



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

Programa de doctorado
03056 Química

Características texturales y
microestructurales de un grupo
seleccionado de arcillas especiales

Doctorando:

D. Fernando José García Tomás

Directores:

Dr. Joaquín Bastida Cuairán (UV, UD Geología)

Dr. Pablo Pardo Ibañez.(CENIEH)

Dr. Rafael Ibañez Puchades (UV, Química Inorgánica)

Tutor:

Dr. Rafael Ibañez Puchades (UV, Química Inorgánica)

Dr. JOAQUÍN BASTIDA CUAIRÁN, Profesor Titular de Cristalografía y Mineralogía. UD Geología Universidad de Valencia.

Dr. Pablo Pardo Ibañez, Técnico de Micro-CT y Arqueometría. Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH) Burgos.

Dr. Rafael Ibañez Puchades, Profesor Titular del departamento de Química Inorgánica. Universidad de Valencia.

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D. Fernando José García Tomás en esta memoria, bajo el título “Características texturales y microestructurales de un grupo seleccionado de arcillas especiales” ha sido realizado bajo nuestra dirección en la Unidad departamental de Geología de la Universitat de València.

Y para que conste que autorizamos su presentación para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente, que firmamos en Burjassot, a 2 de Mayo de 2017.

Dr. Joaquín Bastida Cuairán Dr. Rafael Ibañez Puchades



Dr. Pablo Pardo Ibañez

Vº Bº El tutor, Dr. Rafael Ibañez Puchades
(Dto. Química Inorgánica de la Universitat de València)

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis directores de tesis, los doctores Joaquín Bastida Cuairán, Rafael Ibañez Puchades y Pablo Pardo Ibañez, que me acogieran para realizar la tesis muchos años después de haber terminado la licenciatura y los cursos de doctorado. También agradecer al Dr. Marek Kojdecki su colaboración en el desarrollo de la misma.

Finalmente, a Vicar,S.A. por facilitar la realización del presente trabajo.

INDICE

1. INTRODUCCION.	9
1.1 Interés industrial y científico.	9
1.2 Objetivos.	14
1.3 Estructura y composición de los materiales.	15
1.3.1 Minerales del grupo de la caolinita.	15
1.3.2 Esmectitas.	18
1.4 Propiedades físicas y químicas de los materiales.	21
1.4.1 Arcillas caoliníticas.	22
1.4.2 Arcillas esmectíticas.	26
2. METODOLOGIA.	30
2.1. Materiales.	30
2.1.1 Caolín Kga-1 (K).	30
2.1.2 Esmectita sódica dioctaédrica SWy-1 (EDS).	31
2.1.3 Esmectita cálcica dioctaédrica SAz-1 (EDC).	31
2.1.4 Esmectita hectorita trioctaédrica, Bentone HC (BHT)	32
2.1.5 Esmectita saponita trioctaédrica, Yuncillos (EST).	32
2.2. Métodos.	33
2.2.1 Preparación de las muestras.	33
2.2.1.1 Preparación de las muestras totales.	33
2.2.1.2 Preparación de fracciones de cada muestra.	33
2.2.2 Análisis químico ICP.	35

2.2.3 Calcimetría. Método de Bernard.	35
2.2.4 Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD).	36
2.2.5 Fórmula estructural y determinación de la carga laminar (ζ).	38
2.2.5.1 Determinación de la carga laminar (ζ).	39
2.2.5.2 La fórmula estructural en la clasificación de esmectitas.	41
2.2.6 Difracción de rayos X (DRX).	44
2.2.6.1 Descripción de los perfiles experimentales de DRX.	45
2.2.6.2 Consideraciones previas al análisis microestructural.	54
2.2.6.3 Método de la función de Voigt.	56
2.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB).	61
2.2.8 Determinación del tamaño de partícula por difracción láser.	66
2.2.9 Análisis "Multiple light scattering" (MLS).	67
2.2.9.1 Principio de la medición.	67
2.2.9.2 Elección de las zonas de estudio.	70
2.2.9.3 Análisis de estabilidad.	71
2.2.10 Determinación del potencial Z.	82
2.2.10.1 Consideraciones teóricas.	82
2.2.10.2 Potencial Z en los filosilicatos.	86
2.2.10.3 Funcionamiento del Zetasizer Nano. Mediciones de potencial zeta.	90
3. RESULTADOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.	91
3.1 Análisis químico.	91
3.2 Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD).	93

3.3 Fórmula estructural.	102
3.4 Determinación de la carga laminar (ζ).	103
3.4.1 Influencia de los análisis químicos en la determinación teórica de la fórmula estructural y la carga de capa por el método de Moore y Reynolds .	103
3.5 Difracción de rayos x (DRX).	106
3.5.1 Difractogramas de polvo desorientado.	107
3.5.2 Determinación del tamaño de cristalito. Método de la función de Voigt.	111
3.6 Microscopía electrónica (MEB).	117
3.7 Determinación del tamaño de partícula, Mastersizer 2000.	124
3.8 Ensayos de sedimentación.	133
3.8.1 Turbiscan Lab 2000 (MLD).	133
3.8.2 Estudio visual de sedimentación mediante probetas.	150
3.8.3 Comparación tamaños partícula obtenidos por distintos métodos.	152
3.9 Estudio del potencial zeta.	156
4. CONCLUSIONES.	161
5. BIBLIOGRAFIA.	164
6. ANEXOS.	175
6.1. Cálculos de las cargas laminares.	175
6.2. Difractogramas de los agregados orientados normales y etilenglicolados.	181
6.3. Perfiles obtenidos mediante MLS. Turbiscan Lab 2000.	187

1 INTRODUCCION.

1.1 *Interés industrial y científico.*

Existen diferentes tipos de materiales arcillosos (caolines, arcillas caoliníticas, bentonitas, arcillas comunes) más o menos procesados que son comercializados como minerales industriales para un amplio rango de aplicaciones. Entre ellos, destacaremos las bentonitas y los caolines.

Esmectitas.

Las esmectitas son el componente mineral arcilloso predominante de las bentonitas, minerales industriales versátiles con un gran y creciente número de usos. La producción mundial (2009) de bentonitas fue 10,3 millones de toneladas (Mt), con las mayores producciones en US (4,81 Mt), Turquía (1,0 Mt). Grecia (0,85 Mt), Brasil (0,532 Mt), Japón (0,425 Mt) y Alemania (0,35 Mt) (Hughes, 2010).

Las bentonitas son ampliamente utilizadas en distintos campos industriales y en ingeniería (Grim, 1962; Hughes, 2010; Wilson, 2008; Murray, 2006), podemos destacar los siguientes:

Ingeniería civil e industria del cemento:

Se utiliza para cementar fisuras y grietas de rocas, absorbiendo la humedad para impedir que esta produzca derrumbamiento de túneles o excavaciones, para impermeabilizar trincheras, estabilización de balsas, etc.

Para que puedan ser utilizadas han de estar dotadas de un marcado carácter tixotrópico, viscosidad, alta capacidad de hinchamiento y buena dispersabilidad. Las bentonitas sódicas o

cálcicas activadas son las que presentan las mejores propiedades para este uso, siendo utilizadas en:

Creación de membranas impermeables en torno a barreras en el suelo, o como soporte de excavaciones.

Prevención de hundimientos. En las obras, se puede evitar el desplome de paredes mediante su impregnación con lechadas de bentonita.

Protección de tuberías: como lubricante y rellenando grietas.

En cementos: aumenta su trabajabilidad y su plasticidad.

Ayuda a la estabilización y soporte en la construcción de túneles. Actúa como lubricante (un 3-5 % de lodo de bentonita sódica mantenida a determinada presión soporta el frente del túnel). También es posible el transporte de los materiales excavados en el seno de fluidos bentoníticos por arrastre.

En tomas de tierra: Proporciona seguridad en el caso de rotura de cables enterrados.

Transporte de sólidos en suspensión.

Alimentación animal y usos relacionados:

Se utiliza como ligante en la fabricación de alimentos peletizados para animales. Se emplea en la alimentación de pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos, y ganado vacuno, fundamentalmente. Actúa como ligante y sirve de soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y de otros aditivos.

Una aplicación de las bentonitas que está cobrando importancia en los últimos tiempos es su utilización para la preparación de suspensiones acuosas alimentarias incorporando nutrientes y fármacos.

Lecho de gatos.

Industria cerámica:

Se utiliza como modificador reológico de suspensiones cerámicas (agente tixotropante o suspensionante), como plastificante en composiciones de extrusión.

Industria química:

En catálisis como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc.

Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica y de la presencia de centros activos.

Se aditiva en grasas lubricantes, adhesivos, aerosoles.

Agricultura:

Cargas y vehículos, para fertilizantes y pesticidas.

Industria farmacéutica:

Se vienen usando como excipiente debido a que no son tóxicas, ni irritantes, y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano por lo que se utilizan para la elaboración de preparaciones tanto de uso tópico como oral. Se utiliza como estabilizante, espesante, agente suspensor y como modificador de la viscosidad.

Su principal uso es la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones. Cuando se usa como parte de una preparación oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes, o puede ralentizar la liberación de ciertos fármacos catiónicos.

Alimentación:

Se usan como clarificantes de vino, cerveza, sidra, agua.

Nanotecnología:

Hay un incremento de uso como nanoarcillas funcionalizadas con polímeros para la producción de nanocomposites. Partiendo de una arcilla activada, se funcionaliza con polímeros para darle aplicaciones específicas, por ejemplo dotarlas de propiedades bactericidas incorporando de nanopartículas de zinc o biocidas.

Caolinitas.

La caolinita es el mayor constituyente de los caolines. Las ventas mundiales de caolín procesado fueron estimadas entre 22 y 24 Mt, siendo la producción total de caolín de 33,9 Mt, teniendo como países líderes a US (5.77 Mt), Uzbekistan (5,5 Mt), Alemania (4,9 Mt), Brasil (2,2 Mt), Reino Unido (0,9 Mt) (Virta, 2011). Hay una gran variedad de usos para los caolines y se utilizan en las siguientes industrias:

Ingeniería civil e industria del cemento:

En procesos de síntesis de cal, sinterización de carbonatos sódicos, puzolanas y fabricación de cementos aluminosos y blancos.

Industria metalúrgica:

Menas de aluminio.

Industria cerámica:

En la formulación de todo tipo de composiciones cerámicas, para la fabricación de vajilla, porcelana, electroporcelanas, porcelánico, refractarias. En la fabricación de fritas, esmaltes y colores cerámicos.

Industria farmacéutica:

Es utilizada como ingrediente activo en preparación farmacéutica y cremas cosméticas, polvos y emulsiones, y como excipientes

(extendedor, ligante, emulsificante, espesante, antiapelmazante, vehículos y correctores de sabor) (Carretero et al., 2009).

Industria química:

Como cargas en adhesivos, pinturas, plásticos y gomas.

Agricultura:

Como carga en la fabricación de pesticidas y como protector solar de las hojas.

En contraste con las esmectitas, la caolinita es menos reactiva cuando es incorporada en muchas formulaciones industriales. Características como baja carga superficial, área superficial relativamente baja, color blanco, bajo intercambio iónico, y la forma de su partícula la hacen un pigmento primario y carga en recubrimientos de papel, cargas en pinturas y otras aplicaciones (Murray, 2006).

Por otra parte, el posterior procesamiento de arcillas industriales implica con frecuencia el fraccionamiento y el tratamiento de las suspensiones en agua de estos materiales cerca de la mina (Murray, 2006; Leffond, 1989).

Caolinitas y esmectitas son dos tipos de filosilicatos de la arcilla con diferentes estructuras: con láminas 1:1, con una capa tetraédrica y una octaédrica y sin carga laminar en el caso de las caolinitas, y con láminas 2:1, con una capa octaédrica rodeada por dos capas tetraédricas con carga laminar en el caso de las esmectitas; las diferentes estructuras (véase figuras 1.3.1 y 1.3.2) permiten tener diferentes comportamientos y propiedades, principalmente en sistemas acuosos (Brigatti, 1986).

Los materiales arcillosos son ampliamente utilizados en el procesamiento cerámico. El mayor volumen de consumo se dedica a la fabricación de pastas cerámicas, que se elaboran bien en la propia fábrica en atomizadores y en fabricantes de diversos tipos de pastas. VICAR,S.A., empresa que ha facilitado la realización del presente

trabajo, es una empresa productora de pastas de cerámicas especializada en dos áreas principales: porcelana, loza, gres, tierra cocida, engobes (cerámica tradicional) y pastas para cerámicas técnicas (esteatitas, cordieritas, alúminas ...).

La Comunidad Valenciana es la primera región española en producción de cerámica destinada a la exportación (87% de la española) (IVACE, 2016).

1.2 Objetivos.

El presente trabajo tiene por objeto el estudio de diferentes arcillas cuyos filosilicatos constitutivos presentan diferencias estructurales y microestructurales. Se estudiarán las relaciones entre las características composicionales, texturales, microestructurales de los materiales seleccionados, y de sus suspensiones acuosas, la estabilidad de las mismas y su aprovechamiento mediante fraccionamiento mecánico. Para ello se aplicarán distintos métodos de análisis microestructural junto con técnicas de caracterización complementarias a los materiales seleccionados.

Para el análisis y caracterización de los materiales seleccionados se utilizarán las siguientes técnicas; análisis químico ICP, calcimetría por el método de Bernard, análisis termo gravimétrico (TG), análisis térmico diferencial (ATD), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica (MEB), determinación del tamaño de partícula por difracción láser (Mastersizer), análisis por dispersión de luz múltiple (Turbiscan), determinación de la carga de laminar (ξ), determinación del potencial zeta (ζ).

Se estudiarán la relación entre los tamaños de partícula, de cristal y de aglomerados obtenidos por los distintos métodos empleados.

En el caso de las fábricas de pastas cerámicas, los principales usos de esmectitas son: como modificador reológico (en extrusión, colaje y engobes) y mejorante de plasticidad. Distintos tipos de caolines son seleccionados según sus características para diferentes formulaciones destinadas a distintas aplicaciones cerámicas. A este respecto las materias primas estudiadas son materiales de referencia para distintos tipos de arcillas cerámicas. La información que se aporta se refiere principalmente a la caracterización textural, microestructural y composicional, y de comportamiento de suspensiones acuosas, para mostrar y valorar su utilidad en la comprensión del proceso industrial.

1.3 Estructura y composición de los materiales.

1.3.1 Minerales del grupo de la caolinita.

Los principales constituyentes de los caolines son filosilicatos del grupo de la caolinita: caolinita, dickita, nacrita, y haloisita. Las estructuras laminares de estos minerales presentan una capa tetraédrica y una octaédrica. Todos los oxígenos apicales de los tetraedros de sílice apuntan en la misma dirección, y junto con hidroxilos, se coordinan con aluminio en la capa octaédrica (véase Figura 1.3.1). La fórmula estructural para la caolinita es $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ y la composición química teórica SiO_2 , 46,54 %; Al_2O_3 , 39,50 %; y H_2O 13,90 %.

Solo dos tercios de las posiciones octaédricas están rellenas por un átomo de aluminio. Los átomos de aluminio están rodeados por 4 oxígenos y 8 hidroxilos. La distribución de carga en la capa de caolinita se muestra en la tabla 1.3.1.

Tabla 1.3.1. Distribución de carga de capa en la caolinita.(Murray, 2006).

6 O^{2-}	12 ⁻
4 Si^{4+}	16 ⁺
4 O^{2-} + 2(OH) ⁻	10 ⁻ Capa compartida por las capas tetraédrica y octaédrica
4 Al^{3+}	12 ⁺
6(OH) ⁻	6 ⁻

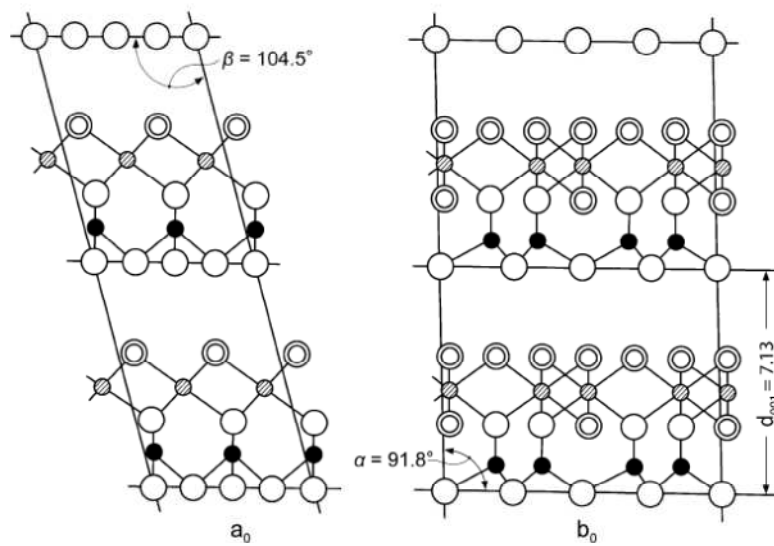


Figura 1.3.1. Diagrama esquemático de la caolinita. (Murray, 2006).

Las cargas en la estructura de la caolinita están equilibradas. Los minerales del grupo del caolín, caolinita, dickita, nacrita, y haloisita pertenecen al grupo de los filosilicatos TO o 1:1, cuya lámina TO está formada por una capa octaédrica y una tetraédrica combinadas, las cuales son continuas en las direcciones espaciales a- y b- y están apiladas en la dirección c- (véase Figura 1.3.1). Las diferencias en los minerales de caolín están en función en la manera que las capas están apiladas. El espesor de la lámina unidad es 7,13 Å.

En la dickita, la celda unidad se compone de dos capas y en la nacrita de seis capas. La haloisita presenta dos modalidades: una hidratada, en la cual hay una capa de moléculas de agua entre las capas, y otra deshidratada. La hidratada presenta un espaciado basal de 10 Å (véase figura 1.3.2) y la deshidratada a 7,2 Å. La morfología habitual de la haloisita es de tubos alargados (véase figura 1.3.3 izq.) mientras que la caolinita se presenta como placas pseudo hexagonales y apiladas (véase figura 1.3.3 der.). El Comité

Internacional de Nomenclatura ha recomendado los términos haloisita 7 Å y haloisita 10 Å para designar dos modalidades de haloisita. La forma tubular elongada según Bates et al. (1950) está construida por superposiciones de láminas tipo caolinita. La curvatura que se desarrolla en la haloisita 10 Å es debida al ensamblado irregular de las capas y de las moléculas de agua en el espacio interlaminar, que origina un enlace débil entre las capas. La tendencia a curvarse causada por un pequeña diferencia en la dimensión de la capa tetraédrica del silicio y la capa octaédrica de la alúmina.

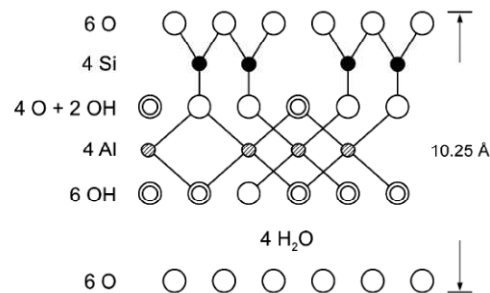


Figura 1.3.2. Diagrama esquemático de la haloisita. (Murray, 2006)

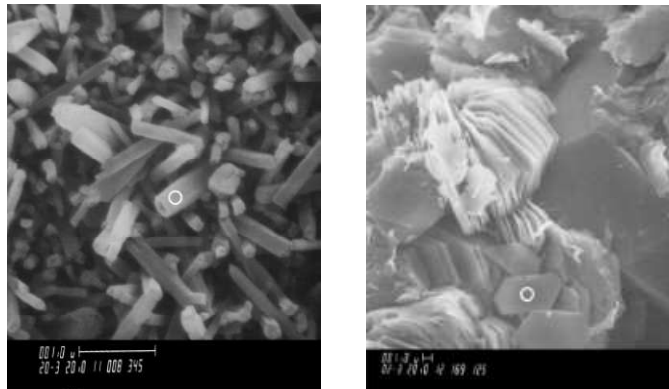


Figura 1.3.3. MEB de la haloisita (izq.) y caolinita (der.). (Welton, 1984).

1.3.2 Esmectitas.

En términos generales, Las esmectitas están compuestas por láminas con dos capas tetraédricas y una central octaédrica, laminas TOT o 2:1 (véase figura 1.3.4). Los espacios entre láminas 2:1 están ocupados por moléculas de agua y cationes.

Tabla 1.3.2. Distribución de carga de capa de las esmectitas.(Murray, 2006).

6 O ²⁻	12 ⁻	
4 Si ⁴⁺	16 ⁺	
4 O ²⁻ + 2(OH) ⁻	10 ⁻	Capa compartida por las capas tetraédrica y octaédrica
4 Al ³⁺	12 ⁺	
4 O ²⁻ + 2(OH) ⁻	10 ⁻	Capa compartida por las capas tetraédrica y octaédrica
4 Si ⁴⁺	16 ⁺	
6 O ²⁻	12 ⁻	

La distribución teórica de carga en una capa de esmectita, sin considerar sustituciones, se muestra en la tabla 1.3.2. La fórmula teórica es (OH)₄Si₈Al₄O₂₀ · nH₂O (inter capa) y la composición teórica sin el material inter lámina es SiO₂ 66,7%, Al₂O₃ 28,3%, y H₂O 5%. No obstante, en las esmectitas hay una considerable sustitución en la capa octaédrica y algo de sustitución en la tetraédrica. En la capa tetraédrica, el aluminio sustituye al silicio hasta el 15% (Grim, 1968) y en la capa octaédrica, el magnesio y el hierro sustituyen al aluminio. En general, si las posiciones octaédricas están mayoritariamente ocupadas por aluminio, el mineral de esmectita es beidellita, si están ocupadas por magnesio, el mineral de esmectita es saponita y si están ocupadas por hierro, el mineral es nontronita. La esmectita mas común es la montmorillonita cálcica, lo que quiere decir que la deficiencia de carga de capa está equilibrada por el catión intercapa calcio y agua. El espaciado basal de la

montmorillonita cálcica es 14.2 Å. La montmorillonita sódica se presenta cuando la deficiencia de carga laminar está equilibrada por iones sodio y agua y el espaciado basal es 12,2 Å. La montmorillonita cálcica tiene dos capas de agua en el espaciado interlaminar mientras que la sódica solo tiene una. En la tabla 1.3.3. podemos ver una clasificación de las esmectitas.

