

## VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE LA CAOLINITA EN FUNCION DE LA CRISTALINIDAD Y TAMAÑO DE PARTICULA

A. La Iglesia\*

### RESUMEN

Se estudia el efecto de la molienda prolongada sobre la cristalinidad, tamaño de partícula y solubilidad de dos muestras de caolinita. Se ha calculado la energía libre estandar de formación del mineral a partir de medidas de solubilidad, encontrando una relación directa entre  $\Delta G_f^\circ$  y las variaciones de tamaño de partícula y cristalinidad de las muestras. Por extrapolación, se han obtenido los valores de  $-3752,0$  y  $-3776,4$  KJ/mol. para  $\Delta G_f^\circ$  caolinita amorfa y cristalina.

Se propone una ecuación termodinámica que relaciona  $\Delta G_f^\circ$  y el tamaño de partícula de la caolinita; esta ecuación puede aplicarse también a otros minerales de la arcilla.

**Palabras clave:** caolinita, energía libre de Gibbs, cristalinidad, tamaño de partícula, solubilidad.

### ABSTRACT

The effect of grinding on crystallinity, particle size and solubility of two samples of kaolinite was studied. The standard Gibbs free energies of formation of different ground samples were calculated from solubility measurements, and show a direct relationship between Gibbs free energy and particle size-crystallinity variation. Values of  $-3752.2$  and  $-3776.4$  KJ/mol. were determined for  $\Delta G_f^\circ$  (am) and  $\Delta G_f^\circ$  (crys) of kaolinite, respectively. A new thermodynamic equation that relates  $\Delta G_f^\circ$  to particle size is proposed. This equation can probably be extended to clay minerals.

**Key words:** kaolinite, standard free energy, crystallinity, particle size, solubility.

### Introducción

En general, la determinación de energías libres estandar de formación de minerales de la arcilla se ha realizado midiendo la solubilidad del mineral en equilibrio con agua. Polzer y Hem (1965), Resman y Keller (1968), Robie y Waldbaum (1968), Kittrick (1966, 1967 y 1970) y Huang y Keller (1973), emplearon este método para obtener valores  $\Delta G_f^\circ$  caolinita. En estos estudios aunque se tuvo en cuenta la cristalinidad y el tamaño de partícula del mineral, no se obtuvieron relaciones entre estos parámetros y  $\Delta G_f^\circ$  caolinita.

Desde hace tiempo se ha venido construyendo diagramas de estabilidad de minerales de la arcilla donde se separan zonas de alta estabilidad (bajos valores de  $\Delta G_f^\circ$ ) y baja estabilidad (altos valores de  $\Delta G_f^\circ$ ) Fritz y Tardy (1973) y Tardy (1982). Incluso

los métodos empíricos de cálculo de energías libres de formación de arcillas de Tardy y Garrels (1974) y Nriagu (1975), emplean valores  $\Delta G_f^\circ$  correspondientes a minerales muy cristalinos, sin precisar el grado de cristalinidad y el tamaño de partícula a que corresponden. Hegelson y col. (1978) indican que en los minerales de la arcilla las variaciones de tamaño de partícula y cristalinidad pueden venir acompañadas por variaciones de  $\Delta G_f^\circ$  de varias kcal./mol.

La primera ecuación que relaciona el aumento de solubilidad de un sólido con la disminución de su tamaño de partícula se debe a Ostwald, basada en la ecuación de Gibbs-Thomson de las presiones de saturación. Más tarde mejorada por Freundlich (1926) y Enustun y Turkevich (1960). La ecuación de estos últimos autores es la siguiente:

$$\ln \frac{a}{a_0} = (2/3 M \alpha \bar{\gamma}) / (\nu RT x) \quad (1)$$

\* Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

Esta ecuación es válida en el caso de que se mantenga la forma al variar el tamaño de partícula (condición de isostenia). Sin embargo, en el caso de compuestos laminares es poco probable que partículas de tamaños inferiores a 100 Å mantengan la forma laminar tanto si estas partículas se obtienen por molienda o por precipitación.

Para eliminar el problema de condición de isostenia se ha calculado una nueva ecuación que tiene en cuenta este efecto: consideremos un mol de sólido pulverulento de masa molecular  $M$  y densidad  $\rho$ , constituido por partículas isoformes de área media  $a_m$  y volumen medio  $v_m$ . El área de un mol de sólido será:

$$S = \frac{a_m M}{v_m \rho}$$

La variación del tamaño medio de partícula llevará asociada una variación de área (independiente de la forma de las nuevas partículas) definida por:

$$S = \frac{M}{\rho} \left( \frac{a_{m2}}{v_{m2}} - \frac{a_{m1}}{v_{m1}} \right)$$

Considerando la tensión superficial media del sólido  $(\partial G/\partial S)_{T,P} = \bar{\gamma}$ , la variación de la energía libre de Gibbs debido a la variación de tamaño de partícula será:

$$\Delta G_{2,1} = \frac{M\bar{\gamma}}{\rho} \left( \frac{a_{m2}}{v_{m2}} - \frac{a_{m1}}{v_{m1}} \right) \quad (2)$$

las constantes de equilibrio de solubilidad de los dos tipos de partículas estarán relacionadas por:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{M\bar{\gamma}}{\rho RT} \left( \frac{a_{m2}}{v_{m2}} - \frac{a_{m1}}{v_{m1}} \right) \quad (3)$$

Ecuación similar a (1), pero con la ventaja de eliminar la condición de isostenia. Teniendo en cuenta que la superficie específica del sólido, puede definirse como:  $\sigma = \frac{a_m}{v_m}$ , la ecuación (2) puede escribirse:

$$\Delta G_{2,1} = M\bar{\gamma}(\sigma_2 - \sigma_1) \quad (4)$$

y la ecuación (3)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{M\bar{\gamma}}{\rho RT}(\sigma_2 - \sigma_1) \quad (5)$$

En este artículo se estudia la influencia de la molienda prolongada en el tamaño de la partícula y cristalinidad de algunas muestras de caolinita. También se estudia la influencia de estos últimos factores (tamaño de partícula y cristalinidad) en la energía de Gibbs de la caolinita, tratando de obtener resultados aplicables al medio natural.

## Material y métodos experimentales

Se han estudiado dos muestras de caolinita de tamaño de partículas menor de 2  $\mu\text{m}$ , obtenida por sedimentación en agua desionizada. La muestra PS, procede del yacimiento Perpetuo

Socorro, y la muestra V, procede del yacimiento de Valdecabras, ambos de la provincia de Cáceres.

El estudio por difracción de Rayos-X se ha llevado a cabo empleando un difractómetro Philips. Se ha utilizado una velocidad de exploración de 1° por minuto, empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  filtrada con Ni.

Las medidas de superficies específicas se realizaron con un sortómetro Perkin-Elmer-Shell modelo 212 B, usando nitrógeno como adsorbato y helio como gas portador.

