poc. Int. Meeting "Geochem. Earth and Processes of Mineral Formation"* Granada, 1986. Rodríguez-Clemente & Tardy, editors. 523-534.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Ed. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Costa Rica. 1205 pp.
- Birkeland, P.W. (1984). *Soils and geomorphology*. Oxford University Press. Oxford. 372 pp.
- Bramao, O.L.; Cady, J.G.; Hendricks, S.B. & Swerdlow, M. (1952). Criteria for the characterisation of kaolinite, halloysite and relates minerals in clays and soils. *Soil. Sci.* 73:273-287.

- Brindley, G.W. & McKinstry (1961). The kaolinite-mullite reaction series: IV the coordination of aluminium. *J. Am. Ceram. Soc.* 44(10):506-507.
- Brindley, G.W. (1980). Order-disorder in clay mineral structures. In "Crystal structure of clay mineral and their X-ray identification. G.W. Brindley & G. Brown, editors. Mineralogical Society, London. 125-196.
- Brindley, G.W. & Robinson, K. (1946). The structure of kaolinite. *Mineral. Mag.* 27:242-253.
- Cloos, C; Leonard, A.J.; Moureau, J.P.; Herbillon, A & Fripiat, J (1969) Structural organization in amorphous silico-aluminas. *Clays Clay Miner.* 17:279-287.
- Criado, J.M.; Ortega, A.; Real, C. & Torres de Torres, E. (1984). Re-examination of the thermal dehydroxylation of kaolinite. *Clay Miner.* 19:653-661.
- Day, D.E. (1963). Determining the coordination number of aluminium ions by X-ray emission spectroscopy. *Nature.* 200:649-651.
- Delgado Calvo-Flores, R.; Barahona, E.; Huertas, F. & Linares, J. (1981). Cuantificación de la meteorización química en un cuenca de Sierra Nevada. *Estudios Geol.* 37: 329-335.
- De Kimpe, C.R. (1967) Hydrothermal ageing of synthetic aluminosilicates gels. *Clay Miner.* 7:203-224.

- De Kimpe, C.R. (1969) Crystallization of kaolinite at low temperature from aluminium-silicic gel. *Clays Clay Miner.* 17:37-38.
- De Kimpe, C.R. (1976) Formation of phyllosilicates and zeolites from pure silica-alumina gels. *Clays Clay Miner.* 24:200-207.
- De Kimpe, C.R. & Fripiat, J.J. (1968) Kaolinite crystallization from H-exchanged zeolites *Am. Miner.* 53:216-230.
- De Kimpe, C.R.; Gastuche, M.C. & Brindley, G.W. (1961) Ionic coordination in alumino-silicic gels in relation to clay mineral formation. *Am. Mineral.* 46:1370-1381.
- De Kimpe, C.R. & Gastuche, M.C. (1964) Low temperature synthesis of kaolin minerals. *Am. Mineral.* 49:1-16.
- De Kimpe, C.R. & Kodama, H. (1984) Transformation of aluminosilicate gel into pre-kaolinitic and pre-zeolitic structure: Effects of the solution media. *Clay Miner.* 19:237-242.
- De Kimpe, C.R.; Kodama, H. & Rivard, R. (1981) Hydrothermal formation of a kaolinite-like product from noncrystalline aluminosilicate gels. *Clays Clay Miner.* 29(6):446-450.
- De Vijnck, I.A. (1973) Crystal phases belonging to the aluminum oxide-silicon dioxide-water system formed by hydrothermal treatment of gels obtained by coprecipitation of aluminum hydroxide and silicon (IV) hydroxide. *Silicates Ind.* 38(10):193-210.

- Díaz-Peña, M. & Roig-Mountaner, A. (1972). Química-Física. Ed. Alhambra. Madrid. 620 pp.
- Eberl, D.D. & Hower, J. (1975) Kaolinite synthesis. Role of the silicon-aluminum and alkali-hydrogen ion ratio in hydrothermal systems. *Clays Clay Miner.* 23(4):301-309.
- Fa mer, J.C. (1974). The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London. 525 pp.
- Farmer, V.C.; Fraser, A.R.; Robertson, L. & Sleeman, J.R. (1984) Proto-imogolite allofane in podzol concretions in Australia: Possible relationship to aluminous ferrallitic (lateritic) cementation. *J. Soil. Sci.* 35:333-340.
- Franzini, M.; Leoni, L. & Saitta, M. (1972). A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *X-ray Spectrometry.* 1:151-154.
- Franzini, M.; Leoni, L. & Saitta, M. (1975). Revisione de una metodologia analitica per fluorescenza-X basata sulla correzione completa degli effecti de matrice *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.* 31:365-378.
- Froizat, J.J. & Gastuche, M.C. (1962). Réflexions sur les problèmes de synthèse. Colloque International C.N.R.S. sur "Genèse et synthèse des argiles". Paris. 207-210
- Gilán, E. (1972). Caolines españoles: geología, mineralogía y génesis. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid.