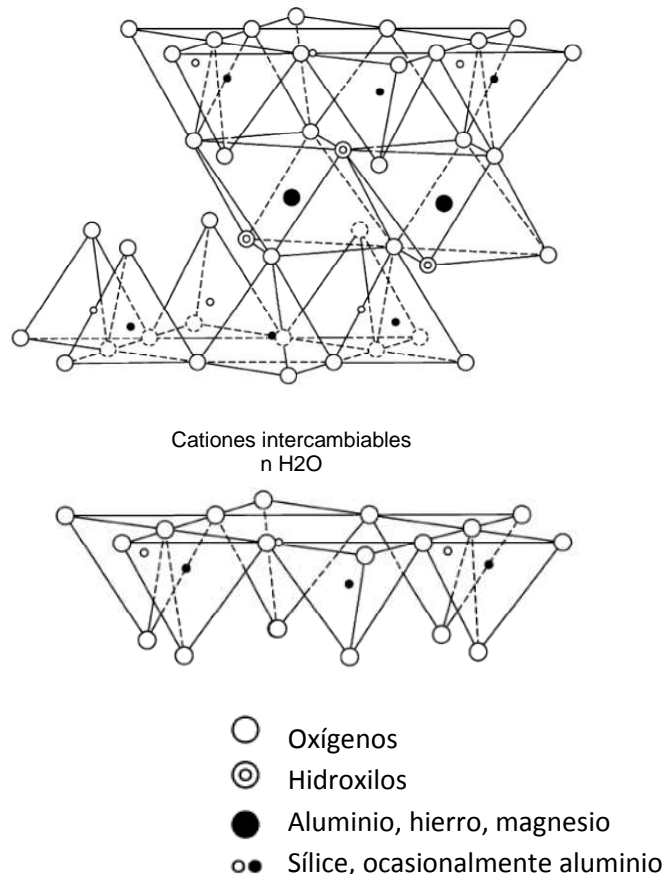


Figura 1.3.4. Diagrama esquemático de las esmectitas.(Murray, 2006).

Tabla 1.3.3. Clasificación de las esmectitas (Brigatti, 1986).

DIOCTAEDRICAS	BEIDELLITA-MONTMORILLONITA	MONTMORILLONITA BEIDELLITA
	BEIDELLITA-NONTRONITA	NONTRONITA
TRIOCTAEDRICAS	SAPONITA HECTORITA ESTEVENSA GHAUSSOULITA CARDENITA PARAHALLOISITA VOLCHONSKOITA SAUCONITA PIMELITA MEDMONTITA	

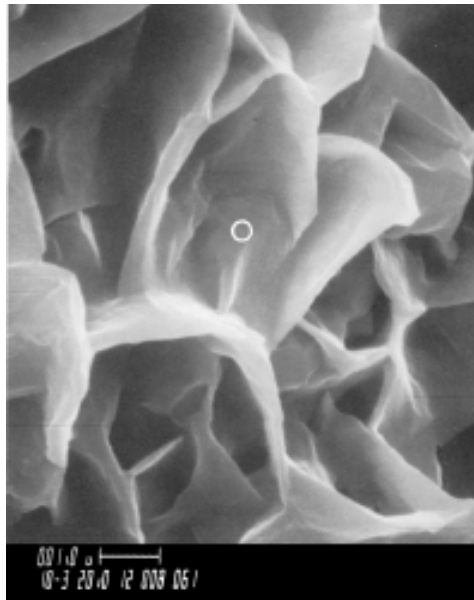


Figura 1.3.5. MEB de una montmorillonita sódica. (Welton, 1984).

1.4 Propiedades físicas y químicas de los materiales.

Las propiedades físicas y químicas de un mineral de la arcilla en particular, dependen de su estructura y composición. La estructura y composición de las principales arcillas con aplicación industrial como los caolines, las esmectitas, la paligorskita y sepiolitas, son muy diferentes, aunque cada uno está compuesto por capas octaédricas y tetraédricas como unidades básicas. No obstante, la disposición y composición de estas capas tetraédricas y octaédricas son la causa de las mayores diferencias en sus propiedades físicas y químicas.

Tabla 1.4.1. Características de las arcillas caoliníticas vs. esmectíticas.

Características	Arc. caoliníticas	Arc. esmectíticas
Estructura	1:1	2:1
Color más frecuente	Blanco o claros	Oscuros, gris, beige
Sustituciones de red	Mínimas	Alto numero
Carga de capa	Mínima	Alta
Intercambio catiónico	Baja capacidad	Media capacidad
Partícula	Pseudohexagonal	Muy finas
Cap. de absorción	Baja	Alta
Reología	Buena	Tixotrópicas
Permeabilidad	Baja	Muy baja
Hinchamiento	Bajo	Alto

Las características físicas y químicas más importantes que se refieren a las aplicaciones de las arcillas se resumen en la tabla 1.4.1. En muchas aplicaciones industriales, las arcillas y los minerales de la arcilla son funcionales y no un componente inerte del

sistema, empleándose debido a sus particulares propiedades físicas que contribuyen al producto final, p.e. el caolín en recubrimiento de papel o la bentonita en perforaciones. En algunos casos las arcillas son utilizadas por sus propiedades químicas, p.e. caolín como materia prima de fabricación de fibra de vidrio o arcillas y pizarras en cemento.

1.4.1 Arcillas caoliníticas.

Caolín es un término que engloba dos términos, roca y mineral. Como roca, caolín se refiere a roca compuesta mayoritariamente de minerales del grupo de la caolinita. La caolinita es con diferencia, el mineral más común del grupo de la caolinita. Dicktita, nacrita y haloisita son relativamente escasos. Estos tres últimos filosilicatos, se forman habitualmente por alteración hidrotermal, aunque hay muestras de su existencia en depósitos sedimentaros y residuales asociados con caolinita (Johnson et al. 2000). El término China Clay ha sido utilizado como sinónimo de caolín, especialmente en el Reino Unido para muchas aplicaciones industriales, los caolines deben ser tratados por vía seca o vía húmeda para reducir o eliminar sus impurezas y mejorar ciertas propiedades físicas como brillo, blancura, opacidad, tamaño de partícula, forma, distribución y viscosidad. Las impurezas más comunes en caolines son cuarzo, mica, illita, esmectita, feldespato, gohetita, hematites, pirita, anatasa, rutilo, ilmanita, y trazas de turmalina, zircón, cianita, y algunos otros minerales pesados. Existen procesos para la eliminación de estos minerales.

La capa tetraédrica de sílice y la capa octaédrica de la alúmina de la caolinita (véase figura 1.3.1.), tienen pequeñas sustituciones de otros elementos. Por lo tanto, la carga laminar de la caolinita es mínima, lo que determina varias de las propiedades físicas mostradas en la tabla 1.4.1, donde se resumen las propiedades de la caolinita más relacionadas con sus aplicaciones. En muchas de la sus aplicaciones industriales, el brillo y la blancura (color) son dos propiedades diferentes. El brillo es una medida del porcentaje de

reflectividad a 457 nm comparado con el humo de óxido de magnesio, al cual se le asigna 100 % de brillo. La blancura o color se mide en el espectro visible al ojo, que esencialmente va desde 400 a 700 nm. Es más deseada la blancura azulada que la crema. Sin embargo, muchos caolines son cremas y su blancura se refiere como factor amarillo o valor *b* (Murray, 2006).

Como hemos mencionado antes, hay muy poca sustitución de otros elementos a aluminio y silicio en la estructura y esto cuenta para muchas de las propiedades que se plantean en esta sección. El Fe(III) tiene un radio de 0,67 Å pudiendo sustituir limitadamente al aluminio, cuyo radio iónico es 0,57 Å (Newman, 1987). Algunos aluminios pueden sustituir silicio en la capa tetraédrica, pero esta sustitución es también muy limitada. Algunos autores han descrito una sustitución limitada de silicio por titanio, que tiene un radio iónico de 0,64 Å (Jepson and Rose, 1975). Sin embargo, para Weaver (1976) el titanio en la caolinita se presenta en agrupaciones discretas adsorbidas en superficie. Así, la carga laminar es mínima, particularmente sobre la superficie basal (001). La mayor carga de la partícula de caolinita está causada por la rotura de enlaces a lo largo de los bordes (Grim, 1962).

La caolinita presenta baja capacidad de intercambio y de absorción debido al limitado número de sustituciones en su red, en comparación con esmectitas, paligorskita y sepiolita. Típicamente, la capacidad básica de intercambio de las caolinitas está en el rango 1-5 meq/100 g. La caolinita presenta baja absorción y propiedades de adsorción, las cuales están directamente relacionadas con la baja carga superficial de la partícula.

La morfología más frecuente de las partículas de caolinita, como se ve en la figura 1.3.3 (der.), consiste en placas pseudo hexagonales bien definidas y en algunos casos, se presentan agregados vermiformes. Algunos depósitos relativamente puros de caolín, como los de Georgia en US y los de los estados de Amapá y Pará en Brasil, presentan buena reología y características de fluidez

a elevadas concentraciones de sólidos. Hay diversos factores que afectan a la reología que se muestran en la tabla 1.4.1.

La baja carga laminar, relativamente baja superficie específica ($8-15\text{m}^2/\text{g}$), morfología laminar y fina granulometría con amplia distribución de tamaño de partícula, ocasionan el buen comportamiento reológico de algunos caolines (véase figura 1.4.1). La figura 1.4.2 muestra la relación entre empaquetamiento de partícula y viscosidad. Otra propiedad beneficiosa de la caolinita es su baja dureza soft que la hace no abrasiva. La dureza en la escala de Mosh es alrededor de 1,5. Esta propiedad es muy importante en muchos procesos industriales, porque el caolín es más blando que los materiales con los que entra en contacto, y por tanto, el desgaste de los equipos industriales y maquinaria es bajo.

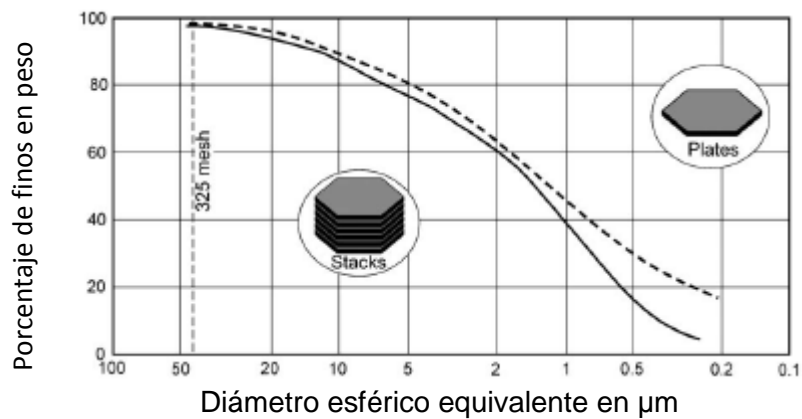


Figura 1.4.1. Distribución típica de tamaño de partícula de soft kaolins : Georgia (línea punteada) y Brasil (línea continua). (Murray, 2006).

Los caolines relativamente puros son refractarios y reblandecen o funden sobre 1.850°C . En muchos ejemplos, excepto en “flint clays” y “fireclays”, los caolines son plásticos, cuecen con altos

módulos de rotura y muestran color blanco o cercano al blanco. Estas propiedades hacen al caolín muy importante como materia prima para cerámica y refractarios.

Otras propiedades: inerte en un amplio rango de pH (4-9), baja conductividad térmica y eléctrica, hidrófilo, se dispersa fácilmente en agua, y puede ser calcinado para producir excelentes cargas.

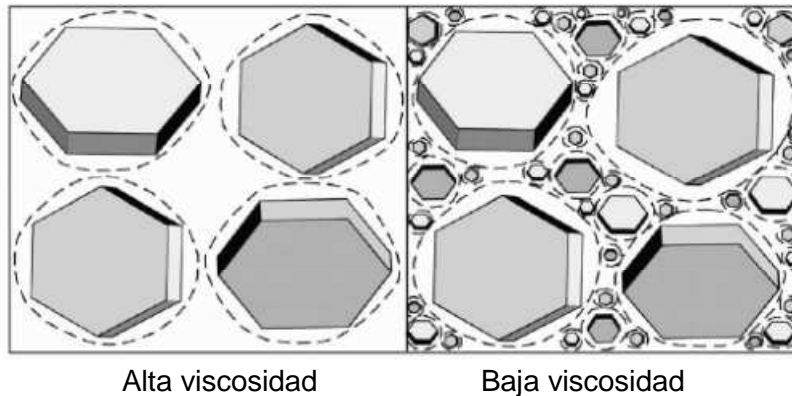


Figura 1.4.2. Representación de la relación entre empaquetamiento de partículas y viscosidad. (Murray, 2006).

1.4.2 Arcillas esmectíticas.

A este grupo pertenecen diferentes filosilicatos de composición variada (véase tabla 1.3.3). Las denominaciones individuales en el grupo son montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, saponita (Mg), nontronita (Fe) y hectorita (Li). El término bentonita se aplicó inicialmente a arcillas de alteración de materiales ígneos, principalmente cenizas volcánicas (Ross y Shannon, 1926), Grim y Guven (1978) usaron el término bentonita para arcillas en las que principalmente dominaba el mineral de esmectita sin tener en cuenta su origen. Las bentonitas usadas industrialmente son predominantemente montmorillonitas sódicas, cálcicas y en menos ocasiones hectorita.

La estructura de las esmectitas consta de laminas que se componen de tres capas (véase figura 1.3.4), dos capas de tetraedros de sílice pegados a una capa central octaédrica. Se pueden presentar sustituciones de Al^{3+} por Fe^{3+} , Fe^{2+} , y Mg^{2+} , originando una deficiencia en la carga. También pueden haber sustituciones de silicio por aluminio en la capa tetraédrica, las cuales crean de nuevo un desequilibrio de carga. Grim (1962) apuntó que muchos análisis mostraron que la carga está alrededor de -0,66 por celda unidad. Esta deficiencia de carga neta positiva se equilibra por cationes intercambiables adsorbidos y sobre los bordes de capa. Así, si el catión intercambiable es el sodio, el mineral específico es una montmorillonita sódica y si es el calcio, es una montmorillonita cálcica. Según Grim (1962), la sustitución dentro de la red causa aproximadamente 80% del total capacidad de intercambio catiónico y los enlaces rotos alrededor de los bordes de la partículas, aproximadamente 20%. Los iones de sodio y de calcio están hidratados, y en el espacio interlaminar se asocian a una o dos capas de moléculas de agua, originando espaciados de 13 o 12,5 Å (Grim y Guven, 1978).

La tabla 1.4.1 resume las características de las esmectitas relacionándolas con sus aplicaciones.

Como se ha mencionado, las tres variedades de esmectitas más usadas industrialmente son la montmorillonita sódica, la montmorillonita cálcica y la hectorita. La montmorillonita sódica y la hectorita tienen una gran capacidad de intercambio, generalmente en entre 80 y 130 meq/100 g. La montmorillonita cálcica, por otra parte, tienen una menor capacidad que normalmente está entre 40 y 70 meq/100 g. La elevada carga laminar de las montmorillonitas sódica y hectorita les proporciona la capacidad de intercambiar el agua interlaminar y cationes asociados por moléculas orgánicas polares como el etilenglicol, aminas cuaternarias, y polialcoholes. Esto es una propiedad importante para la fabricación de las denominadas habitualmente organo-arcillas. La montmorillonita sódica se presenta en finas láminas (véase figura 1.3.5) con textura descrita por Keller (1982) como textura de copos. Esto hace que la montmorillonita

sódica posee una elevada área superficial, alrededor de 150-200 m²/g. La elevada superficie específica y alta carga laminar dan a la montmorillonita sódica un alta capacidad de absorción y una muy alta viscosidad a bajas concentraciones de sólidos (5%), en contraste con la caolinita, la cual tiene bajas viscosidades al 70% de concentración de sólidos.

Debido a su alta carga laminar y a su capacidad de intercambio, las montmorillonitas sódicas tienen una gran capacidad de hinchamiento, del orden de 10 a 15 veces su volumen. Una propiedad única de la montmorillonita sódica y la hectorita es su tixotropía. La tixotropía es la capacidad para formar geles en suspensión y mantener una fluidez cuando son agitadas dichas suspensiones. Esta propiedad hace a la montmorillonita sódica y a la hectorita excelentes agentes suspensionantes. La montmorillonita sódica es el mejor lodo de perforación y la hectorita es usada en productos farmacéuticos y suspensiones medicinales y en pinturas de alta calidad.

Su muy fino tamaño de partícula, capacidad de hinchamiento y forma de copo, dan a la montmorillonita sódica la capacidad de formar membranas casi impermeables al paso del agua. Esto hace que tenga una gran capacidad sellante para usar en canales de riego en formaciones permeables al perforar pozos de petróleo y gas, y para evitar la pérdida de líquidos entre otros usos.

La montmorillonita cálcica es habitualmente de mayor tamaño de partícula, tiene menor superficie específica (50-80 m²/g.), una menor capacidad de intercambio, un menor índice de hinchamiento (2-3), y menores viscosidades que las montmorillonitas sódicas. Estas propiedades pueden incrementarse intercambiando calcio por sodio, pero raramente se igualan las propiedades de las montmorillonitas sódicas naturales.

Ambas montmorillonitas, sódica y cálcica, tienen buenas propiedades para aglutinar arenas para moldes de fundición: resistencia a compresión en verde, resistencia a la compresión en seco, resistencia al calor, fluidez y durabilidad (Grim y Guven, 1978).

El color de las bentonitas es variable, entre gris azulado, oliva, marrón y raramente blanco.

La montmorillonita cálcica tiene una resistencia en verde superior, resistencia en seco inferior, resistencia al calor y una mejor capacidad de flujo que la montmorillonita de sodio. Así las propiedades físicas y químicas de estas esmectitas están controladas en gran parte por el tamaño de partícula, forma de las partículas, las sustituciones en la red, y el superficie específica. El color de las bentonitas son variables, que van desde marrón a azul-gris, oliva, marrón y raramente blanco.

Las bentonitas blancas son muy raras y son más valiosas en muchas aplicaciones en las que se necesita color blanco.

2. METODOLOGIA.

2.1 Materiales.

En la tabla 2.1.1, se detallan los materiales seleccionados para el estudio. Los materiales son filosilicatos 1:1 y 2:1 que difieren en estructura, microestructura, morfología y carga de capa, predominantes en dos tipos de arcillas industriales, respectivamente: caolines y arcillas especiales, que por las diferencias indicadas deben presentar diferencias acusadas de comportamiento.

Tabla 2.1.1. Resumen de los materiales empleados. ⁽¹⁾ Source Clay Repository, Clays Minerals Society.

Ref.	Referencia comercial	Origen	Suministrador
K	Caolín Kga-1	USA	SCR ⁽¹⁾
EDS	Bentonita SWy-1	USA	SCR
EDC	Bentonita SAz-1	USA	SCR
BHT	Hectorita Bentone HC	Alemania	Elementis
EST	Saponita Yunclillos	España	Tolsa

2.1.1 Caolín Kga-1 (K).

Con la referencia K, se denominará al caolín KGa-1 suministrado por The Source Clays Repository, Clay Minerals Society. Se trata de un caolín de referencia cuyas principales características se recogen en el monográfico *Baseline Studies of The Clay Minerals Society Source Clays* (2001). Este caolín de inusual pureza está presente en depósitos sedimentarios que aparecen a lo largo del contacto entre la Coastal Plain y el Piedmont en Georgia, Estados Unidos. Data del Cretácico, sin existencia de fósiles, debido a procesos de

recristalización exhaustiva (Moll, 2001). El caolín se encuentra entre dos zonas de areniscas, separado en dos partes por una banda de composición rica en esmectita. Su principal característica es su elevada “cristalinidad”, con un índice de Hinckley de 0,9.

2.1.2 Esmectita sódica dioctaédrica SWy-1 (EDS).

Con la referencia EDS, se denominará a la esmectita sódica dioctaédrica SWy-1 suministrada por The Source Clays Repository, Clay Minerals Society. El término “bentonita de Wyoming” incluye materiales de arcilla de Wyoming, Montana y Dakota del Sur, y se compone en gran parte de esmectita rica en sodio. Típicamente, esta esmectita es montmorillonita y posee principalmente cationes Na^+ de intercambio, una alta capacidad de intercambio catiónico, y partículas finas y flexibles. Estas características producen una dispersión rápida en agua, viscosidades altas, y una elevada capacidad de formar películas. Esta bentonita aparece en la formación de Newcastle. Todas estas bentonitas comerciales aparecen en series del Cretácico, compuestas por lutitas, margas, arcillas y areniscas de 1300 m de espesor. Todos los autores coinciden en que se formaron a partir de cenizas volcánicas que se depositaron en el mar con la posible excepción de la Formación de Newcastle, de origen lacustre (Elzea y Murray, 1994).

2.1.3 Esmectita cálcica dioctaédrica SAz-1 (EDC).

Con la referencia EDC, se denominará a la esmectita cálcica dioctaédrica SAz-1 suministrada por The Source Clays Repository, Clay Minerals Society. Esta bentonita cálcica aparece en depósitos en la Formación no marina Bidahochi del Plioceno, en Arizona. La producción de esta bentonita comenzó en el distrito de Salas, al noroeste de Sanders, en 1924, alcanzando máximos de producción en la década de 1950, continuando en una escala reducida en la

actualidad. La formación Bidahochi tiene una compleja historia deposicional (Kiersch y Keller, 1955).

2.1.4 Esmectita trioctaédrica hectorita, Bentone HC (BHT).

Con la referencia BHT, se denominará a la hectorita, Bentone HC, suministrada por Elementis. Esta bentonita es un producto industrial, que se comercializa como aditivo reológico. Se trata de una hectorita refinada adecuada para el control reológico de suspensiones acuosas.

2.1.5 Esmectita trioctaédrica, Saponita Yuncillos (EST).

Con la referencia EST, se denominará a la esmectita trioctaédrica, Saponita de Yuncillos, suministrada por Tolsa. Esta saponita aparece en la Cuenca de Madrid, en el municipio de Yuncillos. En esta zona, la génesis de saponita se ha interpretado como autigénica, por transformación de esmectitas dioctaédricas heredadas de la serie beidellita- montmorillonita depositadas en facies distales de abanicos aluviales, cuyo origen estaría en la alteración de feldespatos y micas (Leguey et al., 1984; Galán y Castillo, 1984; Doval et al., 1985). Un proceso similar de transformación de esmectitas dioctaédricas a trioctaédricas, en un medio con pH alto y abundante magnesio, ha sido citado para la formación de estevensita en depósitos antiguos (Dyner, 1976; Trauth, 1977) y actuales (Jones y Weir, 1983; Jones, 1986).

2.2 Métodos.

En este apartado se describe las técnicas de caracterización y preparación de las muestras seleccionadas.

2.2.1 Preparación de las muestras.

2.2.1.1 Preparación de las muestras totales.

Cada una de las referencias seleccionadas fue molida en molino de discos de tungsteno para obtener un material de tamaño de paso a un tamiz 230 ASTM, después fueron secadas a 100°C en un horno de aire forzado durante 12 horas.