La molienda de las muestras se ha llevado a cabo en un vibrador Glen Greston como vial y bola de carburo de wolframio, empleando cantidades de muestra de 0,5 g., que posteriormente se homogeneizaron. El estudio de microscopía electrónica se ha realizado en un microscopio electrónico Philips modelo EM 300.

El pH de las disoluciones se determinó usando un pHmetro Philips, con una precisión de  $\pm 0,01$ . Para la determinación de la sílice en solución se empleó el complejo azul silicomolibdico y, para determinar el aluminio, el aluminón, ambos métodos con una precisión mayor del 5%.

## Resultados experimentales

### Caracterización de las muestras

Por difracción de rayos-X se ha comprobado que la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  de la muestra Perpetuo Socorro, está exenta de impurezas. Su cristalinidad en la escala Hinckley (1963), es alta, 1,28. El tamaño de partícula medido por el método de Sherrer en reflexión 001 es superior a 1.500 Å. Según la clasificación de Murray y Lions (1956), el mineral corresponde a una caolinita T, perfectamente ordenada. La microscopía electrónica pone de manifiesto una excelente morfología con un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 1  $\mu\text{m}$  (fig. 1). Su superficie específica es de 7,4  $\text{m}^2/\text{g}$ . En la tabla I, se presenta su composición química.

La fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  de las muestras Valdecabras, está exenta de impurezas y su cristalinidad en la escala de Hinckley es 1.06. El tamaño de

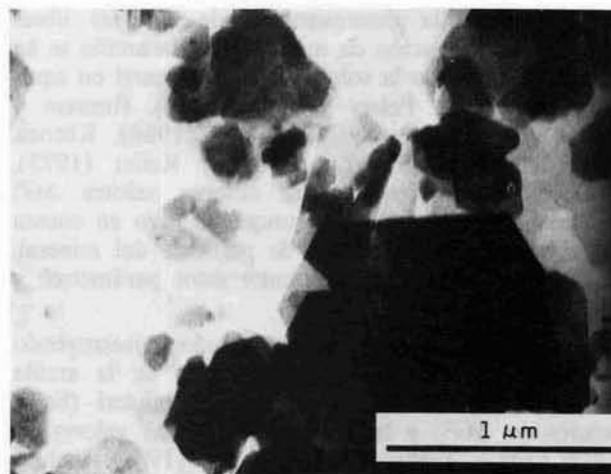


Fig. 1.—Cristales hexagonales de caolinita, muestra Perpetuo Socorro.

Tabla 1.—Composición química de las caolinitas estudiadas

|  | Perpetuo Socorro | Valdecabras |
|--|------------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub> .....                     | 46,02            | 45,61       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....       | 37,52            | 38,39       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO ..... | 0,80             | 0,92        |
| MgO .....                                  | 0,42             | 0,61        |
| TiO <sub>2</sub> .....                     | 0,0              | 0,0         |
| CaO .....                                  | tr               | tr          |
| Na <sub>2</sub> O .....                    | 0,23             | 0,33        |
| K <sub>2</sub> O .....                     | 0,19             | 0,23        |
| Perdida 1000° .....                        | 14,31            | 13,98       |
|  | 99,49            | 100,07      |

partícula medido en la reflexión 001 es superior a 1.500 Å. Siguiendo a Murray Lions, puede clasificarse como caolinita T, ligeramente desordenada. La microscopía electrónica revela una morfología irregular, con solo un 20 a un 30% de partículas con hábito exagonal. Podría clasificarse como un Flint-Clay, de no ser por la relativamente alta presencia de cristales exagonales. Su tamaño de partícula varía entre 0,2 y 1 μm (fig. 2). Su superficie específica es de 8,0 m.<sup>2</sup>/g. En la tabla 1, se presenta su composición química.

*Variación del tamaño de partícula durante la molienda*

Las muestras PS y VC, se molieron durante los siguientes periodos de tiempo: 20 minutos, 1, 2, 3, 4, 5, 8 y 12 horas. En las figuras 3 y 4 se presentan fotografías realizadas en el microscopio electrónico de transmisión de la muestra Perpetuo Socorro molida

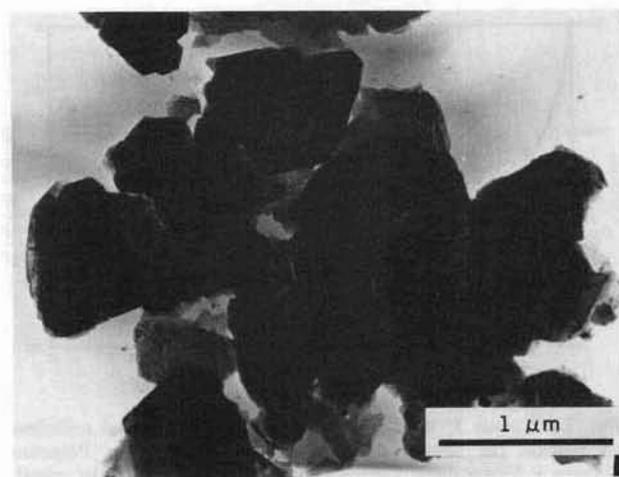


Fig. 2.—Cristales irregulares de caolinita, muestra Valdecabras.

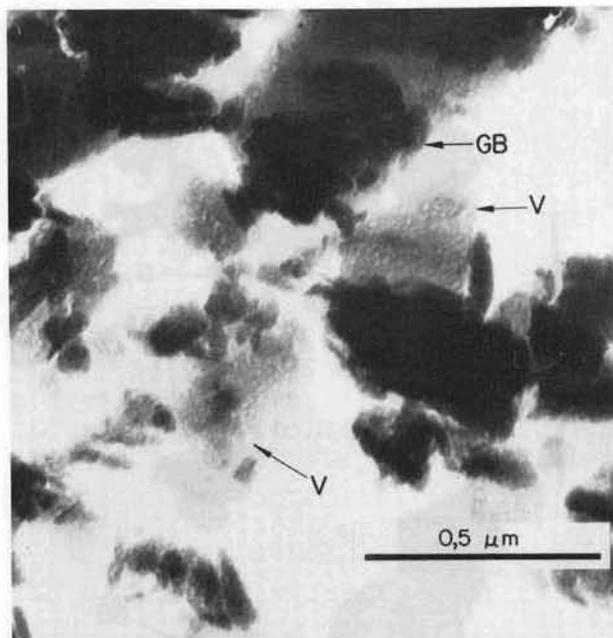


Fig. 3.—Muestra Perpetuo Socorro molida durante 2 horas; pueden apreciarse fronteras de grano (BG), dislocaciones (D) y microcristales de un diámetro de 300Å (M).