- Gastuche, M.C. & De Kimpe, C.R. (1959). Tentative de synthèse des argiles du groupe du kaolin dans les conditions normales de température et de pression. *Science Bull. Classe Sci.* 45:1087-1104.
- Gastuche, M.C.; Fripiat, J. & De Kimpe, C.R. (1962). La genèse des minéraux argileux de la familia du kaolin I. Aspect colloidal. II. Aspect cristallin. *Coll. Int. del C.N.R.S. "Genèse et synthèse de argiles"*. Paris. 67-82.
- Grim, R.E. (1953). *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Co. Inc. London. 384 pp.
- Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*. Int. Series in the Earth and Planetary Sci. McGraw-Hill Book Co. New York. 596 pp.
- Hancock, J.D. & Sharp, J.H. (1972). Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite and BaCO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 55(2):74-77.
- Heinke, G.W. & Henry, J.G. (1989). Physics and chemistry. In: "Environmental science and engineering". Prentice Hall. Englewood Cliffs, N.J. 728 pp.
- Henin, S. & Robichet, O. (1953). C.R. des réunions d'étude de Groupe Française des Argiles. V, 72-73.
- Hinckley, D.N. (1963). Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.* 11:229-235.

- Hogg, C.S.; Malden, P.J. & Neads, A.W. (1975). Identification of iron containing impurities in natural kaolinites using the Mössbauer effect. *Mineral. Mag.* 40:89-96.
- Keeling, P.S. (1961). The examination of clays by JL/MA. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 60:217-244.
- Keller, W.D. (1976). Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin. I & II. *Clays Clay Miner.* 24:107-113, 114-117.
- Kittrick, J.A. (1970). Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atm. *Clays Clay Miner.* 18:261-267.
- Laidler, K.J. (1987). *Chemical kinetics*. Harper International Edition. New York. 531 pp.
- La Iglesia A. & Serna, J. (1974). Cristalización de caolinita por precipitación homogénea a temperatura ambiente. Parte II: Empleo de resinas catiónicas en fase (H) *Estudios Geol.* XXX 281-287.
- La Iglesia, A. Martín Vivaldi, J.L. (1973) Synthesis of kaolinite. *Proc. Int. Clay Conf. Madrid. 1972.* J.M. Serratos, editor. 173-185.
- La Iglesia, A. Martín Vivaldi, J.L. (1975). Synthesis of kaolinite by homogeneous precipitation at room temperature. I. Use of anionic resins in (OH) form. *Clay Miner.* 10(5):399-405.

- Lasaga, A. (1983). Rates laws of chemical reactions. In "Kinetics of geochemical processes". A. Lasaga & R.J. Kirkpatrick, editors. Reviews in Mineralogy, n°8. Mineralogical Society of America. 1-63.
- Léonard, A.; Suzuki, S. Fripiat, J.J. & De Kimpe, C.D. (1964). Structure and properties of amorphous silico-aluminas. I. Structure from X-ray fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. J. Phys. Chem. 68(9):2608-2617.
- Linares, J. & Huertas, F. (1971). Kaolinite synthesis at room temperature. Science. 171:896-897.
- Lowe, D.J. (1976). Controls of the rates of weathering and clay minerals genesis in airfall tephra: a review and New Zealand case study. In "Rates of chemical weathering of rocks and minerals" S.M. Colman & D.P. Dethier, editors. Academic Press. London. 603 pp.
- Luth, W.C. & Ingamels, C.O. (1965) Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation. Am. Miner. 50:255-258.
- Mackenzie, R.C. (1970). Differential thermal analysis. R.C. Mackenzie, ed. Academic Press. London.
- McHardy, W.J. & Poirnie, A.C. (1987). Scanning electron microscopy. In "A handbook of determinative methods in clay mineralogy". M.J. Wilson, editor. Blackie. London. 174-207.