2.2.1.2 Preparación de fracciones de cada muestra.

Se prepararon dos lotes de fracciones de los materiales. En un primer lote se prepararon suspensiones de cada material con 50 g de polvo seco (preparado según lo explicado en el apartado anterior) con 1 l de agua destilada, 10 ml de pirofosfato sódico 1 N y se obtuvieron por sedimentación (véase figura 2.2.1) por el método de pipeta (Pansu y Gautheyrou, 2006) distintas fracciones de diámetros equivalentes menores de 20 μm , 8 μm , 4 μm , 2 μm y 0,5 μm respectivamente, de cada uno de los materiales, referenciados según se indica en la tabla 2.2.1. Los tiempos de sedimentación fueron calculados con el programa SediCalc_0_9 (www.geo.uni-erlangen.de).

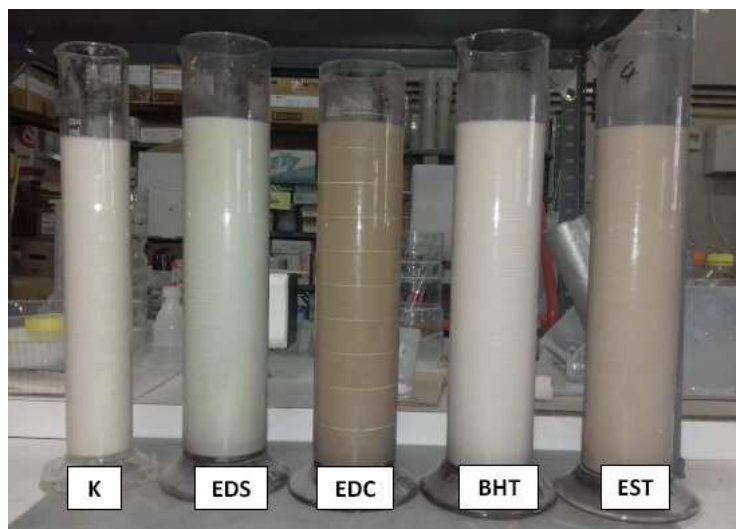


Figura 2.2.1. Probetas con material sedimentando.

Tabla 2.2.1. Materiales sedimentados con pirofosfato sódico 1N.

Fracción <20 μm	Fracción <8 μm	Fracción <4 μm	Fracción <2 μm	Fracción <05 μm
K20	K8	K4	K2	K05
EDS20	EDS8	EDS4	EDS2	EDS05
EDC20	EDC8	EDC4	EDC2	EDC05
BHT20	BHT8	BHT4	BHT2	BHT05
EST20	EST8	EST4	EST2	EST05

Se preparó un lote a partir de las fracciones menor 0,5 μm obtenidas como se ha indicado anteriormente, y se depuraron por el método de Van Olpen (1963). Estas muestras se utilizaron para la medición de potencial Z (ζ). Cada una de las fracciones obtenidas se referenció según se indica en la tabla 2.2.2.

Tabla 2.2.2. Materiales sin electrolito.

Fracción <05 μm
K05d
EDS05d
EDC05d
BHT05d
EST05d

2.2.2 Análisis químico ICP.

Los análisis químicos de las muestras totales fueron realizados en Activation Labs (Canada), mediante el método Lithium Metaborate / Tetraborate Fusión-ICP. Las muestras se prepararon y analizaron en un sistema por lotes. Cada lote contiene un blanco, un material de referencia certificado y una réplica. Las muestras se mezclaron con un fundente de metaborato de litio y tetraborato de litio y se fundieron en un horno de inducción. La masa fundida se vertió inmediatamente en una solución de ácido nítrico 5% que contenía un patrón interno, y se mezclaron continuamente hasta completa disolución (~ 30 minutos). Las muestras se analizaron para óxidos de elementos mayores y oligoelementos seleccionados en un equipo Varian Vista 735 ICP. La calibración se realizó utilizando 7 materiales de referencia certificados USG y CANMET. Uno de los 7 patrones se utiliza durante el análisis para cada grupo de muestras.

2.2.3 Calcimetría. Método de Bernard.

Con el objeto de determinar el contenido en carbonatos en los materiales, en la muestra total, utilizamos el método del calcímetro de Bernard (Norma UNE 103-200-93), que se basa en la descomposición de los carbonatos por acción del ácido clorhídrico,

con desprendimiento de anhídrido carbónico gaseoso, según la siguiente ecuación:

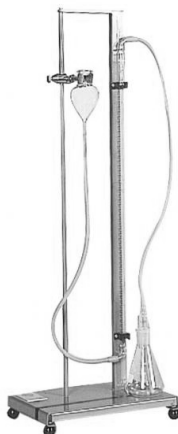
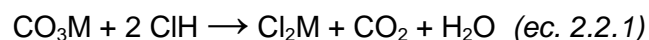


Figura 2.2.2. Calcímetro de Bernard.

2.2.4 Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD).

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas que relacionan determinados parámetros físicos de una muestra problema con los cambios de temperatura. Los análisis térmicos más utilizados son el Análisis Térmico Diferencial, ATD, y la Termogravimetría, TG. La técnica ATD registra las diferencias de temperatura entre la muestra del ensayo y un material de referencia, químicamente inerte, generalmente α -alúmina, cuando ambas muestras se someten a idénticos regímenes de temperatura en un horno calentado a velocidad controlada. En el termograma obtenido, aparecen una serie de picos cuya posición está determinada por la composición química, estructura cristalina de la sustancia y tipo de cambio energético

(efectos exotérmicos y endotérmicos), debido a las reacciones que ocurren durante el calentamiento. Por tanto, un termograma indica a qué temperatura ocurre cada uno de esos cambios energéticos, y si las reacciones que los determinan transcurren con absorción de calor (picos endotérmicos) o con desprendimiento de calor (picos exotérmicos). En ausencia de cambios energéticos, la línea base es horizontal. El área de un pico de ATD representa la energía involucrada en los diferentes procesos que ocurren. Esto permite utilizar el ATD en el estudio de transiciones de estado sólido, reacciones de descomposición de una sustancia, etc.

El análisis termogravimétrico (TG) es una técnica que registra los cambios de peso de un material en función de la temperatura o del tiempo.



Figura 2.2.3. ATD-TG

En el presente trabajo se utilizó un analizador térmico de la casa Perkin Elmer modelo Pyris Diamond. Equipo diseñado para obtener simultáneamente medidas termogravimétricas y análisis térmico diferencial en muestras inorgánicas como pueden ser metales y materiales cerámicos, así como poliméricos. El intervalo de

temperatura de medida desde temperatura ambiente hasta 1300 °C, con velocidad máxima de calentamiento entre 0.01 °C/min y 200°C/min utilizando una cantidad de muestra máxima de 200 mg. La atmósfera que puede utilizarse para realizar las medidas puede ser aire o N₂.

2.2.5 Fórmula estructural y determinación de la carga laminar (ξ).

En mineralogía química es muy común describir a los minerales por medio de las llamadas fórmulas estructurales (Moore y Reynolds, 1989). Para el caso de esmectitas, un tipo de minerales arcillosos cuya gran variedad en composiciones dificultan en ocasiones su identificación precisa, estas fórmulas y la información generada, permiten precisar el mineral presente, ya que es posible conocer la composición estructural de sus capas tetraédrica y octaédrica, la naturaleza y el grado de sustitución isomórfica, la procedencia de la carga de capa y el número y tipo de cationes en la hoja octaédrica.

Ross y Hendricks (1945) introdujeron el concepto de fórmula estructural con la denominación de fórmula mineral y establecieron una metodología para su cálculo, siendo el resultado de un tratamiento o balance estequiométrico a partir del análisis químico de una sustancia pura o que se supone pura. El resultado dependerá de la representatividad de la muestra, la heterogeneidad de la población y de los errores del muestreo y análisis (Weaver y Pollard, 1975), aunque para minerales arcillosos no es posible aplicar tan estrictamente reglas generales debido a la gran variedad de estructuras, composición, sustituciones y defectos estructurales (Mari, 1998).

2.2.5.1 Determinación de la carga laminar (ξ).

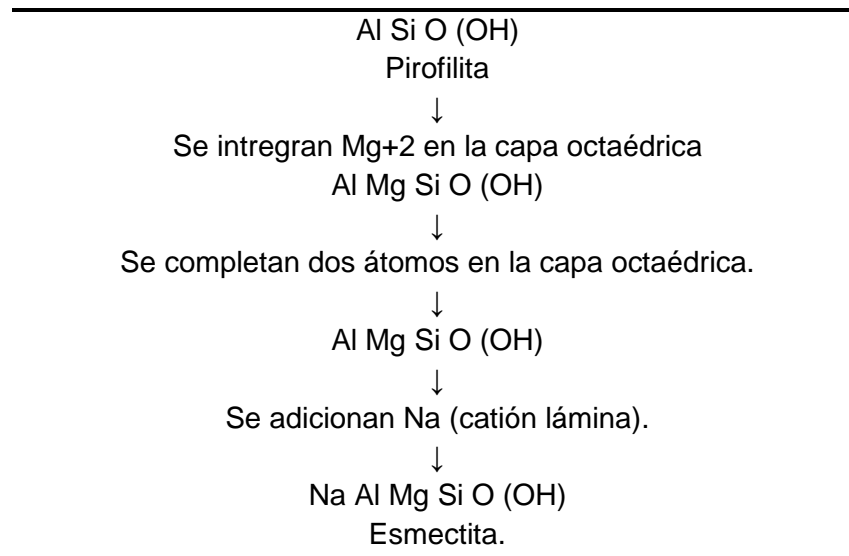
Partiendo de la fórmula ideal (Ahmet y Lagaly, 2001; Bailey, 1979; Guggenheim et al., 2006) de una esmectita, $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$, la composición química de las capas y su distribución teórica de carga de capa, se esquematiza en la tabla 2.2.3. Es importante notar que la capa tetraédrica debe contener un total de cuatro átomos.

Tabla 2.2.3. Distribución teórica de cargas de una esmectita.

SIN SUSTITUCIONES			CON SUSTITUCIONES		
CARGAS					
CAPA			CAPA		
TETAÉDRICA	$3O^{-2}$	-6	-6	$3O^{-2}$	TETAÉDRICA
	$2Si^{+4}$	+8	+8	$2Si^{+4}$	
COMÚN	$2O^{-2}(OH)^{-}$	-5	-5	$2O^{-2}(OH)^{-}$	COMÚN
OCTAÉDRICA	$2Al^{+3}$	+6	+5,67	$1,67Al^{+3}$ $0,33Mg^{+2}$	OCTAÉDRICA
COMÚN	$2O^{-2}(OH)^{-}$	-5	-5	$2O^{-2}(OH)^{-}$	COMÚN
TETAÉDRICA	$2Si^{+4}$	+8	+8	$2Si^{+4}$	TETAÉDRICA
	$3O^{-2}$	-6	-6	$3O^{-2}$	
CARGA POSITIVA TOTAL		+22	+21,67		
CARGA NEGATIVA TOTAL		-22	-22		
CARGA DE CAPA		0	-0,33		

El defecto de carga positiva es subsanado por la entrada de los llamados cationes intercapa (véase tabla 2.2.4) de acuerdo a su tamaño y al valor de la carga de capa creada durante las sustituciones isomórficas, las cuales pueden ocurrir tanto en la capa octaédrica como tetraédrica. Conociendo tanto la naturaleza como el grado de sustitución es posible una identificación más precisa entre especies del mismo grupo.

Tabla 2.2.4. Formación ideal de minerales arcillosos por sustituciones isomórficas.



En el caso de la caolinita, partiendo también de la fórmula teórica $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ la composición química de las capas y su distribución teórica de carga de capa, se puede ver en la tabla 1.3.1.

2.2.5.2 La fórmula estructural en la clasificación de esmectitas.

De una fórmula estructural o iónica de minerales arcillosos puede obtenerse: (a) la composición de las capas tetraédrica y octaédrica, (b) el origen de la carga de capa (capa tetraédrica u octaédrica) y (c) el número y tipo de cationes en la capa octaédrica, en lo que se basa principalmente la diferencia entre los minerales del grupo de las esmectitas (Grimshaw, 1971 y Weaver y Pollard, 1975). Según los estudios realizados, los nombres de las especies mineralógicas de este grupo se han establecido por el número de cationes en la hoja octaédrica y el origen principal de la carga laminar (véase tabla 2.2.5).

Tabla 2.2.5. Clasificación de la caolinita y esmectitas seleccionadas en base a su fórmula estructural.

TIPO	GRUPO	SUBGRUPO	MINERAL
			FÓRMULA IDEAL (MOORE Y REYNOLDS)
			ORIGEN PRINCIPAL DE LA CARGA DE CAPA
1:1	Caolinita	Caolinita	Caolinita $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
2:1	Montmorillonita Saponita	Dioctaédrico	Montmorillonita $\text{R}_{+0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Octaédrica
			Beidellita $\text{R}_{+0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Tetaédrica
		Trioctaédrico	Hectorita $\text{R}_{+0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}$ Octaédrica
			Saponita $\text{R}_{+0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{R}_{+0.33})(\text{Si}_{3.34}\text{Al}_{0.66})$ Tetaédrica

De lo indicado por Ross y Hendricks (1945) para la determinación de fórmula estructural, Moore y Reynolds (1997) propusieron una metodología para su cálculo tomando en cuenta a su vez lo establecido por Grimshaw (1971):

1. La carga total negativa es de 22, distribuída en 16 para la hoja tetraédrica (ocho oxígenos: seis en cada una de las dos capas tetraédricas y dos de asignar un oxígeno de cada una de las secciones comunes de la capa octaédrica) y 6 para la capa octaédrica (dos oxígenos: uno de cada sección común de la capa y los dos oxidrilos).

2. Los cationes totales en la hoja tetraédrica son cuatro.

3. Los cationes intercambiables balancean la deficiencia de carga en las capas. La cantidad es generalmente +0.33 por fórmula unitaria. Este valor se sugiere que sea constante para todos los minerales de este tipo.

El cálculo lo desarrollamos, tomando como base el análisis químico de la esmectita (véase tabla 2.2.6).

En las esmectitas, se asignan primero los cationes de la hoja tetraédrica (un máximo de cuatro cationes). Primero el silicio, si faltaran cationes se continuaría con el Al. Una cantidad mayor de cuatro cationes de silicio, indica presencia de sílice amorfa en la muestra. A continuación se seguiría completando con Fe. A continuación se asigna los cationes de la capa octaédrica, un máximo de dos en el caso de esmectitas dioctaédricas y tres en el caso de trioctaédricas. El hierro que no haya sido situado en la tetraédrica, no se presenta como catión intercapa y en este caso puede asignarse en la octaédrica, junto con aluminio y magnesio. El potasio, sodio y calcio son cationes interlaminares. En algunos casos, el magnesio puede estar tanto en la hoja octaédrica como en la intercapa.

En la caolinita, se asignan igualmente primero los cationes de la capa tetraédrica (un máximo de dos). Primero el Si y a continuación completando con Al. Se sigue el mismo proceso que el explicado para la capa octaédrica de las esmectitas para un máximo de dos cationes. Y finalmente los interlaminares.

Tabla 2.2.6. Tabla de cálculo del número de cationes de la fórmula estructural de una arcilla. Peso equivalente (A), gramos equivalentes por carga (B), el factor de normalización (f) donde $n^{\circ}=22$ en esmectitas y 14 en caolinitas, valencia del catión por fórmula unitaria (C) y número de cationes por fórmula unitaria (D).

OXIDO	% PESO	PESO ATOMICO	A	B	C	D
SiO ₂	-	60,0844	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	101,959	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	159,691	-	-	-	-
MgO	-	40,304	-	-	-	-
CaO	-	56,079	-	-	-	-
Na ₂ O	-	61,979	-	-	-	-
K ₂ O	-	94,195	-	-	-	-
			ΣB			
			$f = \Sigma B / n^{\circ}$			

2.2.6 Difracción de rayos X (DRX).

Se procedió a la identificación de las fases cristalinas presentes en los materiales utilizados mediante análisis por DRX.

Se utilizó material en polvo seco de los materiales originales preparar muestras no orientadas por el procedimiento de Niskanen (1964). Se prepararon agregados orientados según Moore y Reynolds (1997). Estos agregados orientados se prepararon tomando en una espátula una pequeña cantidad de muestra y se introdujo en un tubo de ensayo. Se añadió agua desionizada y se agitó manualmente. Se dejaron reposar el tiempo conveniente para la fracción deseada, según la ley de Stokes y con una pipeta se tomaron unas gotas que se depositaron sobre los correspondientes portas de vidrio.

Los difractogramas de polvo no orientado de la muestra de referencia, así como de los agregados normales y etilenglicolados se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con un detector LYNXEYE, trabajando a 40 kV y 30 mA, utilizando radiación Cu Ka. Se utilizó el programa de Eva sistema Diffrac Plus para la identificación de fase cristalina. Además, la identificación de hojas silicatos se realizó por el método de Warshaw y Roy (1961).

Los registros generales de polvo desorientado se realizaron entre 5 y 65° 2 θ , con un paso de 0,02° 2 θ y tiempo de adquisición de 96 s.

El análisis microestructural simplificado se realizó con las reflexiones 001, por el método de función de Voigt (Langford, 1978), utilizando perfiles instrumentales producidos a partir de registros del estándar LaB₆ (NIST SRM660a) obtenidos en las mismas condiciones experimentales.



Figura 2.2.4. Difractómetro de polvo modelo D8 Avance A25 marca Bruker

2.2.6.1 Descripción de los perfiles experimentales de DRX.

Origen del perfil de los picos de difracción.

La condición de difracción por una familia de planos reticulares (hkl) viene expresada por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (\text{ec. 2.2.2})$$

Un haz estrictamente monocromático, al incidir sobre una familia de planos reticulares separados una distancia d_{hkl} origina un haz difractado siempre que se cumpla la ecuación anterior, debiéndose verificar tres condiciones:

- (1) Dimensiones del cristal consideradas infinitas con relación a la distancia entre dos centros de difracción adyacentes.
- (2) Estructura del cristal con un orden tridimensional perfecto.

- (3) La fuente puntual emite rayos X monocromáticos de longitud de onda λ , la muestra tiene dimensiones despreciables y el detector es puntual.

En el supuesto de que las tres condiciones se cumplieren, la intensidad del haz difractado originaría una distribución delta de Dirac. Por el contrario, el incumplimiento de alguna de las tres condiciones producirá el ensanchamiento de los picos de difracción.

En condiciones experimentales reales, las tres condiciones anteriores no se cumplen. La existencia de cristalitos, entendidos como dominios de difracción coherente, de dimensiones muy pequeñas, inferiores a $1 \mu\text{m}$ en la mayor parte de los casos y de microdeformaciones implica el no cumplimiento de las dos primeras condiciones. En cuanto a la condición (3), sea cual sea el sistema de monocromatización y colimación de los rayos X que se emplee, ningún haz de rayos X incidente sobre un cristal es perfectamente monocromático, sino que constará de un pequeño intervalo de longitudes de onda. Diferenciando la ecuación de Bragg, tenemos dicho intervalo de magnitud infinitesimal:

$$d\lambda = 2 d_{hkl} \cos\theta d\theta \quad (\text{ec. 2.2.3})$$

$$d\theta = d\lambda / 2 d_{hkl} \cos\theta$$

Lo que implica que asociado a $d\lambda$ existe un pequeño intervalo en torno a θ , $d\theta$, para el que se verifica la ecuación de Bragg. Así, el total de la energía difractada por un cristal no queda concentrado en un máximo, sino distribuido en torno a un valor de θ , lo que evidentemente origina un ensanchamiento del perfil del pico. Unido a este efecto, otros factores relacionados con la disposición geométrica del difractómetro y los elementos ópticos (rendijas, colimadores) causan también el ensanchamiento de los picos de difracción.

En resumen, el perfil experimental de un pico de DRX, viene determinado por tres componentes:

- a) el perfil intrínseco del material, originado por sus características microestructurales.
- b) el perfil originado por la distribución espectral de la radiación emitida por el ánodo del tubo de rayos X.
- c) el perfil causado por las aberraciones geométricas del aparato de difracción.

Es habitual recoger las contribuciones de las componentes b) y c) en una *función de forma instrumental* denotada como $g(x)$, siendo $x = 2\theta$. De la misma forma, la función que recoge la contribución intrínseca del material, esto es, el perfil *real* de la muestra se denomina $f(x)$, mientras que el perfil *observado*, o experimental, queda representado por la función $h(x)$. En términos matemáticos, estas tres funciones están relacionadas por un *producto de convolución* (Wilson, 1963; Warren, 1969):

$$h(x) = g(x) * f(x) \quad (\text{ec. 2.2.4})$$

(el símbolo * representa la operación de convolución)

Taupin (1973) expresa la función $g(x)$ como el producto de convolución de la contribución de dispersión espectral (W) con la originada por las aberraciones instrumentales (G). La función $h(x)$ que define el perfil experimental de un pico de difracción es entonces:

$$h(x) = (W * G) * f(x) + \text{fondo} \quad (\text{ec. 2.2.5})$$

Parámetros fundamentales de los perfiles de difracción.

El objetivo primordial en las medidas de difracción es determinar con precisión las posiciones de los picos y sus intensidades, así como el ensanchamiento y la forma que presentan. Esta información queda recogida en los parámetros básicos de medida utilizados en la descripción de los perfiles de difracción, y que pueden clasificarse como: parámetros de **posición**, de **área** y de **dispersión**.

Parámetros de posición y de área. Los dos parámetros de posición más empleados son el ángulo $2\Theta_p$, para el que la intensidad del perfil es máxima, y el centro de gravedad (o centroide), cuya expresión es:

(ec. 2.2.6)

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

Siendo I la intensidad del perfil de difracción.

Las medidas precisas de $2\Theta_p$ son utilizadas en la identificación de fases, indexación del registro de DRX, etc.

El parámetro de área está representado por la intensidad integrada del pico, que representa la superficie que delimita el perfil de difracción con relación a la línea de fondo, siendo su expresión:

$$I_{\text{int}} = \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{ec. 2.2.7})$$

Sus valores relativos están relacionados con la naturaleza de los átomos y sus posiciones en la red, y se utiliza en análisis estructural.

Parámetros de dispersión. Estos parámetros caracterizan el ensanchamiento de los picos de difracción, y por consiguiente se emplean en la detección de los efectos microestructurales. Los más empleados son la anchura a media altura y la anchura integral.

La anchura a media altura -introducida por Scherrer- se determina midiendo directamente la anchura del perfil en la posición correspondiente a la mitad de la altura del pico (estimada en relación con la línea de fondo). Se simboliza habitualmente por FWHM (iniciales de **F**ull-**W**idth at **H**alf-**M**aximum), aunque se utiliza también la notación 2ω , H , o Γ para referirse a este parámetro.