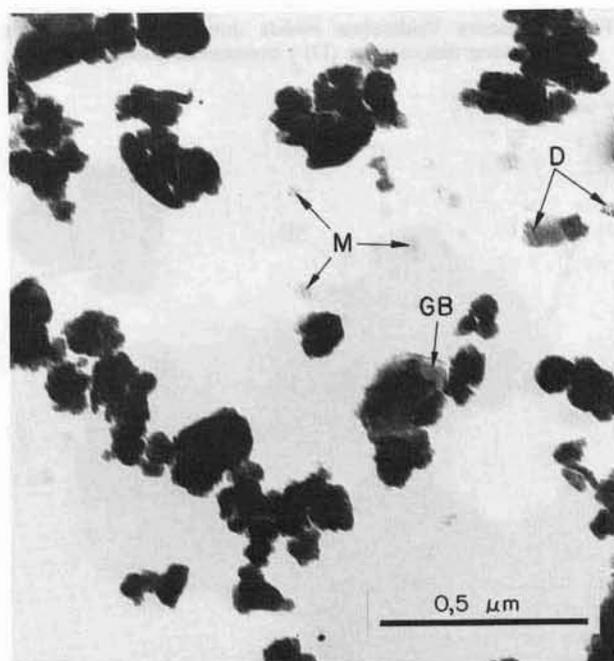


Fig. 4.—Muestra Perpetuo Socorro molida durante 8 horas; pueden apreciarse dislocaciones (D) y fronteras de grano (GB).

durante 2 y 8 horas. En las figuras 5 y 6, fotografías de la muestra de Valdecabras molida durante 3 y 8 horas.

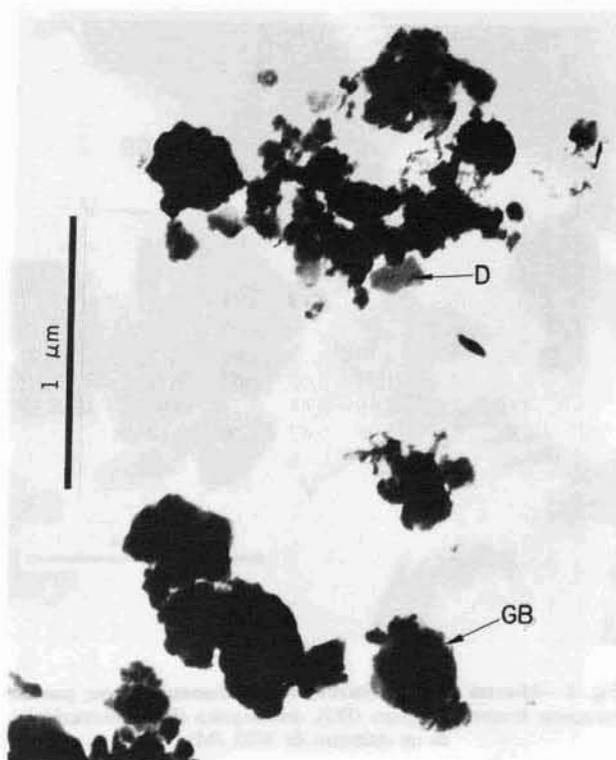


Fig. 5.—Muestra Valdecabras molida durante 3 horas; pueden apreciarse dislocaciones (D) y fronteras de grano (GB).

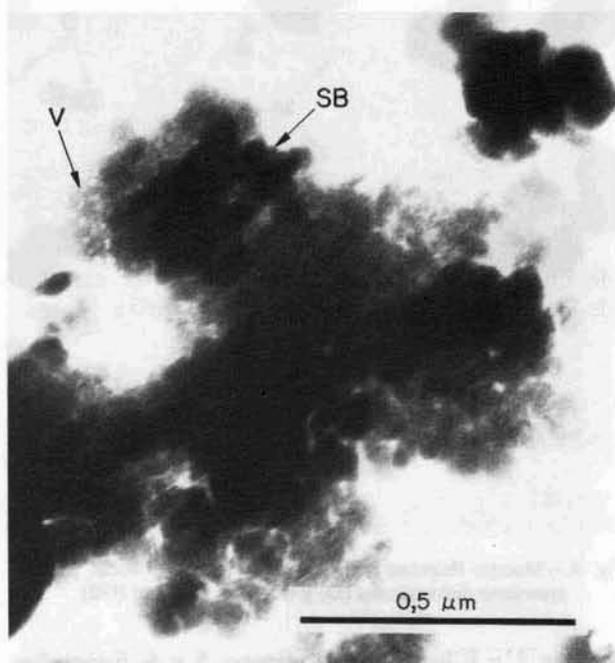


Fig. 6.—Muestra Valdecabras molida durante 8 horas; pueden apreciarse bandas Lüder (SB) y vacíos redondeados (V).

El tamaño de cristal también se ha controlado por difracción de rayos-X, empleando la ecuación de Scherrer (en Klug y Alexander, 1954). En la ecuación:

$$D_{001} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

acuerdo con Klug y Alexander, vale 0,89 para una reflexión 001,  $\lambda$  vale 1,54 Å (radiación (CuK $\alpha$ ),  $\beta$  es la anchura corregida, con relación a cuarzo bien cristalizado, en la mitad de la altura del pico de difracción y  $\theta$ , es el ángulo que aparece la reflexión. En la figura 7 se presentan las curvas de variación del espesor medio de los cristales, medido en la reflexión 001, en función del tiempo de molienda.

#### Variación del grado de cristalinidad de las muestras durante la molienda

Se ha estudiado la variación del grado de cristalinidad de las muestras por difracción de rayos-X. Comprobando que tanto las alturas como las áreas de los efectos de difracción disminuyen de forma asintótica con el progreso de la molienda.

Una medida cuantitativa de la pérdida de cristalinidad de las muestras se puede obtener por difracción de rayos-X, empleando cloruro potásico como estándar interno, calculando el cociente  $I_{001}(\text{caol})/I_{100}\text{KCl}$  para cada muestra, tomando como material cristalino 100% a la muestra Perpetuo Socorro sin moler y refiriendo los demás cocientes a este último. En la figura 7 se presentan las curvas del porcentaje de material cristalino en función del tiempo de molienda.