- Moenke, H.H. (1974). Vibrational spectra and the crystal-chemical classification of minerals. In "The infrared spectra of minerals". V.C. Farmer, editor. Mineralogical Society. London. 111-117.
- Moore, P.B. (1972). Aluminium: Crystal chemistry. Handbook of Geochemistry. Wedepohl, editor. Springer-Verlag. Berlin. 13-A-1 - 13-A-24.
- Newnham, R.E. (1961). A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals. *Mineral. Mag.* 32:683-704.
- Oberlin, A. & Couty, R. (1970). Formation de kaolinite en présence d'eau à 200°C. *C.R. Acad. Sci. Paris.* 271:1841-1843.
- Paterson, A. & Swaffield, R. (1987). Thermal analysis. In: "A handbook of determinative methods on clay mineralogy", Wilson editor. Blackie. London. 99-132.
- Petit, S. & Decarreau, A. (1990) Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Miner.* 25:181-196.
- Plançon, A.; Giese, R.F. & Snyder, R. (1988) The Hinckley index for kaolinite. *Clay Miner.* 23:249-260.
- Plançon, A.; Giese, R.F.; Snyder, R.; Drits, V.A. & Bukin, A.S. (1989). Stacking faults in the kaolin-group minerals: defect structures of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 37(3):203-210.

- Poncelet, G.M. & Brindley, G.W. (1967). Experimental formation of kaolinite from montmorillonites at low temperatures. *Am. Miner.* 52:1161-1173.
- Range, K.J.; Range, A. & Weiss, A. (1969). Fire-clay type kaolinite or fire-clay minerals? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Int. Clay Conf. Tokio.* 3-13.
- Rayner, J.H. (1962). Cinétique de formation de la kaolinite à partir d'un gel de silice. Colloque International C.N.R.S. sur "Genèse et synthèse des argiles". Paris. 1233-127.
- Redfren, S.A.T. (1987). The kinetics of dehydroxilation of kaolinite. *Clay Miner.* 22:447-456.
- Rodrique, L.; Poncelet, G. & Herbillon, A. (1973). Importance of the silica subtraction process during the hydrothermal kaolinitization of morphous silico-aluminas *Proc. Int. Clay Conf. Madrid 1972.* J.M. Serratos, editor. 187-198.
- Roy, D.M. & Roy, R. (1955). Synthesis and stability of minerals in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Am. Miner.* 40:147-178.
- Rozenson, I.; Banminger, E.R. & Heller-Kallai, L. (1979). Mössbauer spectra of iron in 1:1 phyllosilicates. *Am. Miner.* 64:893-901.
- Rozenson, I.; Spiro, B. & Zak, I. (1982). Transformation of iron-bearing kaolinite to iron-free kaolinite, goethite and hematite. *Clays Clay Miner.* 30:207-214.

- Ruckdeschel, F.R. (1981). Basic scientific subroutines. Vol II. Byte/McGraw-Hill. Peterborough, N.M. 776 pp.
- Russel, J.D. (1987). Infrared methods. In: "A handbook of determinative clay mineralogy" M.J. Wilson, editor. Blackie. London. 133-173.
- Siffert, B. & Wey, R. (1973). Synthesis of kaolins. Proc. Int. Clay Conf. Madrid 1972. J.M. Serratosa, editor. 159-172.
- Smikatz-Kloss, W. (1975). The DTA determination of degree of (dis-) order of kaolinites: method and application to some kaolin deposits of Germany. Proc. Int. Clay Conf. Mexico. 429-438.
- Tchoubar, C.; Plançon, A. & Ben Brahim, J. (1982). Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées. Bull. Minéral. 105:477- 491.
- Van der Marel, H.W. & Beutelspacher, H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clays minerals and their mixtures. Elsevier. Oxford. 396 pp
- Van Olphen, H & Fripiat, J.J. (1979). Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Pergamon Press, Oxford. 346 pp.
- Velde, B. (1985). Clay Minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. Development in Sedimentology n°40. Elsevier. 421 pp.
- Wada, K. (1974). Allophane and imogolite. In: "Minerals in soil environments", J.B. Dixon & S.B. Weed, editors. Soil Sci. Soc. Am. Madison (USA). 603-638.

- Welton, J.E. (1984). SEM petrology atlas. American Association of Petroleum Geologist. R. Steinmetz, editor. Oklahoma (USA). 237 pp.
- Wey, R. & Siffert, B. (1962). Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} . Colloque International C.N.R.S. sur "Genèse et synthèse des argiles". Paris. 11-23.
- White, S.F. & Claassen H.C. (1980). Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. Chem. Geol. 28:91-109.
- White, W.E.; McKinstry, H.A. & Bats, T.F. (1958). Crystal chemical studies by X-ray fluorescence. Proc. 7th Ann. Conf. Industrial Applications of X-Ray Analysis. W.M. Muller, editor. Denver. 239.
- Wilding, L.P.; Smeck, N.E. & Drees, L.R. (1977). Silica in soils; quartz, cristobalite, tridymite and opal. In: "Minerals in soil environments". J.B. Dixon & S.B. Weed, editors. Soil Science Society of America. Madison (USA). 471-552
- Wilson, M.J. (1987). X-ray powder diffraction methods. In "A handbook of determinative methods on clay mineralogy" M.J. Wilson, editor. Blackie, London. 26-97.