La anchura integral -introducida por Laue- se denota por β , y se define como:

$$\beta = 1/I_p \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{ec. 2.2.8})$$

(siendo I_p la intensidad máxima del pico)

El valor de β para un pico equivale a la anchura de un rectángulo que tuviese la misma área y altura que el perfil de difracción. Existen otros parámetros de dispersión -como la varianza del perfil (Wilson, 1963)- aunque son mucho menos empleados.

Forma de los perfiles de difracción.

Desde los primeros estudios sobre análisis de perfil en DRX, se puso de manifiesto la necesidad de describir adecuadamente la forma de los perfiles de difracción. En particular, algunos procedimientos de análisis microestructural como el método de Williamson y Hall (1953) y el método de la función de Voigt (Langford, 1978) basan sus ecuaciones en suposiciones acerca de la forma de los perfiles.

En este sentido los perfiles de difracción se han intentado describir mediante dos funciones: la función de Cauchy (o de Lorentz) y la función de Gauss (véase figura 2.2.5). Las curvas simétricas que generan estas dos funciones se ajustan notablemente a los perfiles de DRX, por lo que se han utilizado ampliamente (Klug y Alexander, 1974).

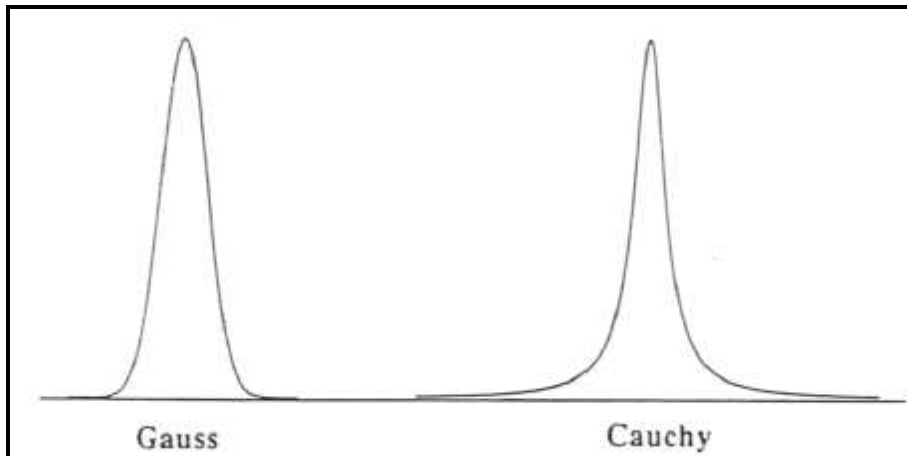


Figura 2.2.5. Forma de las curvas de Gauss y de Cauchy, trazadas con el mismo valor de β .

Como se ha expuesto anteriormente, los perfiles experimentales de difracción de rayos X $h(x)$ son el resultado de la convolución de los perfiles reales $f(x)$ con los instrumentales $g(x)$. Analizaremos la forma de cada una de estas contribuciones separadamente.

Considerando los perfiles reales $f(x)$, las funciones de Cauchy y de Gauss representan las formas características del ensanchamiento producido por efectos microestructurales extremos. Según Langford (1978) -entre otros- la función de Cauchy describe adecuadamente un perfil $f(x)$ cuando su ensanchamiento se debe al efecto del tamaño de cristalito. Por otra parte, si el ensanchamiento está causado por las distorsiones, el perfil $f(x)$ ajusta a una curva de Gauss. En el caso de que ambos efectos concurren, el perfil de difracción definirá una curva que podrá describirse mediante la composición de las dos funciones citadas. Por ello, las funciones de Gauss y de Cauchy se conocen como *funciones base* en el ámbito de los procedimientos de ajuste de perfil.

En cuanto a los perfiles instrumentales $g(x)$, es posible separar también dos contribuciones a su forma. Los efectos de

ensanchamiento debidos a la dispersión de λ contribuyen al perfil instrumental con una curva de tipo Cauchy, mientras que los efectos geométricos presentan una contribución gaussiana. La experiencia acumulada en difracción de polvo de rayos X, muestra que a bajos ángulos ($2\theta < 90^\circ$) éstos ajustan a funciones de Gauss, dado que predominan los efectos geométricos sobre los debidos a la radiación X. Para ángulos mayores, el perfil $g(x)$ es de tipo lorentziano (debido a que el efecto de la dispersión de λ predomina sobre otros factores instrumentales y geométricos).

Para poder obtener el perfil real $f(x)$ a partir del experimental $h(x)$ es necesario conocer la forma del perfil instrumental $g(x)$. Una vez conocido $g(x)$, mediante operaciones de deconvolución es posible aislar $f(x)$, de donde se obtiene la información microestructural.

El perfil instrumental, $g(x)$, se determina en la práctica mediante el empleo de muestras patrones bien cristalizadas. Los registros de difracción originados por estas muestras presentan un ensanchamiento debido a las características microestructurales del material que puede considerarse despreciable. Los materiales que pueden emplearse con este fin deben de reunir una serie de requisitos como son:

1. Tamaño de cristalito grande, superior a $1\mu\text{m}$. De acuerdo con la teoría cinemática de la difracción, para dominios de difracción de este tamaño, la anchura de los máximos de difracción es mucho menor (del orden de las milésimas de grado en 2θ) que la anchura instrumental.
2. Amplia distribución angular de los picos intensos.
3. Elevada cristalinidad. Picos intensos y sin superposición.
4. Homogeneidad y pureza química.
5. Fácilmente disponible, no tóxico, estable.
6. Estructuralmente libre de tensiones y microdeformaciones.

Algunos de los materiales usados como patrones son: SiO_2 , Si, Al_2O_3 , Y_2O_3 , BaF_2 , LaB_6 y ZnO. También puede emplearse como patrón una muestra perfectamente cristalizada de la misma composición química que el producto a analizar.

Como se ha dicho, el perfil $g(x)$ viene determinado por la distribución espectral de la radiación empleada (W) y por las contribuciones instrumentales (G). El efecto que tiene sobre el perfil la distribución espectral depende lógicamente del grado de monocromatización de la radiación. Si se utiliza radiación $K\alpha$ no monocromática, la presencia de la componente $K\alpha_2$ produce un ensanchamiento asimétrico de los perfiles.

En cuanto a las contribuciones instrumentales, pueden considerarse básicamente las siguientes (Snyder, 1993):

1. Anchura de la fuente de rayos X. En un difractómetro convencional, la fuente de radiación es el foco lineal de un tubo de rayos X. Se entiende por anchura efectiva de la fuente, las dimensiones de la proyección de este foco lineal en el plano normal al eje de rotación del goniómetro. Este factor produce un ensanchamiento de los perfiles simétrico e independiente del ángulo. Sus efectos pueden reducirse utilizando rendijas de divergencia más estrechas.
2. Muestra plana. Para mantener estrictamente la condición de focalización de Bragg-Brentano, la muestra debería curvarse progresivamente para seguir al círculo de focalización. Como la muestra es plana, esta condición no se cumple, y la imperfecta focalización origina un ensanchamiento asimétrico de los perfiles, principalmente a bajos ángulos.
3. Divergencia axial del haz incidente. El haz primario de rayos X tiene una considerable divergencia lateral, en la dirección del eje de rotación del goniómetro. Esta divergencia tiende a ensanchar el haz en el plano de focalización, produciendo una sustancial asimetría en el perfil, particularmente para valores angulares extremos ($< 20^\circ 2\theta$ y $> 160^\circ 2\theta$). Este

efecto puede corregirse mediante el empleo de rendijas de Soller.

4. Penetración de los rayos X en la muestra. Según disminuye el coeficiente de absorción, μ , de una muestra, el haz de rayos X penetra más profundamente, de manera que la superficie de difracción efectiva se aleja del círculo de focalización. Este factor introduce una asimetría en los perfiles para materiales con bajo coeficiente de absorción.
5. Rendija receptora. La anchura de la rendija de recepción del haz difractado determina la intensidad de la reflexión, de tal forma que cuanto más ancha sea la rendija mayor será la intensidad del pico. Sin embargo, el incremento en la apertura de la rendija provoca un ensanchamiento en los perfiles que se traduce en una pérdida de poder resolutivo. Este ensanchamiento es simétrico e independiente del ángulo de difracción.

La anchura y los parámetros de forma de los perfiles $g(x)$ varían suavemente con 2Θ . Para un difractómetro convencional, la variación típica en el valor de FWHM –que puede obtenerse a partir de un material estándar- es la que muestra la figura 2.2.6. La curva presenta un mínimo poco acusado en torno a los $40^\circ 2\Theta$, y a partir de este valor las anchuras se incrementan, gradualmente para valores angulares intermedios, y de forma rápida para ángulos altos.

Esta variación es indicativa de la resolución instrumental, y se describe habitualmente utilizando la ecuación de Caglioti *et al.* (1958), inicialmente empleada en el ámbito de la difracción de neutrones:

$$(\text{FWHM})^2 = U \text{tg}^2\Theta + V \text{tg}\Theta + W \quad (\text{ec. 2.2.9})$$

Los parámetros U, V y W son característicos del dispositivo instrumental empleado y de la fuente de radiación.

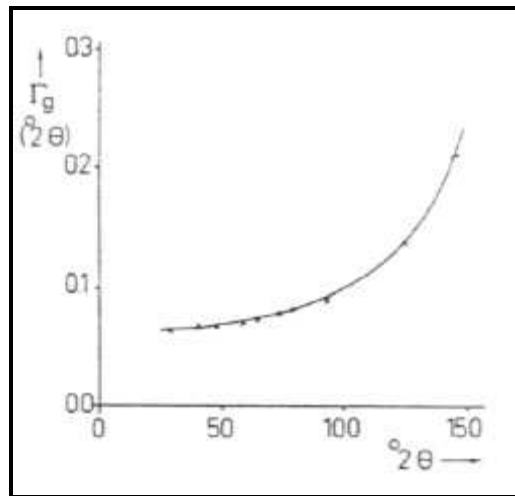


Figura 2.2.6. Función de resolución instrumental para un difractómetro convencional con radiación estrictamente monocromática (**Cu K α 1**) obtenida a partir de una muestra estándar de BaF₂. (según Louër y Langford, 1988).

Por consiguiente, el análisis del perfil real de un pico de difracción no puede realizarse sin efectuar previamente una separación de las contribuciones microestructurales e instrumentales, que permita restituir el perfil $f(x)$ a partir de $h(x)$ y $g(x)$. La operación que permite efectuar esta separación se conoce con el nombre de deconvolución, y forma parte de las etapas de todo análisis microestructural.

2.2.6.2 Consideraciones previas al análisis microestructural.

Un análisis microestructural completo consta de tres etapas:

- a) obtención de los registros de DRX

- b) corrección de los perfiles experimentales
- c) cálculo de parámetros microestructurales

En este apartado comentaremos aspectos de interés relativos a los procedimientos implicados en las etapas a) y b).

Las condiciones experimentales empleadas en la obtención de los registros de DRX son de gran importancia, y conciernen principalmente a la preparación de la muestra y a las condiciones de medida. Si nos centramos en el segundo aspecto, hay que indicar que el análisis de perfil en difracción de polvo requiere sobre todo obtener registros de calidad.

La calidad de un registro implica precisión en las medidas, tanto de la posición de los picos como de las intensidades. Estas últimas son fundamentales ya que definen el perfil de difracción. Si, como es habitual, se utiliza un difractómetro trabajando en modo discontinuo, la precisión en la medida de la intensidad se mejora aumentando el número de cuentas acumuladas en cada paso y/o el número de pasos medidos en el rango angular considerado, hasta el punto en que la varianza estadística del registro de cuentas sea despreciable en relación con otras fuentes de error (Hill, 1993). Como norma práctica para conseguir un nivel adecuado de precisión, puede considerarse que las condiciones de medida (principalmente el tiempo por paso) han de ajustarse de tal modo que el máximo del pico sobrepase, en la medida de lo posible, 5.000 cuentas (Plevert, 1990). Las condiciones necesarias para el cumplimiento de esta norma dependerán, lógicamente, del material a estudiar.

Respecto a las correcciones que hay que aplicar a los perfiles, tanto a $h(x)$ como a $g(x)$, las principales son: **1)** eliminación de $K\alpha_2$, **2)** corrección de Lorentz polarización, y **3)** eliminación del fondo. La deconvolución sería también una corrección de perfil, aunque aplicada sólo a $h(x)$.

La contribución de $K\alpha_2$ al perfil de difracción experimental puede evitarse si se emplea monocromador. Cuando esto no es posible,

circunstancia bastante común, entonces hay que trabajar con el característico doblete $K\alpha$ (1+2). En estas condiciones, la eliminación del ensanchamiento producido por $K\alpha_2$ puede hacerse mediante procedimientos de cálculo ideados con esta finalidad (Delhez y Mittemeijer, 1975). La utilización de técnicas de ajuste de perfil ofrece otro modo de eliminar la contribución de $K\alpha_2$. En este caso, el perfil a estudiar se ajusta a dos picos, el originado por $K\alpha_1$ (que aparece a un valor de 2θ inferior) y el originado por $K\alpha_2$.

La corrección de factores dependientes de θ , como el factor de Lorentz-polarización, también ha de ser considerada. El ensanchamiento producido por este factor es relativamente pequeño para valores de $2\theta < 30^\circ$, siendo en cambio más importante para reflexiones correspondientes a valores angulares elevados (Delhez *et al.*, 1977).

La correcta estimación de la línea de fondo del registro es determinante en la calidad de los datos obtenidos. Generalmente la línea de fondo se elimina suponiendo una variación lineal de ésta con 2θ . La sobreestimación del fondo puede conducir al truncamiento del perfil, originando errores importantes. En el análisis de Fourier de los perfiles, uno de estos errores es el llamado "efecto gancho" (*hook effect*) (Young *et al.*, 1967). Los métodos de ajuste de perfil obvian este problema en gran medida, ya que el análisis se hace sobre el perfil modelado, esto es, sobre la función analítica que sustituye al perfil experimental.

A continuación se describe el método de análisis microestructural empleado en este estudio.

2.2.6.3 Método de la función de Voigt

Fundamentos del método

Este método se basa en el hecho de que el perfil de un pico de difracción puede describirse en primera aproximación por la

convolución de una curva de Cauchy (Lorentz) y una curva de Gauss. El resultado de esta convolución es la llamada función de Voigt, introducida por Langford (1978) en el análisis de los perfiles de difracción.

Las dos principales contribuciones microestructurales al ensanchamiento de los picos de difracción, tamaño de los cristalitos y distorsiones, originan perfiles distintos. Así, los efectos de tamaño producen una distribución de intensidades de tipo lorentziano, mientras que las distorsiones dan lugar a una distribución gaussiana (Halder y Wagner, 1966; Nandi y Sen Gupta, 1978; Langford, 1978). Por lo tanto, el perfil $K\alpha_1$ de difracción puro $f(x)$, deformado por estas dos contribuciones, se puede describir como el producto de convolución:

$$f(x) = f_G(x) * f_C(x) \text{ (función de Voigt) } \quad (\text{ec. 2.2.10})$$

donde los símbolos C y G caracterizan las componentes de Cauchy y de Gauss.

Por otra parte, se ha encontrado experimentalmente que la función instrumental $g(x)$ también puede describirse adecuadamente como una función de Voigt, predominando a bajos ángulos ($2\theta < 90^\circ$) un perfil de tipo gaussiano y un perfil de Cauchy para ángulos superiores:

$$g(x) = g_G(x) * g_C(x) \quad (\text{ec. 2.2.11})$$

Por consiguiente, la función $h(x)$ que describe al perfil experimental queda descrita según:

$$h(x) = [f_G(x) * f_C(x)] * [g_G(x) * g_C(x)] \quad (\text{ec. 2.2.12})$$

Voigt

Voigt

Dado que el operador de convolución $*$ es conmutativo y asociativo, reorganizando se tiene:

$$h(x) = [f_G(x) * g_G(x)] * [f_C(x) * g_C(x)] \quad (\text{ec. 2.2.13})$$

Gauss

Cauchy

Voigt

o de forma más abreviada:

$$h = h_G * h_C \quad (h_G = f_G * g_G, h_C = f_C * g_C) \quad (\text{ec. 2.2.14})$$

La función de Voigt $h(x)$ tiene una forma variable, ya que su perfil se modifica según la proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy. Para describir de manera unívoca el perfil de una función de Voigt se emplea el llamado factor de forma Φ , siendo $\Phi = \text{FWHM}/\beta$. El valor de Φ oscila desde $\Phi_C = 0,63662$ para un perfil lorentziano, hasta $\Phi_G = 0,93949$ para un perfil gaussiano. El factor de forma da una medida del peso relativo de las componentes de Gauss y de Cauchy en el perfil.

La proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy al perfil de Voigt puede expresarse empleando la anchura integral β de los picos de difracción, con lo que obtenemos:

$$\beta_G / \beta \text{ (Gauss)}, \quad \beta_C / \beta \text{ (Cauchy)}$$

siendo β_G y β_C las anchuras integrales del perfil gaussiano y lorentziano respectivamente. Para determinar en el perfil de difracción el valor de cada contribución se utilizan las *relaciones del análisis de Voigt*, obtenidas empíricamente por de Keijsers *et al.* (1982):

$$\beta_C = \beta [2,0207 - 0,4803\Phi - 1,7756\Phi^2] \quad (\text{ec. 2.2.15})$$

$$\beta_G = \beta [0,6420 + 1,4187(\Phi - 2/\pi)^{1/2} - 2,2043\Phi + 1,8706\Phi^2] \quad (\text{ec. 2.2.16})$$

(a la inversa, también es posible obtener β y Φ a partir de β_C y β_G mediante expresiones análogas)

Estas relaciones se aplican al perfil experimental $h(x)$ y al perfil instrumental $g(x)$. Asumiendo que $h(x)$, $g(x)$ y $f(x)$ son funciones de Voigt, y conociendo para cada perfil el factor de forma Φ y la anchura integral β , pueden calcularse β_C y β_G ($\beta_C^h, \beta_C^g, \beta_G^h$ y β_G^g).

Una vez conocidos β_C y β_G , se procede a obtener por deconvolución las componentes de Gauss y de Cauchy del perfil de difracción de $f(x)$.

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g \quad (\text{para un perfil de Cauchy}) \quad (\text{ec. 2.2.17})$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad (\text{para un perfil de Gauss}) \quad (\text{ec. 2.2.18})$$

Separación de los efectos de tamaño y distorsión.

Se considera que el efecto del tamaño de los cristalitos en el ensanchamiento se encuentra enteramente representado por la componente de Cauchy del perfil real, mientras que la contribución de las distorsiones queda recogida en la componente de Gauss. El tamaño aparente de los cristalitos se obtiene entonces a partir de la ecuación de Scherrer:

$$\langle D \rangle = \lambda / (\beta_C^f \cos \Theta) \quad (\text{ec. 2.2.18})$$

y el parámetro de distorsión es, según la ecuación:

$$e = \beta_C^f / 4 \text{tg} \Theta \quad (\text{ec. 2.2.19})$$

siendo λ la longitud de onda empleada (\AA) y Θ el ángulo de Bragg en radianes. En ambos casos β se expresa en la escala 2Θ .

El valor de e puede considerarse proporcional a la anchura integral de la distribución de las distorsiones reticulares, considerando la hipótesis de una curva de reparto gaussiana. Esta hipótesis forma parte de un modelo microestructural concreto, que puede diferir del empleado en otros métodos como el de Warren-Averbach. El parámetro e según el método de la función de Voigt puede por tanto comportarse de manera diferente al correspondiente a las distorsiones de red dentro de otro método.

Serrano et al. (1996) observaron la correlación lineal entre valores $\langle D_v \rangle$ obtenidos con este método y valores $\langle D_s \rangle$ (tamaño de cristalito ponderado en superficie) obtenidos por el método de Warren y Averbach, habitualmente considerado como más preciso, de donde se deriva la utilidad de este método simplificado.

Por último, los procedimientos de corrección de los efectos instrumentales y de análisis microestructural en este método, pueden resumirse en el siguiente esquema.

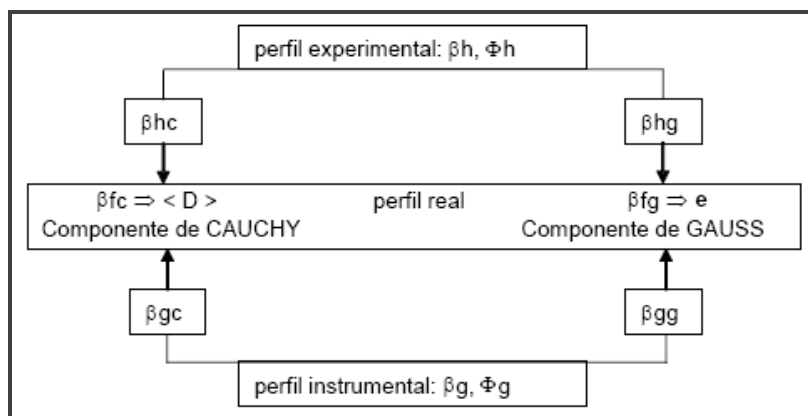


Figura 2.2.7. Esquema de procedimiento del método de Voigt.

2.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Teniendo en cuenta que la dirección de observación en los MEB (dirección del haz de electrones) es perpendicular a la superficie del porta muestras y que ésta sólo puede ser basculada unos pocos grados, a la hora de observar filosilicatos en una dirección perpendicular a las caras (001) se plantea un problema por la tendencia a la orientación de las láminas paralelamente a la superficie del portamuestras. Para facilitar la observación de cristalitos paralelamente a las caras (001) se ha desarrollado una técnica de preparación de muestras muy sencilla que permite que haya una gran cantidad de láminas con la orientación adecuada. Esta técnica básicamente consiste en preparar un agregado orientado de la muestra sobre una lámina metálica y su posterior disposición, a modo de porta muestra auxiliar sobre el portamuestras del microscopio, de manera que el borde del agregado quede dispuesto aproximadamente perpendicular al haz de electrones. Seguidamente se describe más detalladamente esta técnica (Clausell et al., 2007).

Se toma una lámina metálica de 1cm de largo por 4mm de ancho (medidas orientativas), se dobla por la mitad de su longitud hasta formar un ángulo aproximadamente de 90°.

Se prepara una suspensión muy diluida de la muestra en agua desionizada.

Se pipetea una parte de la muestra y se deposita una gota sobre una parte de la lámina metálica, dejando sin impregnar la parte de la lámina perpendicular. Por secado se obtiene un agregado orientado de las láminas de filosilicatos paralela a la cara de la lámina metálica.