También se ha estudiado la pérdida de cristalinidad de las muestras usando el índice Hinckley (1963). La determinación de este índice se basa en la medida de las alturas de las reflexiones  $1\bar{1}0$  y  $1\bar{1}\bar{1}$ . Por la propia técnica, el método no es capaz de distinguir entre una

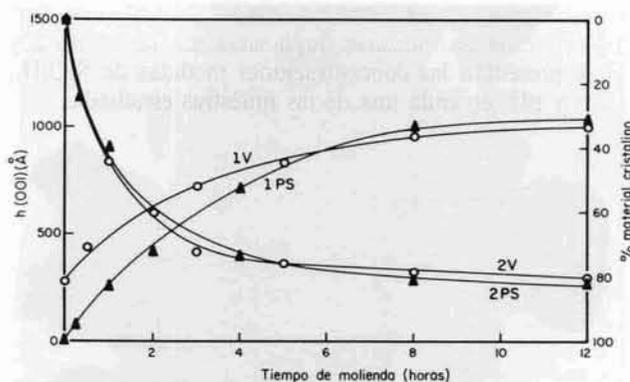


Fig. 7.—Curvas 1: Variación del porcentaje de material cristalino en función del tiempo de molienda de las muestras Perpetuo Socorro y Valdecabras. Curvas 2: Variación del espesor del cristal, según 001, en función del tiempo de molienda en las muestras Perpetuo Socorro y Valdecabras.

población homogénea de partículas de idéntica cristalinidad y otra población heterogénea formada por partículas de distintas cristalinidades. En nuestro caso, a partir de las 3 horas de molienda las reflexiones 110 y 111 desaparecen y, por tanto, para mayores grados de molienda, el índice pierde su valor informativo. Al mismo resultado llegan De Luca y Slaughter (1985) en su estudio sobre la variación de la cristalinidad de la caolinita durante la molienda, observando que las reflexiones 110 y 021, 111 y 200, desaparecen con la misma.

La microscopía electrónica pone de manifiesto en las muestras molidas durante 2 o más horas la existencia de defectos cristalinos, tales como fronteras de grano, defectos de exfoliación, dislocaciones y maclas, figuras 3, 4 y 5. También se han encontrado otros defectos que revelan un gran desorden estructural, así en la figura 6, se presenta un cristal de tamaño próximo a 1  $\mu\text{m}$  parcialmente fragmentado en microcristales de tamaño inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ . Pueden observarse en la parte superior izquierda del cristal la aparición de bandas de Lüder, bandas de deslizamiento que aparecen en cristales que han sido sometidos a grandes esfuerzos mecánicos. Se aprecian también algunos cristales que presentan vacíos de forma redondeada, de un tamaño de 400-500 Å.

#### Medida de la solubilidad de la caolinita en agua

Porciones de las muestras PS y V, molidas y sin moler, se introdujeron en frascos de polietileno conteniendo 250 ml. de agua destilada y exenta de sílice. El pH de todas las disoluciones se ajustó, mediante ácido clorhídrico a un valor próximo a 4,0. Los frascos, herméticamente cerrados, se mantuvieron termostatados a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , durante 90 días, tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio caolinita-disolución. Las medidas de la concentración de sílice y aluminio en el equilibrio se han realizado por colorimetría en muestras duplicadas. En las tablas 2 y 3 se presentan las concentraciones medidas de  $\text{SiO}_4\text{H}_4$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y pH, en cada una de las muestras estudiadas.

#### Análisis de los resultados experimentales

##### Cálculo de la $\Delta G^\circ$ (caolinita) a partir de medidas de solubilidad

La disolución congruente de la caolinita en agua, en medio ácido, puede representarse según la ecuación:  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{C}) + 6 \text{H}(\text{aq}) = 2\text{SiO}_4\text{H}_4(\text{aq}) + \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La constante de equilibrio de esta ecuación es:

$$K = \frac{(\text{SiO}_4\text{H}_4)(\text{Al}^{3+})^2}{(\text{H}^+)^6}$$

Tabla 2.—Datos de solubilidad y energía libre de Gibbs de la caolinita Perpetuo Socorro en función del tiempo de molienda

| Molienda (horas) | pH   | —log (H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ) | I (mx10 <sup>3</sup> ) | $\gamma \text{Al}^{3+}$ | —log (Al <sup>3+</sup> ) | —log K | $\Delta G^\circ$ (KJ/mol.) |
|------------------|------|---|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------|----------------------------|
| 0                | 3,65 | 3,65                                    | 1,11                   | 0,73                    | 3,92                     | 8,32   | —3775,40                   |
| 0                | 3,81 | 3,58                                    | 1,38                   | 0,70                    | 3,82                     | 8,06   | —3776,90                   |
| 0,3              | 3,95 | 3,76                                    | 1,00                   | 0,74                    | 3,96                     | 8,26   | —3775,74                   |
| 0,3              | 3,97 | 3,86                                    | 0,83                   | 0,76                    | 4,02                     | 8,06   | —3776,90                   |
| 1                | 3,89 | 3,70                                    | 1,18                   | 0,72                    | 3,87                     | 8,20   | —3776,10                   |
| 1                | 4,08 | 3,91                                    | 0,73                   | 0,77                    | 4,05                     | 8,56   | —3774,01                   |
| 2                | 3,83 | 3,30                                    | 2,50                   | 0,63                    | 3,60                     | 9,18   | —3770,50                   |
| 2                | 3,98 | 3,41                                    | 1,99                   | 0,66                    | 3,67                     | 9,72   | —3767,40                   |
| 4                | 4,02 | 3,55                                    | 1,68                   | 0,68                    | 3,73                     | 9,56   | —3768,32                   |
| 4                | 4,05 | 3,40                                    | 1,84                   | 0,67                    | 3,70                     | 10,10  | —3765,22                   |
| 8                | 4,08 | 3,43                                    | 1,96                   | 0,66                    | 3,70                     | 10,22  | —3764,55                   |
| 8                | 4,21 | 3,50                                    | 1,40                   | 0,70                    | 3,80                     | 10,66  | —3762,04                   |
| 12               | 4,91 | 3,51                                    | 1,76                   | 0,68                    | 3,72                     | 10,68  | —3761,92                   |
| 12               | 4,38 | 3,67                                    | 1,28                   | 0,71                    | 3,83                     | 11,28  | —3758,50                   |

Tabla 3.—Datos de solubilidad y energía libre de Gibbs de la caolinita Valdecabras en función del tiempo de molienda

| Molienda (horas) | pH   | —log (H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ) | I (mx10 <sup>3</sup> ) | $\gamma \text{Al}^{3+}$ | —log (Al <sup>3+</sup> ) | —log K | $\Delta G^\circ$ (KJ/mol.) |
|------------------|------|---|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------|----------------------------|
| 0                | 3,91 | 3,55                                    | 1,74                   | 0,68                    | 3,72                     | 8,92   | —3771,97                   |
| 0                | 4,04 | 3,62                                    | 1,27                   | 0,71                    | 3,84                     | 9,32   | —3669,69                   |
| 1                | 3,92 | 3,44                                    | 1,68                   | 0,68                    | 3,75                     | 9,14   | —3770,72                   |
| 1                | 4,27 | 3,98                                    | 0,63                   | 0,78                    | 4,10                     | 9,46   | —3768,89                   |
| 3                | 3,97 | 3,17                                    | 2,77                   | 0,62                    | 3,55                     | 10,38  | —3763,64                   |
| 3                | 4,29 | 3,59                                    | 1,04                   | 0,73                    | 3,91                     | 10,74  | —3761,58                   |
| 5                | 4,42 | 3,90                                    | 0,58                   | 0,79                    | 4,13                     | 10,58  | —3762,50                   |
| 5                | 4,02 | 3,31                                    | 2,48                   | 0,63                    | 3,59                     | 10,32  | —3763,98                   |
| 8                | 4,37 | 3,70                                    | 0,96                   | 0,74                    | 3,94                     | 10,94  | —3760,44                   |
| 8                | 4,19 | 3,37                                    | 2,12                   | 0,65                    | 3,65                     | 10,10  | —3749,53                   |
| 12               | 4,34 | 3,59                                    | 1,23                   | 0,71                    | 3,84                     | 11,18  | —3759,07                   |
| 12               | 4,45 | 3,69                                    | 1,04                   | 0,73                    | 3,91                     | 11,50  | —3757,25                   |

Es posible calcular la actividad de un ión a partir de una concentración dada empleando la expresión de Debye-huckel (en Garrels y Christ, 1965):

$$\text{Log } \gamma_i = A z_i^2 I^{1/2} / (1 + a_i^0 B I^{1/2}) \quad (6)$$

Por tanto, midiendo las concentraciones de aluminio, sílice y pH de una disolución en equilibrio con caolinita, se puede calcular la constante de equilibrio de la reacción y la energía libre de formación del mineral. Esta forma de proceder ha sido empleada con éxito por Hostetler y Christ (1968), Christ y col. (1973) y Hem y col. (1973) en sus medidas de energía libre estandar de formación de crisotilo, sepiolita y caolinita, respectivamente.

En el caso de la sílice, la concentración medida coincide con la actividad por ser una molécula no cargada. En el caso del ión aluminio, se ha usado la ecuación (6) para calcular los coeficientes de actividad.

El valor de la actividad iónica se ha calculado considerando como únicos iones importantes en la disolución el  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  y, por tanto,  $I=6\text{mAl}^{3+}+0,5\text{mH}^+$ . En las tablas 2 y 3 aparecen tabulados los valores de la fuerza iónica del aluminio ( $\gamma\text{Al}^{3+}$ ) y el logaritmo de la actividad del aluminio en disolución ( $\log(\text{Al}^{3+})$ ), calculados a partir de los valores medidos para  $\text{Al}^{3+}$  y pH. Asimismo, se presentan en estas tablas los valores calculados para  $\log K$ . A partir de estos últimos, se han calculado los de  $\Delta G^\circ$  de cada disolución. Usando los valores de Robie y col. (1978) para  $\Delta G_f^\circ(\text{Al}^{3+})$  y  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$ , se han calculado los valores  $\Delta G_f^\circ$  (caolinita) que aparecen en las últimas columnas de las tablas 2 y 3.

**Relaciones entre  $\Delta G_f^\circ$  (caolinita, porcentaje de materia cristalina C, y espesor medio de los cristales de caolinita)**

En la figura 8, se presentan los valores medios calculado de  $\Delta G_f^\circ$  (caolinita), en función del porcentaje de materia cristalina de las muestra PS y V. Los puntos se distribuyen según líneas rectas, indicando una dependencia lineal entre las dos magnitudes. En la figura 9, se relacionan los valores  $\Delta G_f^\circ$  (caol.) de las muestras PS y V, en función del espesor del cristal.

Se ha efectuado la correlación lineal entre los valores de  $\Delta G_f^\circ$  caolinita y el tanto por ciento de materia cristalina, C, así como la correlación entre  $\Delta G_f^\circ$  (caol.) y el logaritmo del espesor del cristal según la reflexión 001,  $\ln h$ , obteniendo las siguientes ecuaciones:

**Caolinita Perpetuo Socorro**

$$\Delta G_f^\circ = -3775,0 - 0,216C; \quad r = 0,974 \quad (7)$$

$$\Delta G_f^\circ = -3708,13 - 9,581 \ln h; \quad r = 0,973 \quad (8)$$

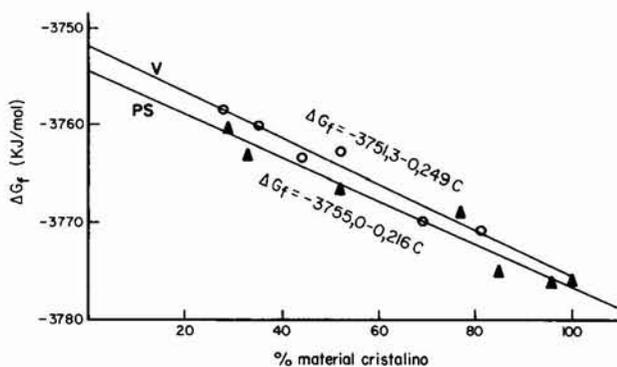


Fig. 8.—Variación de la energía libre de Gibbs de las muestras de caolinita en función del porcentaje de materia cristalina.

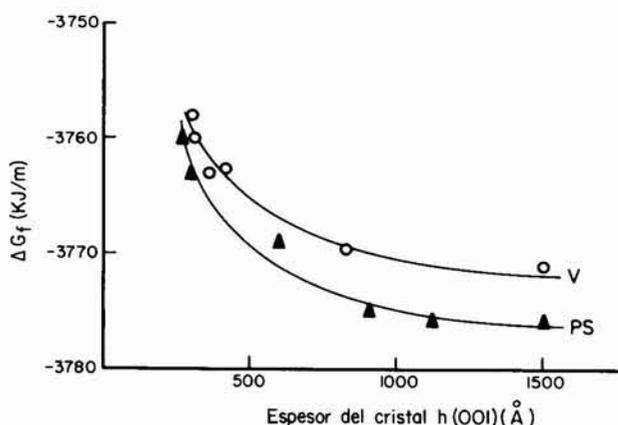


Fig. 9.—Variación de la energía libre de Gibbs en función del espesor del cristal de las muestras de caolinita de Perpetuo Socorro y Valdecabras.

**Caolinita Valdecabras**

$$\Delta G_f^\circ = -3751 - 0,249C; \quad r = 0,978 \quad (9)$$

$$\Delta G_f^\circ = -3716,99 - 7,567 \ln h; \quad r = 0,948 \quad (10)$$

Los valores de  $\Delta G_f^\circ$ , vienen dados en KJ/mol, los de C, en tanto por ciento y los de h, en Å.

A partir de las ecuaciones (7) y (9) se pueden calcular los valores  $\Delta G_f^\circ$  (caolinita) correspondientes a un material completamente amorfo:  $-3755,0 \pm 1,4$  y  $3751,3 \pm 1,1$  KJ/mol para las muestras PS y V, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con el valor obtenido por Hem *et al.*, (1973) para  $\Delta G_f^\circ$  de un precipitado (amorfo a la difracción de rayos-X) de composición química similar a la colinita de  $-897 \pm 1$  kcal./mol. Del mismo modo, los valores de  $\Delta G_f^\circ$  para las muestras PS y V, con C=100 serán:  $-3776,6 \pm 1,4$  y  $-3,776,2 \pm 1,1$  KJ/mol. Valores que están de acuerdo con los de Polzer y Hem (1965), Kittrich 91966) y Zen 91972) de  $-902,868$ ,  $-903,3$  y  $-902,87$  kcal./mol. para  $\Delta G_f^\circ$  (caolinita) cristalina.