La parte de la laminilla metálica no impregnada es adherida al porta del microscopio, quedando la parte que contiene el agregado perpendicular a la superficie del portamuestras. De esta manera conseguimos que gran cantidad de filosilicatos se dispongan con sus planos (001) paralelos al haz de electrones (véase figura 2.2.8).

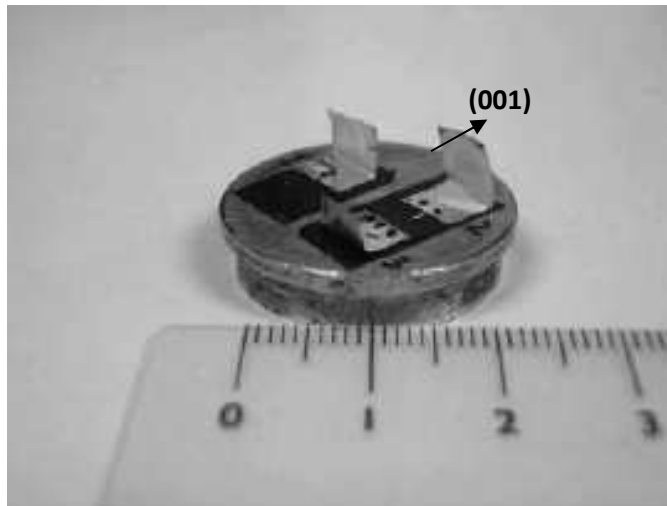


Figura 2.2.8. Conjunto de láminas metálicas dispuestas sobre el portamuestras del microscopio, con los agregados orientados dispuestos en paralelo al haz del microscopio.

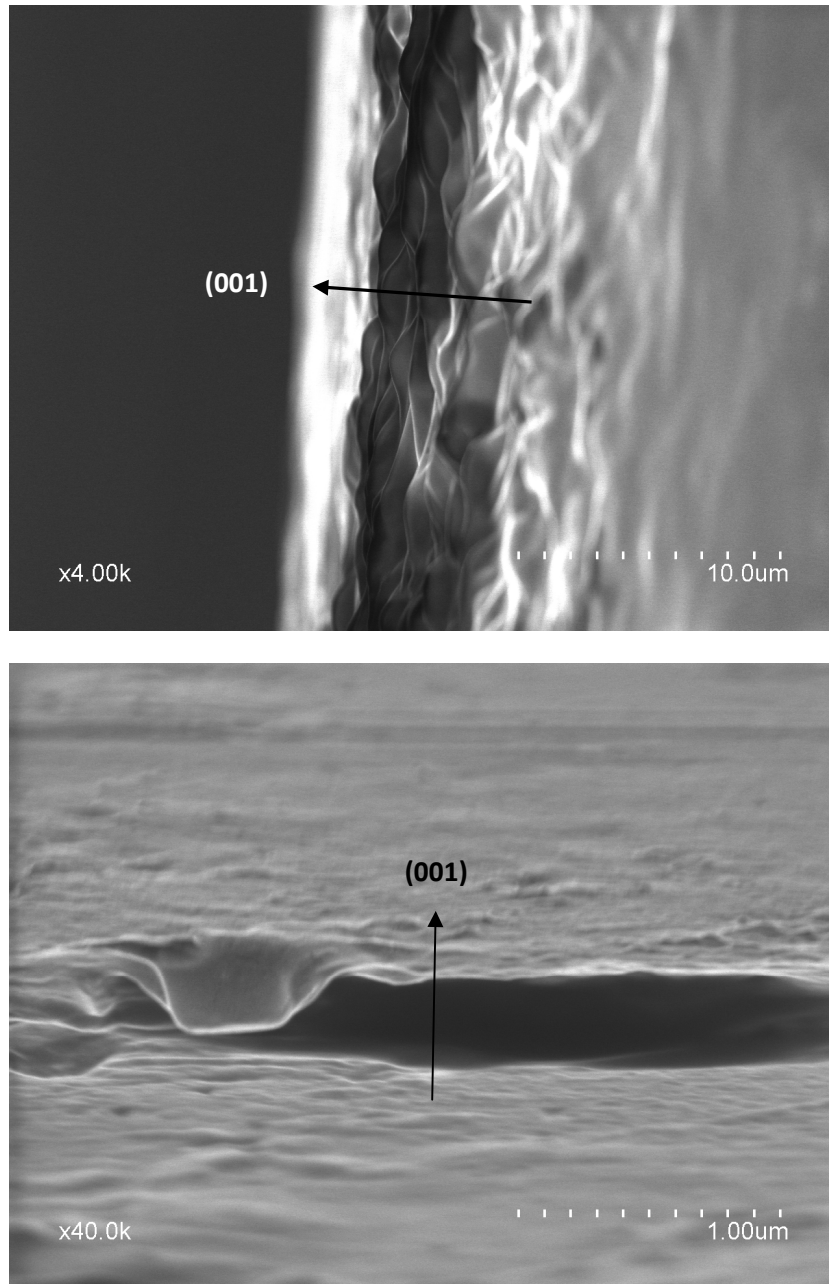


Figura 2.2.9. Láminas esmectita con las normales (001) perpendiculares al plano de observación (haz de electrones). EST (arriba) y BHT (bajo).

Las partículas de filosilicatos se orientan paralelamente a la lámina metálica, de manera que sus espesores quedan perpendiculares al haz de electrones (Clausell et al., 2007). La muestra en el MEB se encuentra recibiendo un haz continuo de electrones; las arcillas son en general malas conductoras, lo que provoca que se carguen eléctricamente y que provoquen brillos y descargas al ser observadas. Estos fenómenos, que dificultan la adquisición de imágenes, son más intensos a mayor aumento y voltaje. Para el estudio microestructural se requiere alcanzar altos aumentos y por lo tanto es necesario emplear altos voltajes, el problema de que se cargue la muestra no es despreciable en las muestras de filosilicatos. El objetivo de utilizar una lámina metálica para depositar en ella la muestra es en aprovechar su carácter conductor para facilitar que la muestra se descargue eléctricamente a través de ella.

El interés de que la suspensión preparada sea muy diluida se basa en el propósito de lograr que el agregado orientado que se forma sobre la lámina metálica no presente un gran espesor; al presentar un pequeño espesor, la muestra está en su mayor parte en contacto con el porta, con lo cual se consigue, en primer lugar que la muestra se descargue eléctricamente con más facilidad, y en segundo lugar, que sufra menos vibraciones al recibir el impacto del chorro de electrones, mejorando así las condiciones de adquisición de imágenes.

El equipo de MEB utilizado para efectuar las observaciones ha sido un Hitachi S-4800, con cañón de emisión de campo (FEG) con una resolución de 1.4nm a 1kV. Este equipo dispone de detector retrodispersados, detector de RX Bruker, detector de transmitida, el programa QUANTAX 400 para hacer microanálisis y los cinco ejes motorizados. Previamente a la introducción del porta en el microscopio, las muestras fueron metalizadas con un baño de oro en un metalizador modelo Struers Epovac, con tiempos de metalizado de un minuto. La adquisición de imágenes en soporte informático fue realizada con el programa EMIP suministrado por Hitachi y disponible en un ordenador conectado al equipo de MEB. Las medidas de

espesor de partícula se efectuaron con el programa ImageJ que permite realizar medidas sobre imágenes digitales.



Figura 2.2.10. Equipo de MEB , Hitachi S-4800

2.2.8 Determinación del tamaño de partícula por difracción láser.

Las distribuciones de tamaño de partículas de las fracciones de cada una de las arcillas fueron medidas por difracción láser ("dispersión de luz láser de ángulo bajo", LALLS, por sus siglas en Inglés) en un Malvern Mastersizer 2000 equipado con una unidad de dispersión en húmedo de 100 ml. El concepto de este aparato se basa en que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Las muestras se dispersaron en agua desionizada y se sometieron a ultrasonidos para desagregar las partículas. Una pequeña cantidad de cada muestra fue añadida a la unidad de dispersión mediante una pipeta, sin superar el grado de obscuración, determinado en un rango óptimo entre el 5 y el 10 %. La suspensiones diluidas se recircularon a través de la unidad óptica desde la unidad de dispersión. Un instrumento de estas características consiste en una fuente de luz coherente con una longitud de onda fijada como una luz roja del láser de helio-neón, una fuente de luz azul adicional y un detector. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el haz de láser y partículas pequeñas dispersan la luz en todos los ángulos. Los datos de intensidad de dispersión angular se analizan, para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, según la teoría de Mie de dispersión de la luz. El tamaño de partícula se da como un volumen de una esfera de diámetro equivalente. La teoría de Mie fue desarrollada para predecir la forma en que la luz es dispersada por las partículas esféricas y se ocupa de la forma en que la luz pasa a través de, o es adsorbida por, la partícula. Esta teoría es más precisa que la preexistente debida a Fraunhofer, pero se precisa conocer alguna información específica sobre las partículas, como su índice de refracción y su absorción.



Figura 2.2.11. Analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer 2000.

2.2.9 Análisis “Multiple light scattering” (MLS), Turbiscan 2000.

En este apartado se describe el procedimiento de análisis granulométrico y tipo de sedimentación de las suspensiones utilizando el equipo Turbiscan MA 2000. En este trabajo nos hemos centrado básicamente en definir el tipo de sedimentación que se produce en las muestras, en calcular la velocidad de sedimentación de las partículas y el tamaño medio de partícula.

2.2.9.1 Principio de la medición.

Los fundamentos y principios del Turbiscan LAB 2000 han sido bien explicados, respectivamente, en Bru et al. (2004), Mengual et al. (1999) y Share y Arhaliass (1998) El principio de operación se puede ver en la figura 2.2.10. Consiste en escanear por pulsos con una fuente de luz cercana al infrarrojo ($\lambda=850$ nm) una celda cilíndrica que contiene la muestra en suspensión. Algunos de los fotones sufren desviación y son dispersados en todas direcciones (luz dispersa). Otros atraviesan la muestra sin desviación al no encontrar partículas en la trayectoria de su recorrido (luz transmitida). La luz retrodispersada a 135° y la transmitida a 0° son registradas

simultáneamente, paso por paso, cada 40 μm y convertidas en dos espectros, como se muestra en la figura 2.2.14. El Turbiscan Lab 2000 (véase figura 2.2.12) hace varias exploraciones a diferentes tiempos preprogramados, las medidas obtenidas de retrodispersión y de transmisión de los flujos se muestran en la ordenada y la altura de la celda en la abscisa (véase figura 2.2.14). La evolución de estas señales permite la determinación de la velocidad de la interfase superior (interfase entre el sobrenadante y la suspensión, la cual corresponde a la media de la velocidad de asentamiento de la partícula $v_{(t)}$) en el camino. En la base de la celda, el porcentaje de luz retrodispersa aumenta, permitiéndonos registrar la evolución de la interfase inferior (interfase entre el sedimento y la suspensión). La evolución de las dos interfases, superior e inferior dependen de las características de las partículas primarias, los aglomerados, y el líquido suspensionante. Según las teorías de Mie, Rayleigh.



Figura 2.2.12. Turbiscan Lab 20000.

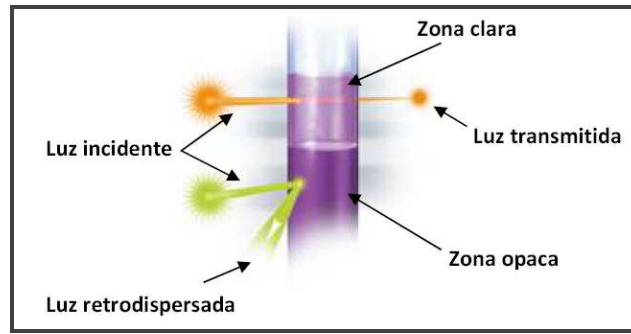


Figura 2.2.13. Principio de funcionamiento del Turbiscan 2000.

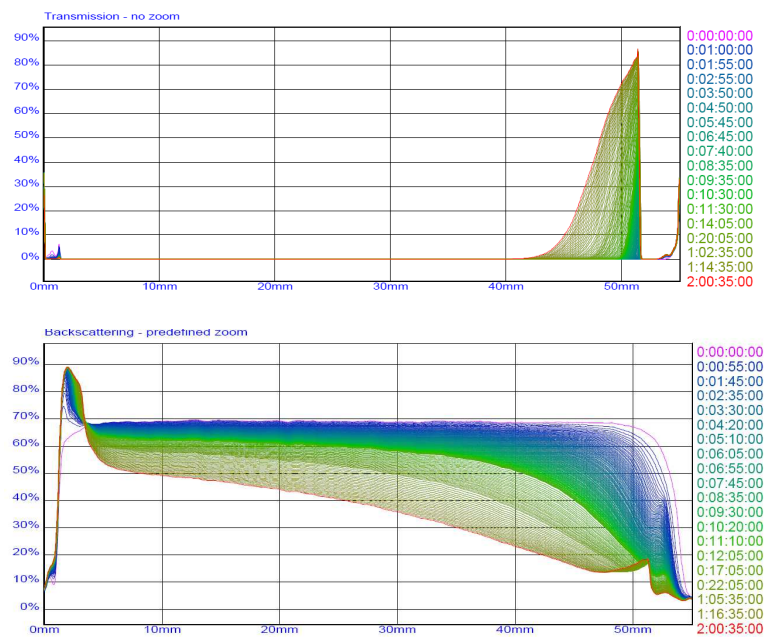


Figura 2.2.14. Ejemplo de una superposición de perfiles de sedimentación de una muestra inestable. % transmisión (arriba) y % de retrodispersión (bajo) frente altura de celda en función del tiempo.

2.2.9.2 Elección de las zonas de estudio.

Los perfiles de transmisión y de retrodispersión obtenidos representan el estado de una suspensión en una columna de sedimentación. Los perfiles reflejan los distintos fenómenos que pueden ocurrir, como son espumado, aglomeración, sedimentación etc. Todos estos fenómenos, que serán ampliados mas adelante, pueden ocurrir simultáneamente y se puede seguir la evolución de las partículas en función del tiempo a través de la distancia recorrida en la columna de suspensión y la variación de la luz transmitida o retrodispersada. En función de la zona a estudiar y su clarificación u obscuración, se puede elegir la trasmisión o retrodispersión para conocer los fenómenos que están ocurriendo y la evolución de la suspensión.

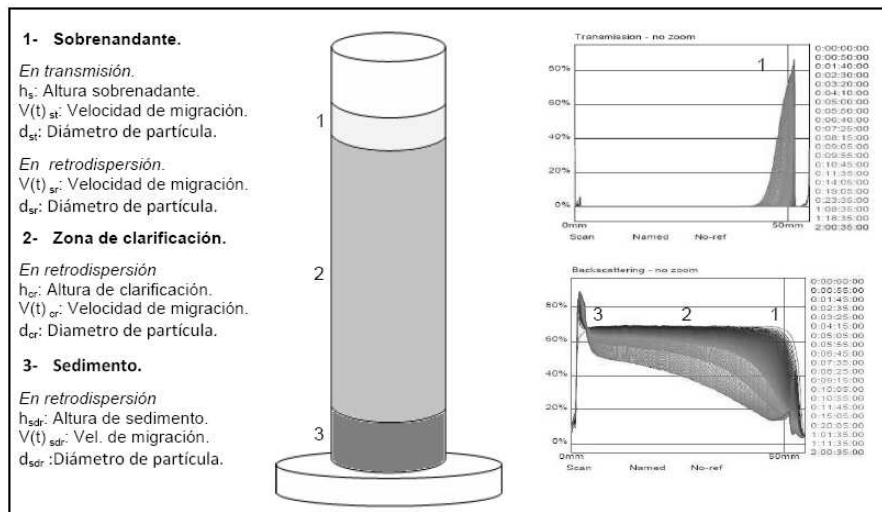


Figura 2.2.15. Zonas de sedimentación en una columna, gráficos de transmisión y retrodispersión obtenidos y parámetros calculados.

De los gráficos de trasmisión estudiaremos datos relativos a zonas de la suspensión que se clarifican con el tiempo. Dichos

gráficos permiten estudiar alturas, velocidades de migración de partículas y diámetros medios de las mismas.

Por el contrario la retrodispersión es útil para el estudio de zonas que no clarifican u oscurecen, permitiendo estudiar los mismos parámetros y alturas de sedimento.

2.2.9.3 Análisis de estabilidad.

El analizador óptico permite controlar y cuantificar fenómenos de inestabilidad invisibles para el ojo en ensayos tradicionales de estabilidad en probetas de vidrio. En esta sección damos algunos ejemplos típicos de inestabilidades y la forma en que se detectan mediante esta técnica.

Suspensión estable.

En la figura 2.2.16 se puede observar el gráfico típico de una suspensión estable. No hay variación de retrodispersión en altura de la probeta a lo largo del tiempo que dura toda la experiencia.

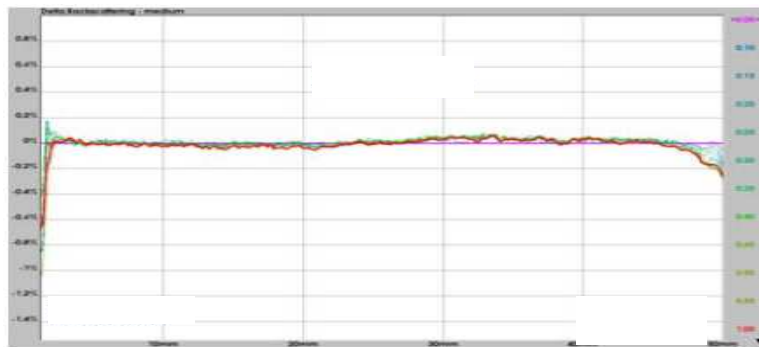


Figura 2.2.16. Perfiles de retrodispersión típicos de una suspensión estable.

Migración de partículas con “espumado”.

El espumado es un fenómeno de inestabilidad común encontrado para emulsiones cuando la fase dispersa tiene una densidad más baja que la fase continua. Puede asociarse a coalescencia o floculación y a menudo generan una fase separada. El espumado se detecta como resultado del cambio de concentración entre la parte superior y la parte inferior de la célula de medición (véase figura 2.2.17).

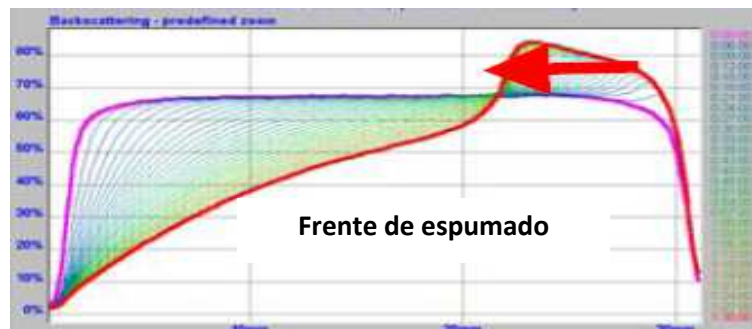


Figura 2.2.17. Perfil de retrodispersión de un fenómeno de espumado y clarificación.

Podemos observar claramente una disminución del flujo de luz retrodispersada en la parte inferior de la muestra debido a la menor fracción de volumen de partículas en esta región (clarificación) y, por otro lado, un aumento del nivel de la retrodispersión en la parte superior de la muestra debido al aumento de la densidad de las partículas durante la formación de espuma. Es entonces posible analizar la cinética de formación de espuma a través de la evolución en el tiempo entre la zona superior e inferior.

El mismo tipo de comportamiento se observa para los procesos de sedimentación con un aumento del nivel de la retrodispersión en la parte inferior y la disminución en la parte superior de la muestra.

Variación de tamaño de partículas por fenómenos de coalescencia y floculación.

La coalescencia y la floculación son fenómenos físico-químicos muy diferentes pero conducen a perfiles similares. Ambos fenómenos pueden ser diferenciados, ya que la coalescencia consiste en la fusión de las gotas por acercamiento, mientras que las partículas se adhieren durante un proceso de floculación o agregación. En algunos casos la floculación de las gotitas puede conducir a la coalescencia. La variación de tamaño de las partículas inducida por estos fenómenos se detecta, ya que conduce a una disminución de la nivel de retrodispersión sobre toda la altura de la muestra debido a una disminución de la probabilidad de que los fotones encuentren partículas en su trayectoria, por otro lado las partículas que han aumentado su tamaño por causa dicha floculación, dispersan la luz en menor ángulo que las pequeñas. (véase figura 2.2.18).

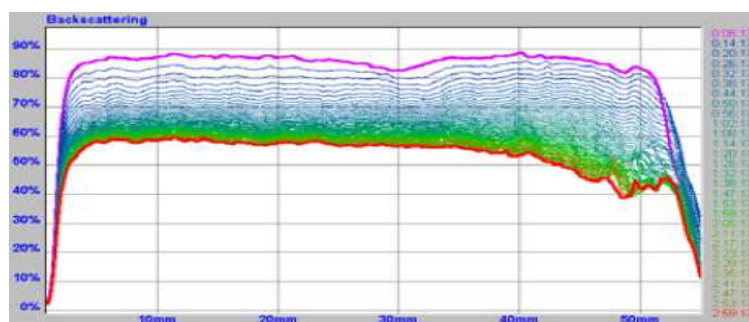


Figura 2.2.18. Perfiles de retrodispersión típicos de una coalescencia o una floculación.

La figura 2.2.16 muestra efectivamente una disminución del nivel de retrodispersión en todas partes de la célula durante un proceso de coalescencia.

Floculación por contracción.

Una de las inestabilidades comunes que tienen lugar en la formulación de una emulsión es la floculación por envejecimiento (Aronson, 1989). Cuando especies coloidales como micelas (nuestro caso), polímeros no absorbentes o microemulsiones coexisten con gotas más grandes, pueden aparecer fuerzas de contracción dado que las partículas pequeñas inducen presión osmótica sobre las más grandes. Si dos gotas de la emulsión se acercan a una distancia tal que impide que las especies más pequeñas puedan pasar entre las dos, se crea una presión desigual. En un momento dado las dos gotas de la emulsión se comprimirán y flocularán. Una de las principales características de esta inestabilidad es que es reversible tras la dilución, puesto que las fuerzas de contracción son fuerzas de atracción de baja energía. Sin embargo, este fenómeno puede ser muy difícil de observar, ya que no siempre aparece una separación de fases.

En la figura 2.2.19 se observa como la muestra es inestable con respecto a la floculación (variación de la retrodispersión en el medio de la muestra), lo que conduce a la formación de “espuma”.