Para estimar el tamaño crítico de la partícula por debajo del cual el sólido se comporta como amorfo frente a la difracción de rayos X, se han introducido los valores  $\Delta G_f^\circ$  (caolinita) correspondientes a un material completamente amorfo en las ecuaciones (8) y (10), obteniéndose para el espesor del cristal en dirección 001 los valores de 133 y 93Å, respectivamente. Suponiendo esféricas a estas partículas tendrían un volumen constituido por unas 2.300 celdillas de caolinita.

**Relaciones entre  $\Delta G_f^\circ$  (caolinita), tamaño de partícula y grado de cristalinidad**

Se puede calcular el tamaño de partícula del preci-

pitado obtenido por Hem *et al.* (1973 usando la ecuación (2), conociendo el valor de la tensión superficial de la caolinita. Según puede estimarse, empleando la relación empírica de Söhnel (1982), este valor debe ser próximo a 0,12 J/m.<sup>2</sup> Bronislaw y Bialopiotrowics (1988), miden la energía libre de superficie de caolinita recubierta de una película de agua,  $\gamma_{sf}(\omega)$ , (magnitud semejante a la tensión superficial) obteniendo valores comprendidos entre 0,098 y 0,106 J/m.<sup>2</sup>. En nuestros cálculos, tomaremos para  $\gamma$  el valor intermedio 0,1 J/m.<sup>2</sup>. Suponiendo que las partículas iniciales de caolinita son láminas exagonales regulares de 1.500 Å de espesor medio y 0,75  $\mu$ m de diagonal media (valores compatibles con una superficie específica de 7,5 m.<sup>2</sup>/g.) y considerando un valor para  $\Delta G_{2,1}$  de 26,37 KJ/mol. (obtenido de  $\Delta G^{\circ}$  caolinita -903,3 kcal./mol., Kittrick y  $\Delta G^{\circ}$  amorfo -897,0 kcal./mol., Hem *et al.*) calculamos para las partículas esféricas un diámetro de 22,6 Å, que supone volumen constituido por unas 20 celdillas de caolinita.

Este último valor es más pequeño que los tamaños críticos calculados en el apartado anterior usando las ecuaciones (8) y (10). Para justificar que las partículas de caolinita, amorfas frente a la difracción de rayos-X, tengan la misma solubilidad que otras partículas de idéntica composición química, obtenidas por precipitación, aunque con un volumen 100 veces menor, es necesario suponer que además del tamaño de partícula, en la magnitud energía libre de Gibbs influyen otros factores, especialmente la cristalinidad. La molienda prolongada, además de disminución del tamaño de partícula, genera defectos estructurales que producen un aumento de energía interna del cristal. El extremo límite sería la creación de un «sólido amorfo», por acumulación de defectos, con una solubilidad mucho mayor que la del equivalente sin imperfecciones.

A partir de las ecuaciones (7) y (9) se puede calcular la diferencia de energía libre entre muestras molidas y sin moler ( $\Delta G_T$ ), según:  $\Delta G_T = B (C_2 - C_1)$ . Aplicando la ecuación (2), se puede calcular la variación de energía libre debida exclusivamente a la disminución del tamaño de partícula ( $\Delta G_S$ ). La diferencia entre  $\Delta G_T$  y  $\Delta G_S$  se debe a la variación de energía libre producida por la variación de cristalinidad ( $\Delta G_C$ ). En la tabla 4 se presentan los valores calculados de  $\Delta G_T$ ,  $\Delta G_S$  y  $\Delta G_C$  para los distintos grados de molienda de las muestras PS y V (\*). De la mencionada tabla se deduce la contribución de  $\Delta G_S$  en el valor de  $\Delta G_T$  es mucho menor que la de  $\Delta G_C$ . Por tanto, el parámetro que más influye en la variación de energía libre es la variación de cristalinidad de la caolinita.

(\*) Para el cálculo de  $\Delta G_S$ , empleando la ecuación (2) se ha supuesto un progresivo redondeamiento de las partículas conforme avanza la molienda.

Tabla 4.—Porcentaje de material cristalino C(%), espesor medio de los cristales h (Å), índice de Hinckley, H, y variaciones de energía libre debido a molienda  $\Delta G_T$ , a disminución de tamaño de partícula  $\Delta G_S$  y a disminución de cristalinidad  $\Delta G_C$  en las muestras Perpetuo Socorro y Valdecabras

| Molienda (horas)        | C % | h-RX Å | H    | $\Delta G_T$ (KJ/mol) | $\Delta G_S$ (KJ/mol) | $\Delta G_C$ (KJ/mol) |
|-------------------------|-----|--------|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>Perpetuo Socorro</b> |     |        |      |                       |                       |                       |
| 0                       | 100 | 1500   | 1,28 | 0                     | 0                     | 0                     |
| 0,3                     | 96  | 1120   | 0,76 | 0,86                  | 0,09                  | 0,77                  |
| 1                       | 85  | 900    | 0,45 | 3,24                  | 0,25                  | 2,99                  |
| 2                       | 77  | 600    | 0,31 | 10,37                 | 1,05                  | 9,32                  |
| 4                       | 52  | 400    | 0    | 10,37                 | 1,05                  | 9,32                  |
| 8                       | 33  | 300    | 0    | 14,47                 | 1,49                  | 12,98                 |
| 12                      | 29  | 280    | 0    | 15,34                 | 2,03                  | 13,32                 |
| (*)                     | 0   | 133    | 0    | 21,60                 | 6,47                  | 15,20                 |
| <b>Valdecabras</b>      |     |        |      |                       |                       |                       |
| 0                       | 81  | 1500   | 1,06 | 0                     | 0                     | 0                     |
| 1                       | 69  | 820    | 0,44 | 2,99                  | 0,30                  | 2,69                  |
| 3                       | 52  | 410    | 0,12 | 7,22                  | 0,87                  | 6,35                  |
| 5                       | 44  | 360    | 0    | 9,21                  | 1,19                  | 8,02                  |
| 8                       | 35  | 310    | 0    | 11,45                 | 1,43                  | 11,02                 |
| 12                      | 28  | 300    | 0    | 13,20                 | 1,87                  | 11,33                 |
| (*)                     | 0   | 104    | 0    | 20,17                 | 8,37                  | 11,80                 |

(\*) Obtenido por extrapolación.