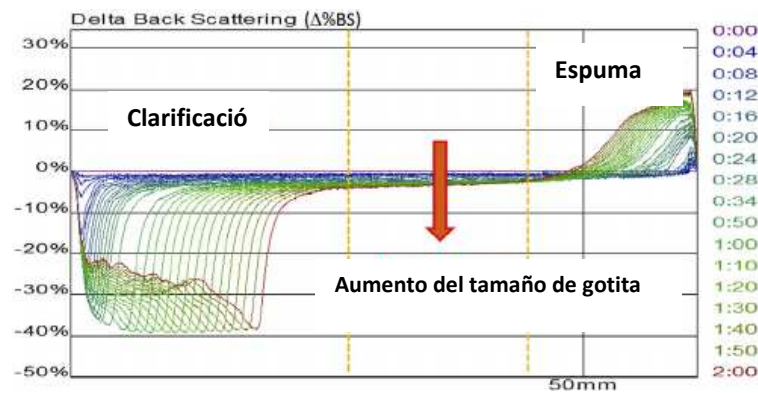


Figura 2.2.19. Perfiles de retrodispersión (Ref. mode) típicos de una floculación por reducción.

Migración de partículas con formación de sedimento.

La sedimentación es el proceso por el cual las partículas sólidas en suspensión en un medio sólido, caen debido a efecto de su peso. Este proceso, descrito por primera vez por Kynch en 1952, se produce de acuerdo con diferentes mecanismos, dependiendo tanto de la fracción de volumen de sólido y la capacidad de cohesión de las partículas.

En la industria los productos generalmente no experimentan un único fenómeno de inestabilidad, sino varios al mismo tiempo. El Turbiscan permite una visualización macroscópica de la estabilidad de dispersiones concentradas, y es posible discriminar varias desestabilizaciones. Los perfiles obtenidos, en este caso, son una combinación de los descritos anteriormente.

En el presente trabajo, en el apartado correspondiente, estamos especialmente interesados en los fenómenos de sedimentación propios de las suspensiones de sólidos en un medio líquido, como son las suspensiones de arcillas en agua.

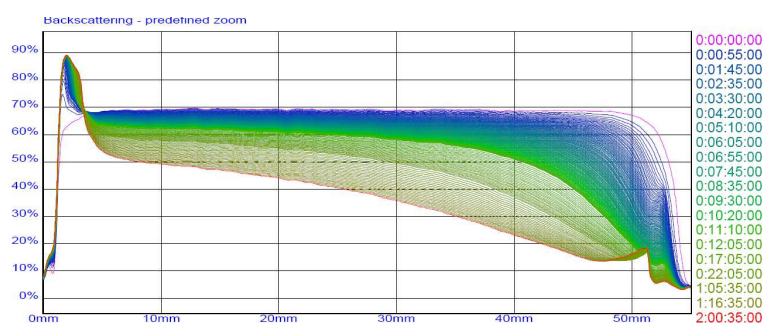


Figura 2.2.20. Perfil de retrodispersión de una suspensión con sedimentación en la base de la probeta.

Las suspensiones sedimentan de forma diferente dependiendo de las propiedades superficiales de las partículas, la

fracción de volumen de sólidos y las propiedades fisicoquímicas del medio dispersante. Por ejemplo, las partículas no cohesivas de una suspensión acuosa sedimentan de forma aislada a bajas fracciones en volumen, mientras que a altas fracciones en volumen sedimentan en masa. Las partículas cohesivas, por otra parte, es probable que se aglomeren antes de que los aglomerados sedimenten ya sea solos o en pequeños grupos. Los perfiles de retrodispersión y de transmisión distinguen diferentes métodos de sedimentación primaria.

Jdid (1999) distingue cinco modos de sedimentación: Sedimentación individual (en suspensiones suficientemente diluidas), sedimentación por aglomeración (en suspensiones de partículas cohesivas), sedimentación en masa (en suspensiones concentrada en que el movimiento ascendente del líquido es normal), sedimentación por compresión (en suspensiones concentradas cuya estructura es lo suficientemente compacta como para desarrollar las fuerzas de compresión) y la sedimentación heterogénea (en suspensiones, donde se interrumpe el movimiento ascendente del líquido).

a) *Sedimentación individual.*

Este modo de sedimentación se produce cuando la fracción en volumen de sólidos es aproximadamente menos del 1% en volumen. Se caracteriza por la formación de un gradiente de concentración a lo largo de la columna de sedimentación ligado a la migración de partículas figura 2.2.21. También se observa que la luz transmitida es prácticamente nula debido a la concentración en sólidos y a la inestabilidad relativa de la suspensión que conduce a una fracción homogénea sobre toda la columna sedimentación; sin clarificación en la parte superior de la columna. La transferencia de materia se produce en pequeña cuantía en la parte superior de la columna, hacia abajo, ningún signo tangible que indique que hay transferencia con la excepción del gradiente de concentración.

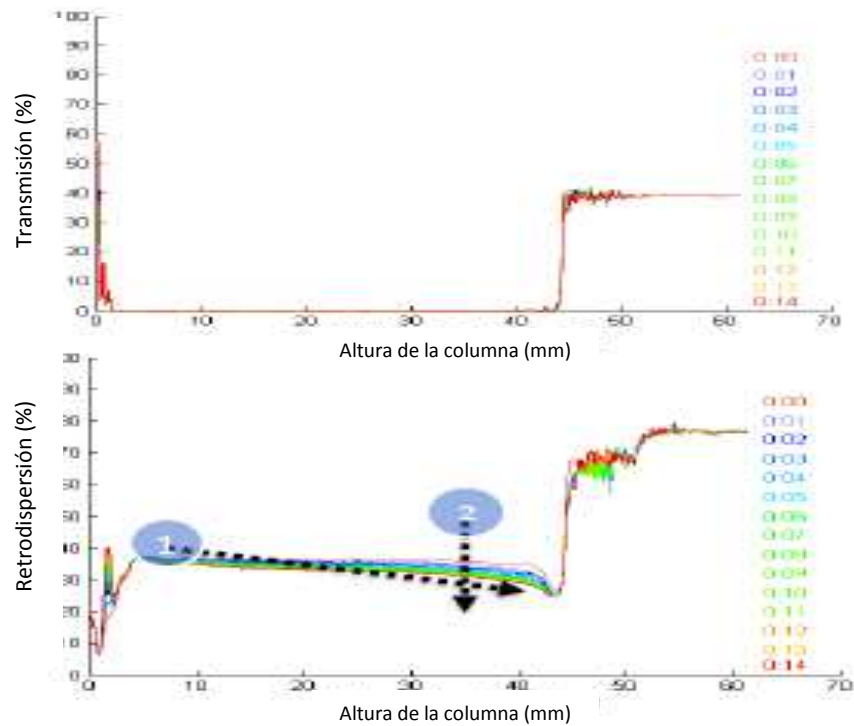


Figura 2.2.21. La sedimentación individual de un caolín 0,39% v . (1) Inclinación de la señal de retrodispersión.(2) Disminución de la señal retrodispersión en la parte superior de la columna (Bongono, 2010).

b) *La sedimentación en masa.*

La sedimentación en masa se caracteriza por la formación de un frente de sedimentación neto que se desplaza hacia la base de la columna (véase figura 2.2.22). Este frente de sedimentación aparece en la parte superior de la columna de sedimentación, presentando una interfase con la zona sobrenadante. Es la única interfase, puesto que visualmente el sedimento apenas se distingue de la suspensión, no se aprecia visualmente las interfases. También se caracteriza por un ligero aumento en el nivel de transmisión en la parte superior de la columna debido a la sedimentación de partículas. Asimismo, el nivel de retrodispersión en la parte inferior de

la columna aumenta como resultado de un aumento de la concentración de las partículas (por migración de las mismas). La transferencia de material está representada por la intersección de los perfiles en los últimos tiempos en relación con el inicio de sedimentación con el perfil en $t = 0$. El perfil en $t = 0$ es considerado por convenio como el inicio real del perfil de sedimentación. Como ejemplo, algunos de estos puntos de cruce se indican mediante cruces en los perfiles de retrodispersión de la figura 2.2.22.

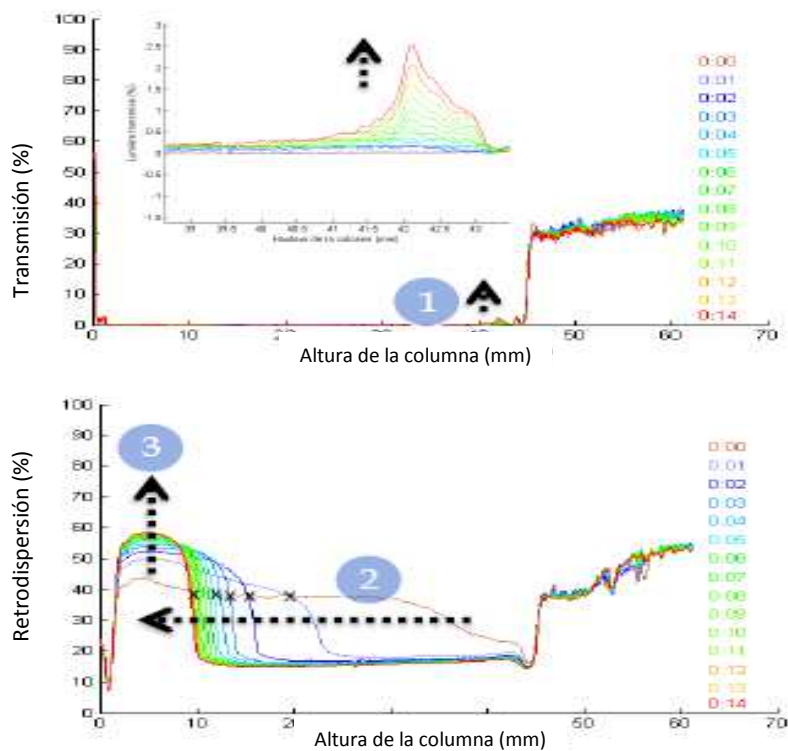


Figura 2.2.22. Perfiles típicos de sedimentación en masa. (1) Zona sobrenadante, (2) frente de sedimentación, (3) formación de sedimento (Bongono, 2010).

Para la suspensión de un material tipo caolín, la sedimentación en masa aparece cuando la fracción volumen excede de una determinada concentración (%v). Este umbral varía en función de la naturaleza de las partículas y su tamaño y la naturaleza del medio de vehículo líquido.

c) *Sedimentación por compresión.*

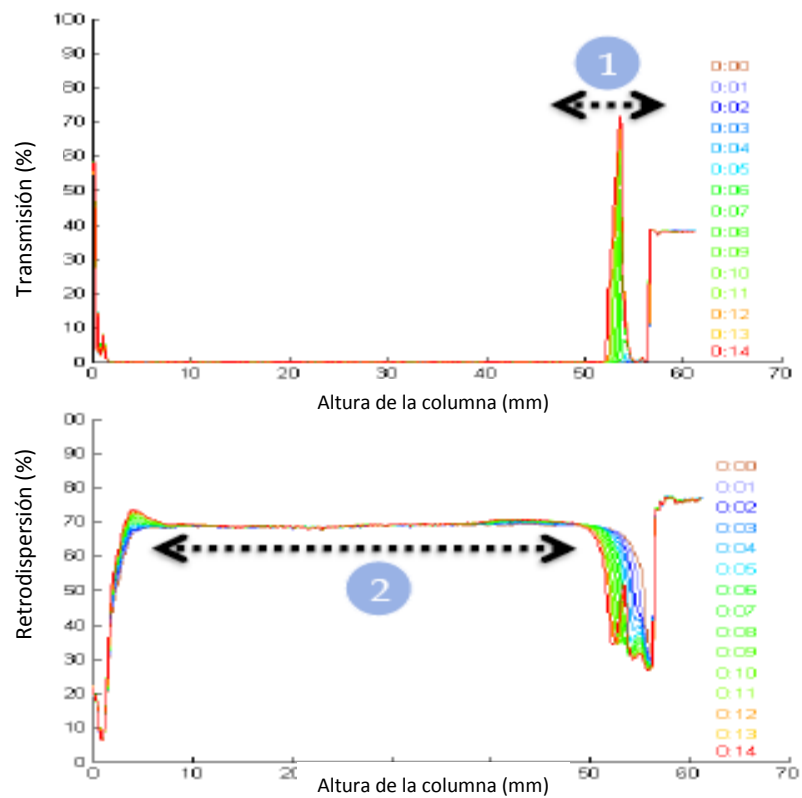


Figura 2.2.23. Perfiles típicos de sedimentación por compresión. (1) Sobrenadante (líquido expulsado de la zona de migración de partículas), (2) Zona de compresión (Bongono, 2010).

En este modo de sedimentación, las partículas sedimentan en capas (véase figura 2.2.23). Cada capa ejerce una fuerza de compresión a la capa subyacente que causa la expulsión del líquido de la columna continua. Contrariamente a sedimentación en masa, se forma un sedimento claramente identificable, diferente de la suspensión. En este caso, se forman dos interfases, una interfase superior que separa el sobrenadante de la suspensión, y una interfase inferior que separa la suspensión de los sedimentos.

d) La sedimentación heterogénea.

Se caracteriza por la formación de una estructura compacta entre las capas de partículas que sedimentan (véase figura 2.2.24). Esta estructura compacta impide el movimiento hacia arriba de líquido resultante de la formación de canales a través de la suspensión. En este modo de sedimentación se presenta una interfase única, la interfase superior. La interfase inferior desaparece porque el sedimento y la suspensión se confunden debido a las altas fracciones en volumen de sólido. En este tipo de suspensiones se forman dos zonas durante la sedimentación: un sedimento que ocupa aproximadamente $5/6$ de la altura de la columna y un líquido sobrenadante que ocupa $1/6$ de la columna de sedimentación. La sedimentación heterogénea se produce cuando la fracción de volumen es alta. La sedimentación por compresión y la sedimentación heterogénea no permiten determinar la cinética de la sedimentación de las partículas. De hecho, la elevada concentración de partículas disminuye considerablemente su posibilidad de migración.

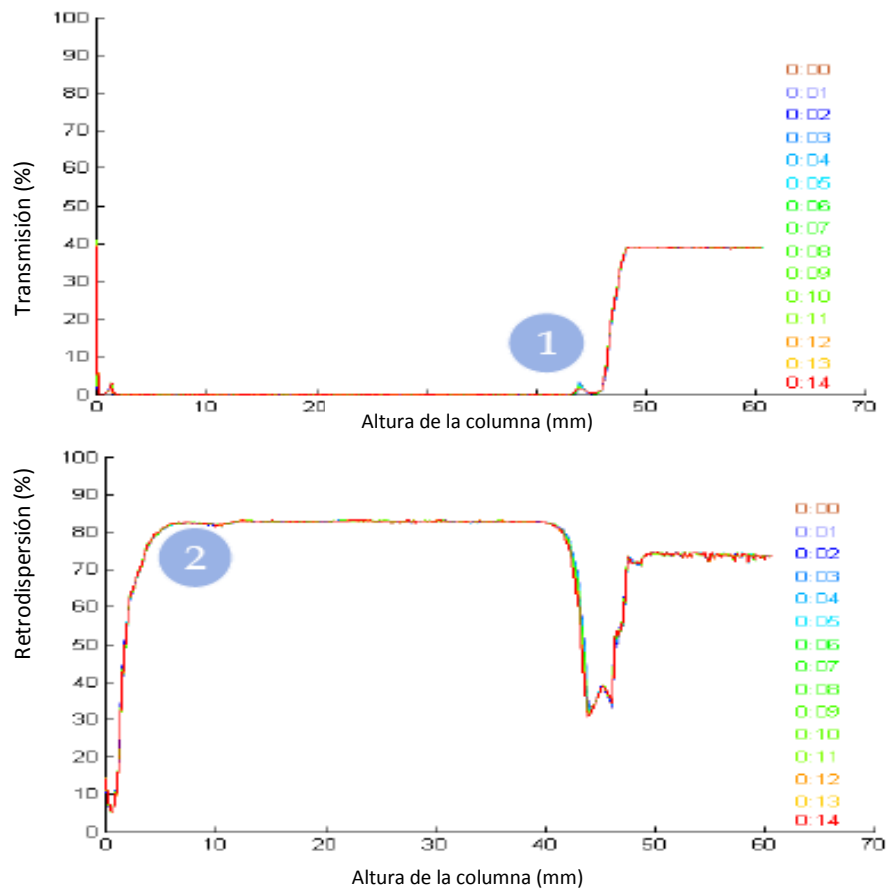


Figura 2.2.24. Perfiles típicos de sedimentación heterogénea. (1) Sobrenadante, (2) No existencia de sedimento en el fondo del tubo: se forma una estructura compacta que se hunde lentamente (Bongono, 2010).

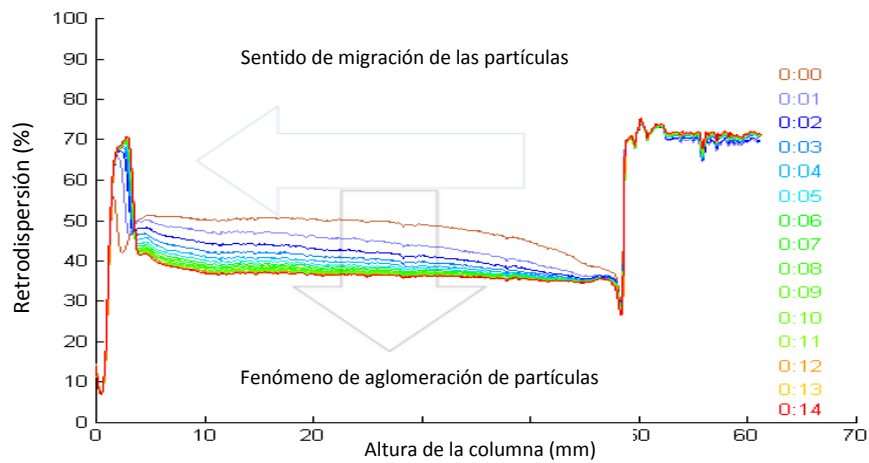
e) *Sedimentación por aglomeración.*

Figura 2.2.25. *Perfiles de retrodispersión de una sedimentación por aglomeración (Bongono, 2010).*

Se produce una aglomeración de partículas a lo largo de la altura de la muestra, indicada por el paralelismo de los perfiles de retrodispersión y una migración de partículas al fondo de la columna produciendo sedimentación (véase figura 2.2.25).

2.2.10 Determinación del potencial Z.

2.2.10.1 Consideraciones teóricas.

La mayoría de los líquidos contienen iones. Cuando se suspende una partícula cargada en un líquido, los iones de carga opuesta serán atraídos a la superficie de la partícula en suspensión. Es decir, una muestra cargada negativamente atrae iones positivos del líquido y por el contrario una muestra cargada positivamente atrae los iones negativos del líquido.

El desarrollo de una carga neta en la superficie de la partícula afecta la distribución de iones en la región interfacial circundante, dando lugar a una concentración de los contraiones (iones de carga opuesta a la de la partícula) cercanos a la superficie. Así, existe una doble capa eléctrica alrededor de cada partícula.

En la capa líquida que rodea la partícula hay dos partes. Una región interior, llamada capa de Stern, donde los iones están fuertemente unidos y otra exterior, difusa, región donde están menos firmemente unidas (véase figura 2.2.26). Dentro de la capa difusa hay un límite dentro del cual los iones y partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve (por ejemplo, debido a la gravedad), los iones dentro del límite se mueven con él, pero cualquier ión más allá de ese límite, no viaja con la partícula. Este límite es denominado superficie de corte hidrodinámico o plano deslizante.

El potencial que existe en este límite es conocido como potencial Zeta.

La magnitud del potencial zeta da una indicación de la estabilidad potencial del sistema coloidal. Es una dispersión de partículas finas sólidas, líquidas o gaseosas en una fase predominante. Esta técnica se ocupa de un sólido disperso en un líquido, o un líquido dispersado en un líquido, es decir, una emulsión.

Si todas las partículas en suspensión tienen un potencial zeta negativo o positivo elevado, entonces tienden a repelerse entre sí y no hay tendencia a flocular. Sin embargo, si las partículas tienen bajos valores de potencial zeta entonces no hay fuerza para evitar que las partículas se junten y floculen. La línea divisoria entre suspensiones estables e inestables se toma generalmente a + 30mV o -30mV. Partículas con potencial zeta más positivos que + 30mV o más negativos que -30mV se consideran normalmente estables.

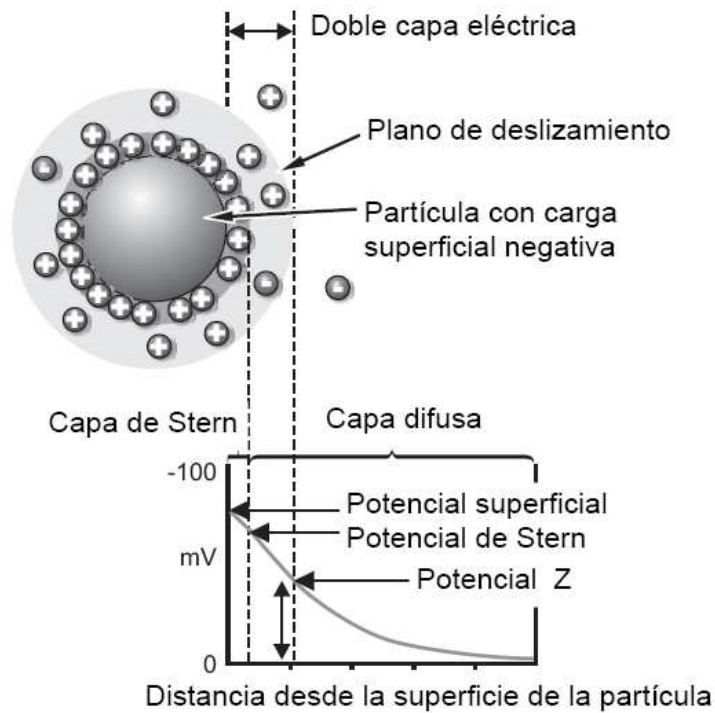


Figura 2.2.26. Modelo de la doble capa eléctrica.

El factor más importante que afecta el potencial zeta es el pH. Un valor de potencial zeta por sí solo sin un pH asociado es un número prácticamente sin sentido.

El pH para el cual el potencial zeta es cero, se llama punto isoeléctrico.

Una consecuencia importante de la existencia de cargas eléctricas en la superficie de partículas es que exhibirán ciertos efectos bajo la influencia de un campo eléctrico como es la electroforesis.

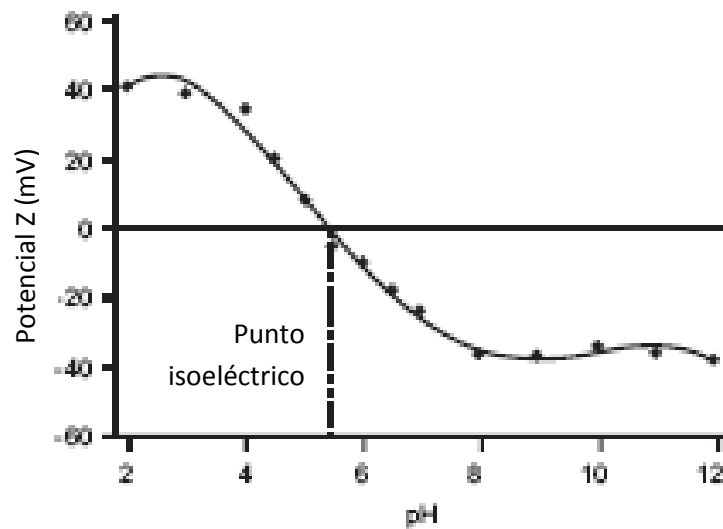


Figura. 2.2.27. Curva típica de potencial Z frente pH.

Electroforesis

Cuando se aplica un campo eléctrico a través de un electrólito, las partículas cargadas suspendidas en el electrolito son atraídas hacia el electrodo de carga opuesta. La viscosidad del medio actúa sobre las partículas y tienden a oponerse a este movimiento. Cuando el equilibrio es entre estas dos fuerzas opuestas, las partículas se mueven con velocidad, que depende de los siguientes factores:

Resistencia del campo eléctrico o gradiente de voltaje.

Constante dieléctrica del medio.

Viscosidad del medio.

Potencial Zeta.

La velocidad de una partícula en un campo eléctrico se conoce comúnmente como movilidad electroforética.

Así, se obtiene el potencial zeta de la partícula por aplicación de la ecuación de Henry (ec. 2.2.20).

$$UE = \frac{2 \epsilon \zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (\text{ec. 2.2.20})$$

Donde UE es la movilidad electroforética, ϵ es la constante dieléctrica, ζ es el potencial Z, $f(Ka)$ es la función de Henry y η es la viscosidad.

Dos valores de $f(Ka)$ se utilizan generalmente como aproximaciones para la determinación: 1,5 o 1,0.

Las determinaciones electroforéticas del potencial zeta se realizan habitualmente en medios acuosos y a concentración moderada de electrolitos. $f(Ka)$ en este caso es 1,5, (aproximación de Smoluchowski). Por lo tanto el cálculo del potencial zeta de la movilidad es directo para los sistemas que se ajustan al modelo de Smoluchowski, es decir, partículas mayores de aproximadamente 0,2 micras dispersadas en electrolitos que contienen más de 10^{-3} M de sal.

La aproximación de Smoluchowski se utiliza para la célula capilar en forma de U.

Para partículas pequeñas con constante dieléctrica baja $f(Ka)$ se toma 1,0 (aproximación de Huckel).

2.2.10.2 Potencial Z en filosilicatos.

CAOLINITA

Las partículas laminares de caolinita presentan cargas superficiales heterogéneas duales cuando se encuentran en suspensión. Las caras basales de las capas de caolinita siempre presentan valores de carga negativas para todos los valores de pH; Esto se debe a un bajo grado de sustitución isomorfa de cationes con

diferentes cargas dentro de la red. Por el contrario los bordes de las capas exhiben un carácter de carga dependiente del pH: positivo a pH bajo o negativo a pH alto. A pesar del carácter de doble carga, las partículas de caolinita siempre exhiben cargas negativas (ζ negativos) en solución para todos los valores de pH por encima del punto isoeléctrico (IEP). Ello se debe a que la superficie es mayor en ambas caras basales que en los bordes. La contribución de los bordes a la superficie total representa del 10 al 30 % (Zaman, 2002).

La viscosidad (o, más exactamente, la viscosidad aparente) es un parámetro de importancia en el control de suspensiones en la industria cerámica (Zaman y Mathur, 2004; Tsetsekou et al., 2011). La viscosidad se ve afectada principalmente por las interacciones entre partículas, debido a las fuerzas repulsivas (es decir, electrostática o doble capa eléctrica EDL, hidratación y fuerzas estéricas) y las fuerzas atractivas de Van der Waals (Israelachvili, 1992; Hunter, 1988). El ζ determina la fuerza repulsiva entre partículas e identifica el grado de estabilidad de suspensiones coloidales cuando el mecanismo de estabilización predominante es electrostático (Riddick, 1968; Hunter, 1988). Diferentes trabajos indican de que un aumento de ζ conduce a una disminución de la viscosidad en suspensiones coloidales consistentes en partículas minerales homogéneamente cargadas (Kobayashinet al., 2005; Penner y Lagaly, 2001). Las suspensiones bien dispersas tienen baja viscosidad, mientras que las aglomeraciones de partículas presentan valores de alta viscosidad (Singh et al., 2005).

ESMECTITAS

En las arcillas esmectíticas, la mayoría de su superficie interfacial sólido-líquido está asociada con las caras planares de las partículas, las cuales presentan una carga superficial negativa, debido a las sustituciones iónicas (principalmente Mg^{2+} por Al^{3+} y Al^{3+} por Si^{4+}) en la red cristalina. Tal carga es por consiguiente, esencialmente independiente de la composición iónica del medio (carga permanente), a diferencia de lo que ocurre con la pequeña contribución de la carga variable en los bordes, la cual es

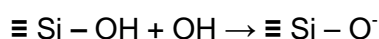
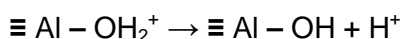
fuertemente dependiente del pH. Esta heterogeneidad en la distribución de carga superficial, es la principal responsable de la floculación en las suspensiones de montmorillonita sódica, y de la estructura de los agregados coloidales. Es por ello, que a valores de pH ácidos, cuando las cargas de las caras y bordes tienen signos opuestos, la formación de agregados (estructuras tipo "T" o castillo de naipes) son posibles, a través de la heterocoagulación de la cara de una partícula con los bordes de sus vecinos (Ramos et al., 2001). En contraste, bajo condiciones básicas (cuando todas las superficies están cargadas negativamente), las repulsiones entre partículas son predominantes. En el caso específico del procesamiento de minerales, es de gran importancia el conocimiento del comportamiento coloidal de las partículas, ya que define en gran parte las características reológicas de las suspensiones, y por consiguiente, su comportamiento en cada uno de los procesos de beneficio; debido a que para la aplicación de los mismos se requieren suspensiones altamente concentradas, de fluidez y estabilidad controladas. Por ello, los estudios de dispersión son necesarios, ya que brindan información acerca de las fuerzas entre partículas, para de esta forma, encontrar las mejores condiciones para producir suspensiones estables. Es así como debido a su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie de la partícula coloidal y el líquido son las que determinan su comportamiento; cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa. Cuando la carga es lo suficientemente elevada, los coloides permanecen discretos, dispersos, y en suspensión; mientras que cuando se reducen o eliminan estas cargas, se obtiene el efecto opuesto y, los coloides se aglomeran y sedimentan. El empleo de dispersantes que incrementan la carga negativa de las partículas, y garantice una distribución homogénea de la misma, ha sido ampliamente difundido (Addai, 2007; Yuan et al., 1998), lográndose obtener suspensiones de minerales arcillosos, estables y concentradas.

En la mayoría de las aplicaciones industriales, las dispersiones deben presentar fluidez y estabilidad controladas; características que pueden ser alcanzadas aumentando el pH de la suspensión,

mediante la adición de dispersantes, por medio de la cual la superficie de las partículas adquiere una carga negativa, aumentando la repulsión electrostática de las mismas, y por consiguiente, previniendo su adhesión y aglomeración, con lo cual se obtiene un sistema disperso de baja viscosidad (Ramos et al., 2001).

Según Lagaly (1989), los dispersantes aniónicos actúan de diferentes formas, los bordes de las caras planares puede cambiar el signo de su carga por adsorción de aniones. Esto también puede ocurrir en sitios donde los iones no han sido intercambiados. Incluso si la densidad de carga en los bordes es ligeramente negativa, un intercambio de aniones (*por ejemplo* OH⁻), con aniones multivalentes, provenientes del dispersante, puede aumentar la densidad de carga negativa.

La variación en el valor de ζ con el pH, es atribuida a la desprotonación de los bordes de las láminas de los minerales arcillosos (Ramos et al., 2001; Tombáz y Szekeres, 2006), según las siguientes reacciones:



(Ec. 2.2.21)

Pirofosfato de sodio como dispersante.

Para incrementar el exceso de carga superficial (magnitud de ζ) se empleó como dispersante pirofosfato de sodio (P₂O₇Na₄), cuya forma disociada en agua se encuentra representada en la figura 3.9.3. El dispersante se carga negativamente por la formación de iones P₂O₇⁻⁴ en solución, los iones P₂O₇⁻⁴, causantes del incremento en la carga superficial, presenta una valencia de -4. Se mostraran curvas de ζ frente a pH de la fracción depurada de mineral y otra

dosificada con pirofosfato sódico en una concentración en la suspensión de 0,01 N.

2.2.10.3 Funcionamiento del Zetasizer Nano. Mediciones de potencial zeta.

Cuando se aplica un campo eléctrico a la célula, cualquier partícula que se mueva dentro en el campo de medición hará que la intensidad de la luz detectada fluctúe con frecuencia proporcional a la velocidad de la partícula.

Un detector envía esta información a un procesador de señal digital. Esta información se pasa a un ordenador, donde el software Zetasizer Nano produce un espectro de frecuencias a partir del cual, se obtiene la movilidad electroforética y por lo tanto, se obtiene la información de potencial zeta.

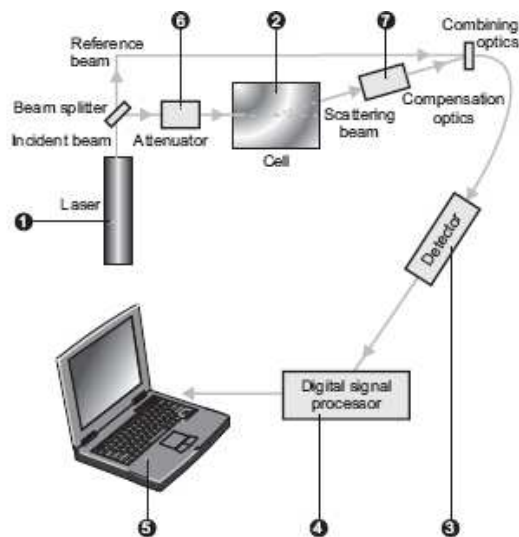


Figura 2.2.28. Diagrama del Zetasizer Nano. (1) Laser, (2) célula, (3) detector (4) procesador de señal digital, (5) computadora, (6) atenuador de señal, (7) óptica de compensación. (Manual de usuario).

3. RESULTADOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 *Análisis químico.*

En la tabla 3.1 se pueden ver los resultados de los análisis químicos de las muestras totales ICP y el contenido en carbonatos obtenido con calcímetro de Bernard.

De los resultados obtenidos por la calcimetría podemos concluir que la caolinita K no contiene carbonatos. La esmectita EDS es rica en sodio y presenta el calcio en forma de carbonatos de forma mayoritaria. La esmectita EDC presenta un menor contenido de carbonatos y el calcio forma parte de la fórmula estructural de la esmectita. En las esmectitas trioctaédricas (BHT y EST), los análisis muestran contenidos altos en magnesio, el principal catión de la capa octaédrica. En la hectorita BHT este magnesio es sustituido parcialmente por litio. Finalmente, el mineral de saponita contiene todo el calcio en forma de carbonato cálcico.

Tabla 3.1.1. Análisis químicos de los materiales naturales estudiados, ICP y carbonatos mediante calcímetro de Bernard.

(%)	K	EDS	EDC	EST	BHT
SiO₂	44,20	62,90	60,40	45,34	54,99
Al₂O₃	39,70	19,60	17,60	9,08	1,97
Fe₂O₃	0,13	3,35	1,42	1,66	0,78
MgO	0,03	3,05	6,46	21,96	24,03
CaO	n.d.	1,68	2,82	0,71	2,12
Na₂O	0,013	1,53	0,063	0,19	3,35
K₂O	0,05	0,53	0,19	0,62	0,49
MnO	0,002	0,006	0,099	0,168	0,02
TiO₂	1,39	0,09	0,24	0,26	0,08
Li₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,802
P.P.C	13,78	6,06	9,91	20,02	11,37
CaO*	0,00	1.092	0,1235	0,730	1,853

CaO: Correspondiente a CaCO₃ obtenido a partir de calcimetría.*

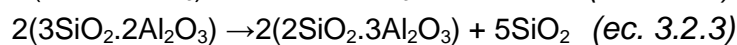
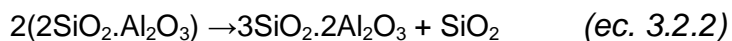
3.2 Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD).

Se ha realizado la caracterización térmica de los materiales de partida y las fracciones menores de 0,5 μm . Se han representado los resultados de las TG y de los ATD de las muestras.

Las figuras 3.2.1 y 3.2.2 muestran los diagramas ATD-TG de las muestras K y K05. Las curvas de TG características de caolinitas presentan dos pérdidas de masa (Mackenzie, 1970). La primera asociada a la pérdida de agua adsorbida se sitúa por debajo de los 100 $^{\circ}\text{C}$. La segunda se corresponde con el proceso de deshidroxilación. En la muestra total (K) y en la fracción menor de 0,5 μm (K05) se observan en torno a 525 $^{\circ}\text{C}$. Este proceso viene asociado a un pico endotérmico en la curva de ATD y responde a la reacción:



Se observa un primer pico exotérmico a 279 $^{\circ}\text{C}$ asociado a oxidación de materia orgánica o formación de geles de óxidos de hierro (Mackenzie, 1970), y un segundo un pico exotérmico en 996 $^{\circ}\text{C}$ perteneciente a un cambio del empaquetamiento de los iones oxígeno de la estructura de la metacaolinita que se ha producido tras la deshidroxilación (Taylor, 1962), que lleva a la formación de regiones de una espinela de Al-Si junto con regiones desordenadas ricas en Si; la mullita se forma a partir de este material a más altas temperaturas, acorde a la reacción:



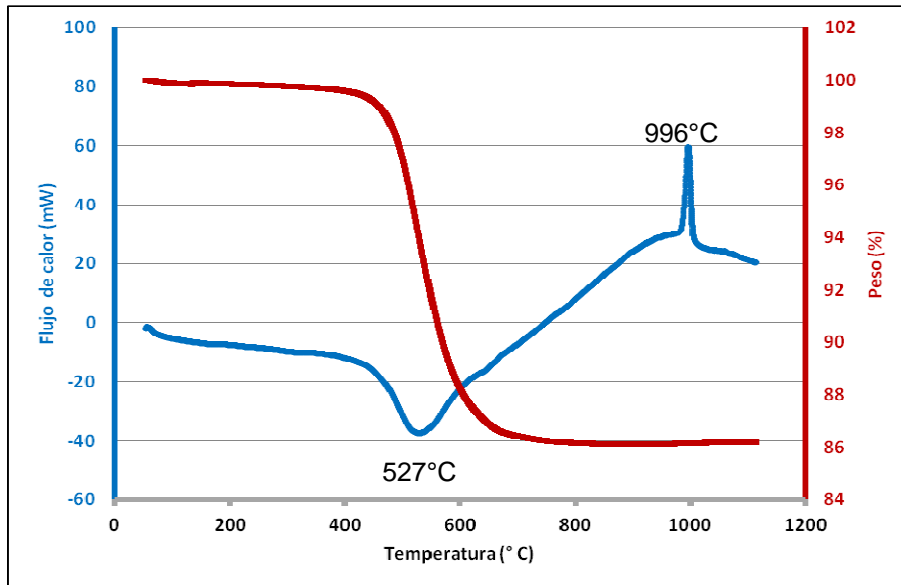


Figura 3.2.1. Análisis térmicos ATD, TG de K muestra total.

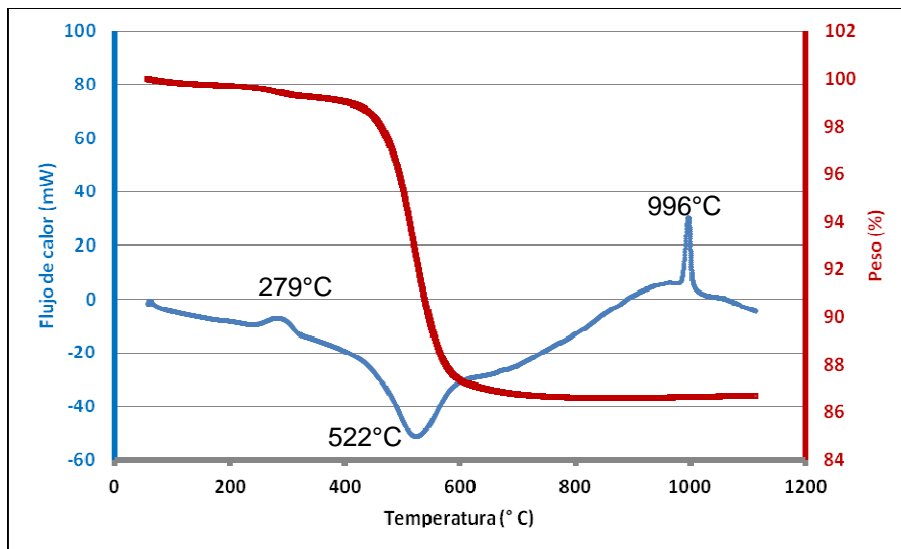


Figura 3.2.2. Análisis térmicos ATD, TG de K05.

Las figuras 3.2.3 a 3.2.10 muestran los diagramas ATD-TG de las muestras esmectíticas y de sus fracciones < 0,5 μm . En las esmectitas, la composición química de las intercapas y de la capa octaédrica tiene influencia en el comportamiento térmico. Dependiendo de la temperatura, las esmectitas muestran cuatro reacciones características durante el análisis térmico: Deshidratación, deshidroxilación, descomposición y recristalización (Niederbudde et al, 2002; Wolters y Emmerich, 2007).

Las montmorillonitas tienen en común un pico endotérmico alrededor de los 150°C, correspondiente a la expulsión del agua intercapas y el agua asociada con los cationes intercambiables. El pico varía en tamaño y forma de acuerdo con la naturaleza de los cationes y las sustituciones en la red.

De los 224 °C a los 400°C se observa un pico exotérmico en las fracciones menores de 0,5 micras en todas las esmectitas (véase figuras 3.2.4, 3.2.6, 3.2.8 y 3.2.10). Este pico está asociado a la formación de geles de óxido férrico (Mackenzie, 1970).

En general, la temperatura de deshidroxilación está influenciada por la composición química y por la estructura de la capa octaédrica. De acuerdo con Smykats-Kloss (1974), la temperatura de deshidroxilación cambia a mayor temperatura con un aumento del contenido en magnesio, y disminuye con un aumento de hierro en la capa octaédrica.

Una mayor temperatura de deshidroxilación de esmectitas ricas en aluminio puede ser relacionada con la disposición de los cationes en la capa octaédrica (Drits et al, 1995).

El principal pico endotérmico, que corresponde a la descomposición térmica del mineral, aparece sobre los 700°C y hay un pico exotérmico alrededor de los 1000°C, como en la caolinita.

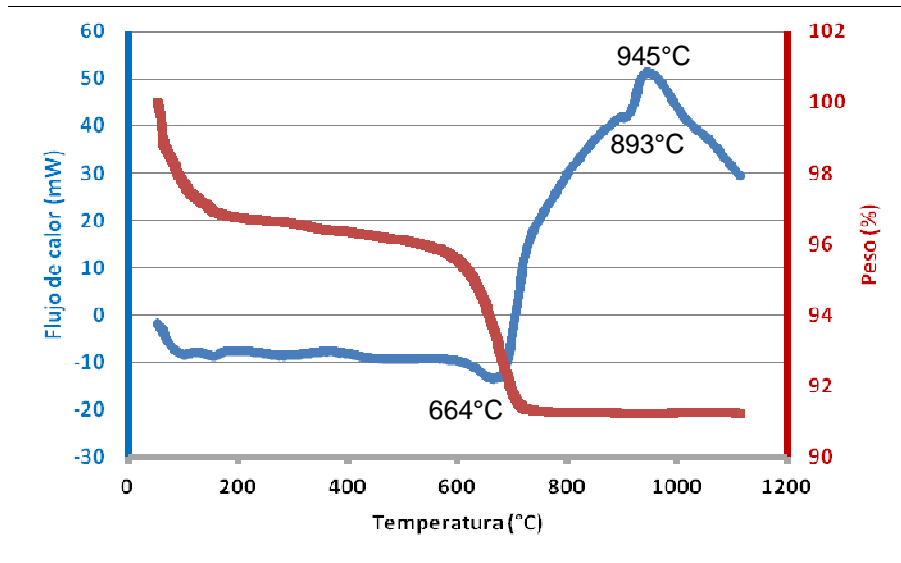


Figura 3.2.3. Análisis térmicos ATD, TG de EDS muestra total.

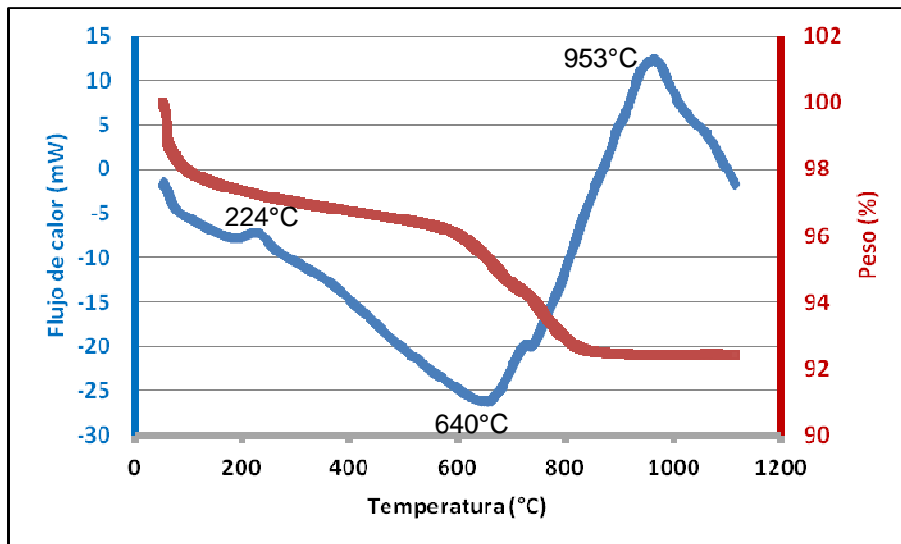


Figura 3.2.4. Análisis térmicos ATD, TG de EDS05.