En la figura 10, se representan los valores  $\Delta G_T$  de las muestras PS y V frente al índice Hinckley. Se ha escogido esta relación debido a la sencillez de medida del índice Hinckley. De esta forma, los resultados obtenidos son más fácilmente plicables a otras caolinitas naturales que si se relacionan  $\Delta G_T$  con el tanto por ciento de materia cristalina. La gráfica obtenida indica

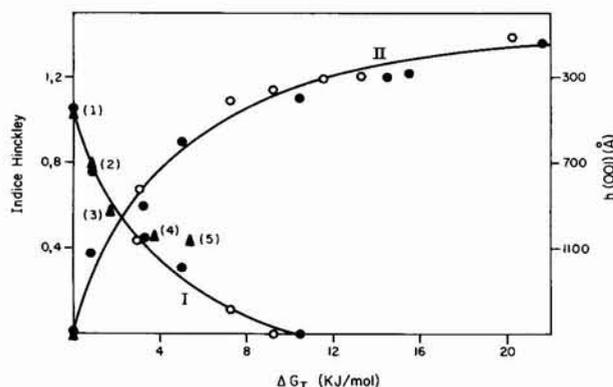


Fig. 10.—Curva I: Índice de Hinckley en función de la variación de la energía libre  $\Delta G_T$  de las caolinitas Perpetuo Socorro y Valdecabras. Puntos 1, 2, 3, 4 y 5 corresponden a las caolinitas Kittrick: England, Georgia I, Georgia 2, N. Carolina y S. Carolina. Curva II: Variación del espesor del cristal en función de la variación de la energía libre  $\Delta G_T$  de las caolinitas PS y V.

que el aumento de la energía libre de Gibbs (incremento de la densidad de defectos) corresponde con una disminución del índice Hinckley. Una relación similar se ha encontrado en las caolinitas empleadas por Kittrick (1966) para determinar  $\Delta G_T^\circ$  (caolinita). En los difractogramas publicados por este autor se han medido los índices de Hinckley, los resultados se presentan en la tabla 4. Los valores  $\Delta G_T$  que aparecen en esta tabla se han calculado tomando el mineral más cristalino como patrón según:  $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ$  (caolinita) —  $\Delta G_T^\circ$  (caolinita England). En la figura 10 se presentan los valores correspondientes a las 5 caolinitas de Kittrick.

Cases *et al.*, (1986) en muestras naturales de caolinita de distinta procedencia constatan la existencia de una relación directa entre la disminución del tamaño de partícula y el aumento de la densidad de defectos (índice Hinckley) y test de hidrazina. Reciente, la Iglesia y Ordóñez (1989) han comprobado también una relación lineal entre el espesor del cristal y el índice Hinckley en 50 muestras de caolinita de distinta procedencia, llegando a establecer la siguiente ecuación:  $h(001) = 226,6 + 937,0 H$  ( $r = 0,76$ ). En las muestras PS y V molidas se ha comprobado que existe una relación lineal entre el índice Hinckley y el espesor medio de los cristales como pone de manifiesto la figura 11. En esta misma figura se superponen los datos de Cases y col. de diámetro medio de partícula en función del índice de Hinckley y los datos de la Iglesia y Ordóñez.

A partir de los valores de  $\Delta G_T$ , índice Hinckley y

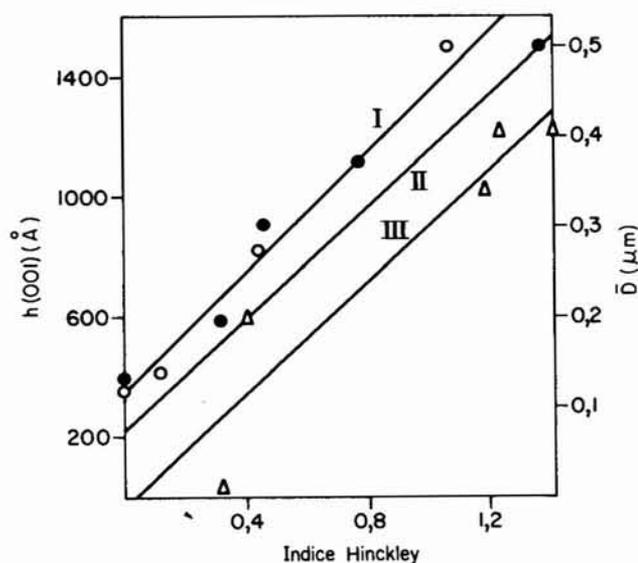


Fig. 11.—Línea I: Variación del espesor del cristal en función del índice Hinckley de las muestras Perpetuo Socorro y Valdecabras. Línea II: Variación del espesor del cristal en función del índice Hinckley de las muestras de La Iglesia y Ordóñez. Línea III: Variación del diámetro medio en función del índice Hinckley muestras de Cases y col.

espesor medio de cristal ( $h$ ) para las muestras PS y V de la tabla IV, se han obtenido las ecuaciones siguientes:

$$\Delta G_T = 0,474 - 3,187 \ln H; r = 0,993 \quad (11)$$

$$\Delta G_T = 60,571 - 8,441 \ln h; r = 0,963 \quad (12)$$

La primera de ellas predice con bastante aproximación las variaciones de  $\Delta G_T$  de las caolinitas de Kittrick en función del índice Hinckley medido por nosotros. Estos resultados se presentan en la tabla 5.

Tabla 5.—Energía libre estándar ( $\Delta G_T^\circ$ ); índice Hinckley ( $H$ ) y variación de energía libre ( $\Delta G_T^\circ$ ) calculadas para las caolinitas de Kittrick (1966)

|                   | H    | $\Delta G_T^\circ$ exp. (kcal./mol) | $\Delta G_T^\circ$ exp. (kcal./mol) (1) | $\Delta G_T^\circ$ exp. (kcal./mol) (2) |
|-------------------|------|-------------------------------------|---|---|
| England .....     | 1,05 | -903,8                              | —                                       | -902,6                                  |
| Georgia 1 .....   | 0,79 | -903,6                              | -903,5                                  | -902,3                                  |
| Georgia 2 .....   | 0,57 | -903,4                              | -903,3                                  | -902,0                                  |
| N. Carolina ..... | 0,46 | -902,9                              | -903,1                                  | -901,9                                  |
| S. Carolina ..... | 0,45 | -902,5                              | -903,0                                  | -901,8                                  |

(1) Valores calculados usando la ecuación (11) y

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ(\text{caol.}) - \Delta G_T^\circ(\text{caol. England}).$$

(2) Valores calculados usando la ecuación (13).

Las ecuaciones (11) y (12) tienen poca aplicación práctica debido a que su uso requiere el conocimiento de  $\Delta G_T^\circ$  (caolinita referencia) al ser  $\Delta G_T$  un valor relativo. Para soslayar esta dificultad se han calculado las ecuaciones que relacionan los valores de energía libre de las distintas muestras PS y V con sus respectivos índices Hinckley y espesor de cristal según 001, obteniendo las siguientes ecuaciones empíricas:

$$\Delta G_T^\circ = -3774,678 - 4,3476 \ln H; r = 0,824 \quad (13)$$

$$\Delta G_T^\circ = -3709,705 - 9,0676 \ln h; r = 0,923 \quad (14)$$

Usando la ecuación (13) y los datos del índice Hinckley medidos por nosotros en las caolinitas de Kittrick, se han calculado los valores de  $\Delta G_T^\circ$  (caolinita) que aparecen en la tabla 5. Estos últimos valores se aproximan menos a los experimentales que los obtenidos con la ecuación (11). De todas formas, la diferencia entre el valor experimental y el valor calculado no excede en ningún caso del 0,15%.

Este estudio se ha realizado empleando dos muestras de caolinita de composición química muy similar y, por tanto, no se ha tenido en cuenta el efecto de la variación de la composición química en el  $\Delta G_T^\circ$ . Sería otro factor a considerar cuando se apliquen las ecuaciones anteriores.

## Conclusiones

En dos muestras diferentes de caolinita se ha comprobado la influencia del grado de molienda en el

tamaño de partícula, grado de cristalinidad, solubilidad y energía libre de formación del mineral, calculando ecuaciones matemáticas que relacionan estos parámetros entre sí. Por extrapolación se han obtenido los valores correspondientes al tamaño de partícula y a la energía libre de formación del mineral «amorfo».

Se ha obtenido una ecuación teórica que permite calcular variaciones de energía libre de Gibbs de cualquier mineral de la arcilla al variar el tamaño de partícula. En las muestras de caolinita aquí estudiadas, se ha demostrado que esta ecuación puede justificar alrededor del 10% de la variación total de energía libre. El 90% restante se debe a variaciones del grado de cristalinidad.

Actualmente hay poca posibilidad de cuantificar mediante una ecuación teórica la contribución de la variación del grado de cristalinidad a la energía libre de formación de la colinita. Sólo se pueden formular ecuaciones empíricas que puedan predecir con cierta exactitud estas variaciones. Las ecuaciones (11), (12), (13) y (14), pueden dar una idea aproximada del valor de  $\Delta G^\circ$  en caolinitas cuyo índice Hinckley esté comprendido entre 1,20 y 0,3, o que su espesor medio esté comprendido entre 1.500 y 400 Å.

Difícilmente se puede considerar un proceso natural que consiga, en caolinita, un incremento de la densidad de defectos similar al obtenido en estas experiencias. Sin embargo, el estudio de los difractogramas de las caolinitas de Kittrich confirma que la disminución del índice Hinckley de las muestras lleva aparejado un aumento de  $\Delta G^\circ$  similar al obtenido por nosotros en los primeros estadios de la molienda. Este hecho avala la utilización de las ecuaciones calculadas en la estimación de la energía libre de formación de caolinitas naturales.

## Referencias

- Bronislaw, I. and Bialopiotrowic, T. (1988). Components of surface free energy of some clay minerals. *Clays and Clay minerals*, 36, 243-248.
- Cases, J. M.; Cunin, P.; Grillet, Y.; Poinsignon, C. and Yvon, J. (1986). Methods of analysing morphology of kaolinites: Relations between crystallographic and morphological properties. *Clay Minerals*, 21, 55-68.
- Chibowski, E. and Staszuk, P. (1988). Determination of surface free energy of kaolinite. *Clay and Clay Minerals*, 36, 455-461.
- Christ, C. L.; Hostetler, P. B. and Siebert, R. M. (1973). Studies in the system  $MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$  (III): The activity-product constant of Sepiolite. *Amer. J. Sci.*, 273, 65-83.
- De Luca, S. and Slaughter, M. (1985). Existence of multiple kaolinites phases and their relationship to disorder in kaolin mineral. *Amer. Mineral.*, 70, 149-158.
- Enüstün, B. V. and Turkevich, J. (1960). Solubility of the particle of strontium sulfate. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 4502-4509.
- Fritz, B. et Tardy, Y. (1973). Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application a la génesis des podzols et des bauxites. *Sci. Geol. Bull.* 126, 329-367.
- Garrels, R. M. and Christ, C. L. (1965). *Solution, Minerals, and Equilibria*. Harper and Row, New York, 449 pp.
- Hegelson, H. C.; Delany, J. M. Nesbitt, H. W. and Bird, D. K. (1978). Summary and critique of thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278A, 229 pp.
- Hem, J. D.; Roberson, C. E.; Lind, C. J. and Polzer, W. L. (1973). Chemical interaction of aluminum with aqueous silica at 25°C. *U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper*, 1827-E, 57 pp.
- Hinckley, D. N. (1963). Variability in «crystallinity» values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clay and Clays Min.*, 13, 229-235.
- Hostetler, P. B. and Christ, C. L. (1968). Studies in the system  $MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$  (1): The activity product of chrysotile. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 32, 428-497.
- Huang, W. H. and Keller, W. F. (1973). Gibbs free energies of formation calculated from dissolution data using specific mineral analysis III. *Clay Minerals. Amer. Mineral.*, 58, 1023-1028.
- Kittrick, J. A. (1966). Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements. *Amer. Mineral.*, 51, 1457-1466.
- Kittrick, J. A. (1967). Gibbsite-kaolinite equilibria. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, 314-316.
- Kittrick, J. A. (1970). Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atm. *Clay and Clays Minerals.*, 18, 216-267.
- Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1954). *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, New York.
- La Iglesia, A. y Ordóñez, S. (1989). Cristalinidad de las caolinitas en yacimientos de bauxitas carsticas del N.E. de España. *Bol. Soc. Española de Mineralogía* (en prensa).
- Murray, A. S. and Lyons, S. C. (1956). Degree of crystal perfection of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. Pub. 456 Nat. Acad. Sci. Washington 31-40.
- Nriagu, J. O. (1975). Thermochemical approximations for clay minerals. *Amer. Mineral.*, 60, 834-839.
- Polzer, W. L. and Hem, J. O. (1965). The dissolution of kaolinite. *J. Geophys. Res.*, 70, 6233-6240.
- Reesman, A. L. and Keller, W. D. (1968). Aqueous solubility studies of high-alumina and Clay minerals. *Amer. Mineral.*, 35, 929-941.
- Robie, R. A.; Hemingway, B. S. and Fisher, J. R. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°C and 1 Bar pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456 pp.
- Söhnel, O. (1982). Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tension from crystallization data. *J. Crystal Growth*, 57, 101-108.
- Tardy, Y. (1982). Kaolinite and smectite stability in weathering conditions. *Estudios Geol.*, 38, 295-312.
- Tardy, Y. and Garrels, R. P. (1974). A method for estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 88, 1101-1116.
- Zen-An, E. (1972). Gibbs free energy, enthalpy and entropy of the rock-forming minerals. Calculations, discrepancies and implications. *Amer. Mineral.*, 57, 524-553.