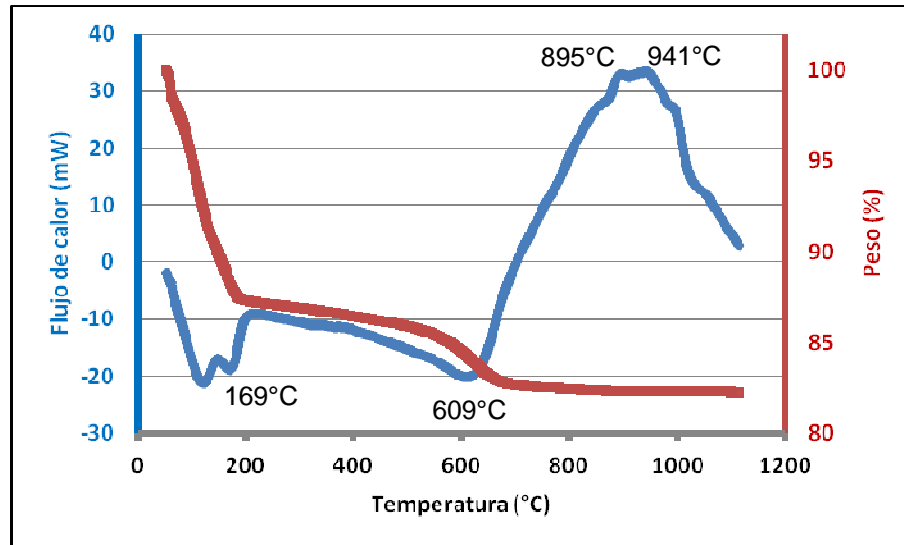


Figura 3.2.5. Análisis térmicos ATD, TG de EDC muestra total.

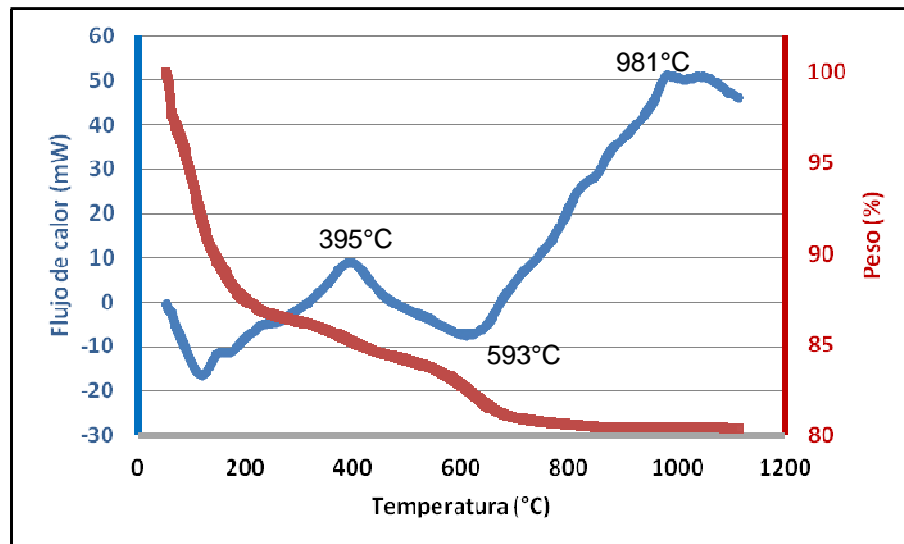


Figura 3.2.6. Análisis térmicos ATD, TG de EDC05.

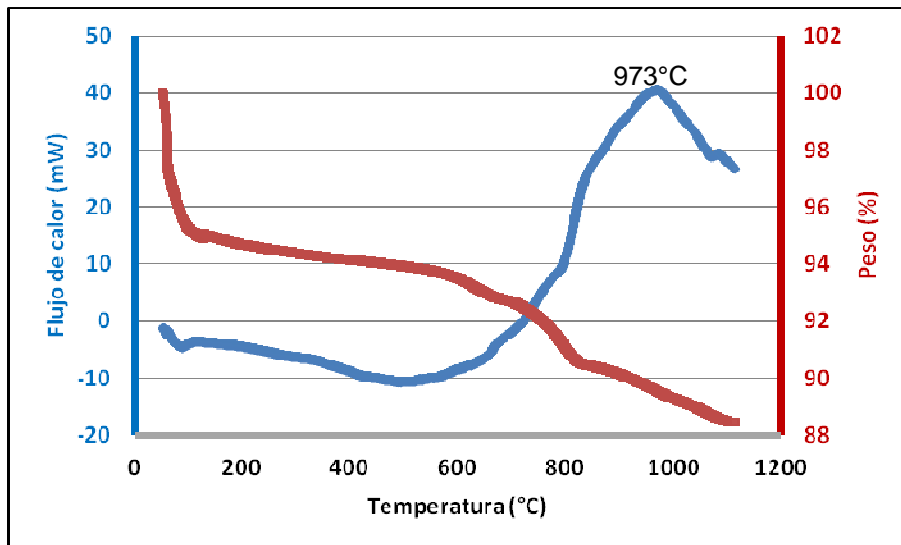


Figura 3.2.7. Análisis térmicos ATD, TG de BHT muestra total.

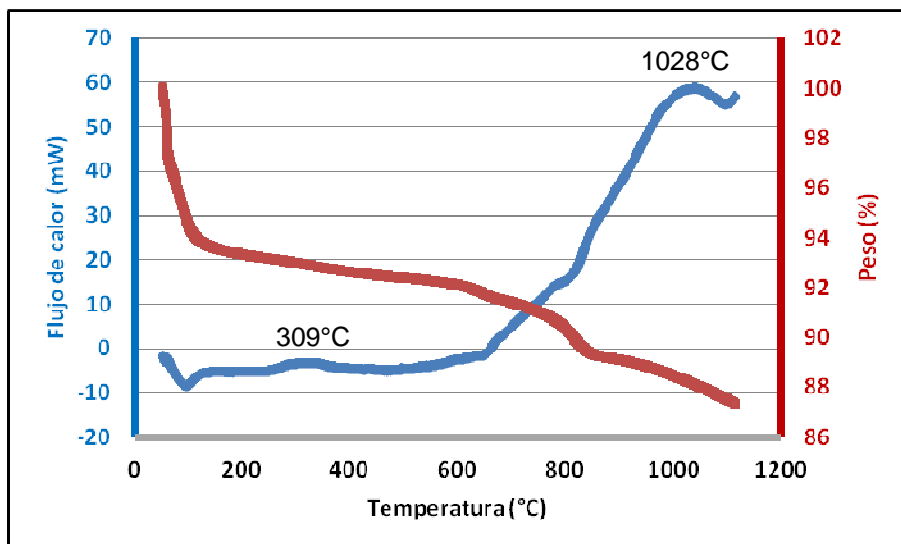


Figura 3.2.8. Análisis térmicos ATD, TG de BHT05.

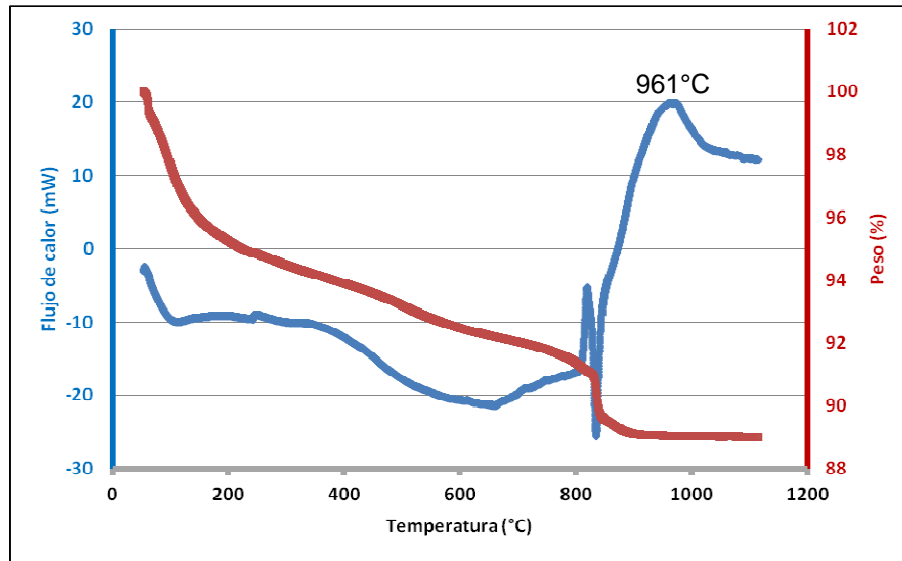


Figura 3.2.9. Análisis térmicos ATD, TG de EST muestra total.

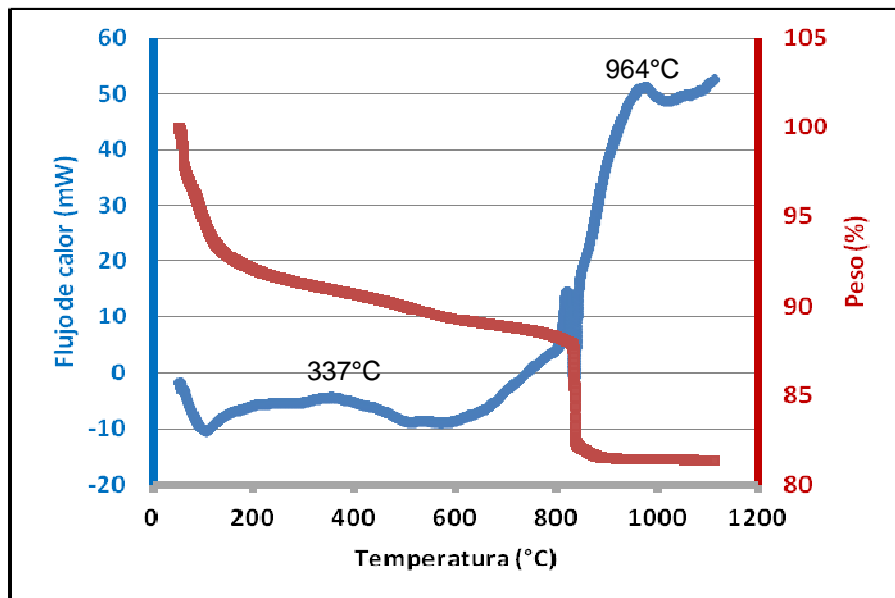


Figura 3.2.10. Análisis térmicos ATD, TG de EST05.

En la tabla 3.2.1 se han recogido los datos referentes a las temperaturas de la posición de los picos endotérmicos o exotérmicos que se observan referentes a las temperaturas de deshidratación, deshidroxilación, descomposición y recristalización.

Tabla 3.2.1. Ref. Referencia de la muestra. 1. Deshidratación de filosilicatos arcillosos. 2. Oxidación de materia orgánica y transformación de geles de óxidos de hierro. 3. Deshidroxilación de los filosilicatos arcillosos. 4. Descomposición térmica de filosilicatos. 5. Cristalización de fases de alta temperatura.

Ref.	1	2	3	4	5
	°C	°C	°C	°C	°C
K	-	-	527	-	996
K05	-	279	522	-	996
EDS	138	-	664	893	945
EDS05	177	224	640	-	953
EDC	169	-	609	895	941
EDC05	156	395	593	-	981
BHT	-	-	-	795	973
BHT05	-	305	650	812	1028
EST	242	-	645	835	961
EST05	269	337	552	837	964

En todas las muestras el secado se produce por debajo de 100°C. En la caolinita no se produce deshidratación. En todas las

esmectitas se aprecia una clara deshidratación, muy marcada en los TG que llega a alcanzar hasta los 269°C.

Se observa que todas las esmectitas estudiadas presentan deshidratación por debajo de los 270°C. La temperatura de deshidroxilación está influenciada por la composición química y por la estructura de la capa octaédrica. Los materiales BHT y EST (y sus fracciones) presentan mayor contenido en magnesio (véase tabla 3.1.1) que EDS y EDC. Las temperaturas de deshidroxilación de los materiales con mayor contenido en magnesio, BHT y EST (y sus fracciones – véase tabla 3.1.1) son mayores que las temperaturas de deshidroxilación de los materiales EDS y EDC05, de acuerdo con Smykats-Loss (1974), y similares a los que presenta EDS y EDS05. Esto puede ser debido a su alto contenido en aluminio según Drits et al. (1995). En el siguiente apartado (véase tabla 3.3.1) se puede comprobar que la esmectita EDS, presentó el mayor contenido en aluminio en la capa octaédrica de todos los materiales estudiados.

Todos los materiales estudiados, muestran una disminución de las temperaturas de deshidroxilación en las fracciones menores de 0,5 μm respecto su muestra total respectiva, y un aumento de las temperaturas de recristalización de dichas fracciones respecto la muestra total.

En referencia a las temperaturas de descomposición aparentemente ya que las muestras no llevan un patrón interno, por ejemplo cuarzo, en cantidad suficiente para dar el claro accidente alfa-beta a 575°C que permite corregir todas las temperaturas se observa una disminución de temperatura en las esmectitas trioctaédricas respecto las dioctaédricas.

3.3 Fórmula estructural.

Las formulas estructurales de los materiales estudiados se muestran en la tabla 3.3.1. Las fórmulas estructurales de los minerales K, EDS y EDC son las propuestas por Source Clay Repository. Las fórmulas estructurales de BHT y EST han sido calculadas (More y Reynolds, 1997) a partir de los análisis químicos ICP, descontando el CaO proveniente del porcentaje de carbonatos.

La estructura de las esmectitas admiten sustituciones en las capas octaédricas y tetraédricas (Ross y Hendricks, 1941; Nagelschimdt, 1938; Mac Ewan, 1961). Formalmente, las composiciones de la esmectitas pueden ser escritas.

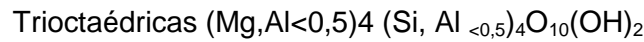
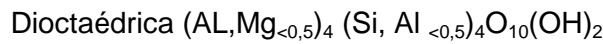


Tabla 3.3.1. Fórmulas estructurales de los materiales.

K	$(\text{Mg}_{0,02}\text{Ca}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,01})[\text{Al}_{3,86}\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{\text{tr}}\text{Ti}_{0,11}][\text{Si}_{3,83}\text{Al}_{0,17}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
EDS	$(\text{Ca}_{0,06}\text{Na}_{0,16}\text{K}_{0,025})[\text{Al}_{1,505}\text{Fe}_{0,205}\text{Mn}_{0,005}\text{Mg}_{0,27}\text{Ti}_{0,01}][\text{Si}_{3,99}\text{Al}_{0,01}]\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.2}$
EDC	$(\text{Ca}_{0,195}\text{Na}_{0,18}\text{K}_{0,01})[\text{Al}_{1,335}\text{Fe}_{0,06}\text{Mn}_{0,005}\text{Mg}_{0,555}\text{Ti}_{0,015}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
BHT	$(\text{Ca}_{0,02}\text{Na}_{0,459}\text{K}_{0,044})[\text{Al}_{0,047}\text{Fe}_{0,041}\text{Mn}_{0,001}\text{Mg}_{2,53}\text{Li}_{0,228}][\text{Si}_{3,883}\text{Al}_{0,117}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
EST	$(\text{Na}_{0,19}\text{K}_{0,061})[\text{Al}_{0,33}\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,01}\text{Mg}_{2,53}\text{Ti}_{0,02}][\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

3.4 Determinación de la carga laminar (ξ).

Las cargas laminares de los respectivos materiales vienen calculadas a continuación a partir de las fórmulas estructurales de la tabla 3.3.1

Tabla 3.4.1. Cargas de capa y laminar de los materiales. I: Carga interlámina. T: Carga capa tetraédrica. O: Carga de capa octaédrica. C.L: Carga laminar. B: Balance de cargas.

	I	T	O	C.L	B
K	0,080	-0,170	0,080	-0,090	-0,010
EDS	0,305	-0,010	-0,280	-0,290	0,015
EDC	0,580	-0,635	0	-0,635	-0,055
BHT	0,543	-0,129	-0,446	-0,575	-0,032
EST	0,090	-0,500	0,450	-0,050	0,040

3.4.1 Influencia de los análisis químicos en la determinación teórica de la formula estructural y la carga de capa por el método de Moore y Reynolds .

Durante el estudio de las fórmulas estructurales y los cálculos de las cargas laminares, se ha observado que diferencias en los análisis químicos de los materiales dan diferencias en las formulas estructurales y diferencias mayores en las cargas de capa. Dichas diferencias en los análisis químicos pueden provenir de variaciones de los propios minerales industriales que se dan en la naturaleza

(lotes diferentes) y son comercializados o de los inherentes a los errores en los análisis químicos, o bien en función de la procedencia de los análisis disponibles, es decir, los análisis de la muestra total o de fracciones finas. Las muestras totales de los materiales pueden contener cantidades menores de otros minerales (cuarzo, carbonatos, etc...) que si no se descuentan afectarían a la fórmula. Se estudió esta influencia en la caolinita K. Se compararon resultados provenientes de análisis realizados por ICP propio y el análisis propuesto por Source Clay Repository y a partir de la fórmula estructural también propuesta por Source Clay Repository.

Tabla 3.4.2. Análisis químicos de K provenientes de análisis propios y propuesto por Source Clay Repository.

(%)	K I.C.P	K S.C.R
SiO₂	44,20	44,31
Al₂O₃	39,70	38,41
Fe₂O₃	0,13	0,25
MgO	0,03	0,02
CaO	n.d.	0,02
Na₂O	0,013	0,04
K₂O	0,05	0,03
MnO	0,002	0,003
TiO₂	1,39	1,513
P.P.C	13,78	15,41
CARBONATOS	0	--

Las respectivas cargas de la capa interlámina, tetraédrica, octaédrica, carga de capa y balanceada calculadas a partir de las distintas fórmulas estructurales se reflejan en la tabla 3.4.3.

Tabla 3.4.3. Fórmulas estructurales calculadas a partir de: a) análisis I.C.P de la muestra total, b) análisis propuesto por Source Clay Repository, c) fórmula estructural propuesta por Source Clay Repository.

a	$(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,02}\text{Na}_{0,007}\text{K}_{0,003})[\text{Al}_{3,878}\text{Fe}_{0,017}\text{Mn}_{\text{tr}}\text{Ti}_{0,1}][\text{Si}_{3,9}\text{Al}_{0,1}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
b	$(\text{Na}_{0,002}\text{K}_{0,006}\text{Mg}_{0,004})[\text{Al}_{3,92}\text{Fe}_{0,009}\text{Mn}_{\text{tr}}\text{Ti}_{0,091}][\text{Si}_{3,85}\text{Al}_{0,15}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
c	$(\text{Mg}_{0,02}\text{Ca}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,01})[\text{Al}_{3,86}\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{\text{tr}}\text{Ti}_{0,11}][\text{Si}_{3,83}\text{Al}_{0,17}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Tabla 3.4.4. Cargas capas Interlámina, Tetraédrica, Octaédrica, Carga de Capa, Laminar y Balance de cargas de las fórmulas estructurales a) análisis I.C.P, b) análisis propuesto por S.C.R, c) fórmula estructural propuesta S.C.R.

	I	T	O	C.L	B
a	0,020	-0,103	0,085	-0,018	0,002
b	0,016	-0,155	0,139	-0,016	0
c	0,080	-0,170	0,080	-0,090	-0,010.

3.5 Difracción de rayos x (DRX).

En el presente apartado se recogen los resultados obtenidos del estudio de los difractogramas de polvo desorientado de las muestras totales y difractogramas de los agregados orientados de las fracciones obtenidas mediante separación por sedimentación.

A partir de los difractogramas de polvo desorientado, se han identificado los minerales presentes con el programa EVA, perteneciente al sistema DIFFRAC-PLUS, este programa incluye versiones actualizadas de los programas EVA, MAINT y SEARCH funcionando en el entorno de WINDOWS de Microsoft.

EVA (*evaluation program*). Es el programa básico del sistema. Permite el tratamiento de datos de los registros de DRX y su manipulación mediante otros programas.

La identificación de los minerales se llevó a cabo sobre los difractogramas de polvo desorientado de muestra total empleando el cuarzo como patrón interno para el calibrado de las posiciones angulares. La identificación de la asociación mineral de filosilicatos de la arcilla se completó con los agregados orientados.

Los criterios utilizados en la identificación mineralógica de filosilicatos han sido los expuestos en Warshaw y Roy (1961).

A partir de los difractogramas de agregados orientados, se ha calculado el tamaño de cristalito a partir de las reflexiones 001 por el método de la función de Voight (Langford, 1978; de Keijser, 1983) Utilizando perfiles instrumentales producidos a partir del estándar LaB6 (NIST SRM660a) obtenidos en las mismas condiciones experimentales.

3.5.1 Difractogramas de polvo desorientado.

Las figuras 3.5.1 a 3.5.5 muestran los difractogramas de polvo desorientado de la muestra total de cada uno los materiales.

La figura 3.5.1 muestra el difractograma de la muestra total de caolinita K. Se ha identificado positivamente la presencia de anatasa y cuarzo. La presencia de otros minerales minoritarios como la crandalita, illita (y/o moscovita) indicados como impurezas, en la documentación de Source Clay Repository no se ha observado claramente como ya recoge Bish y Chipera (2001).

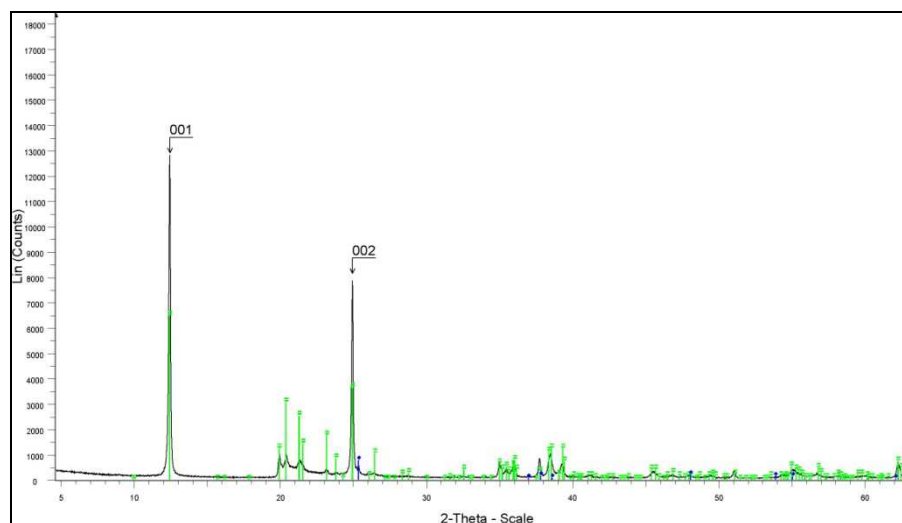


Figura 3.5.1. Difractograma de polvo desorientado de la caolinita K.

En la muestra EDS (véase figura 3.5.2) se han identificado mayoritariamente montmorillonita e impurezas de feldespato (microclina, ortoclasa, albita), illita (y/o moscovita), calcita, dolomita y cristobalita.

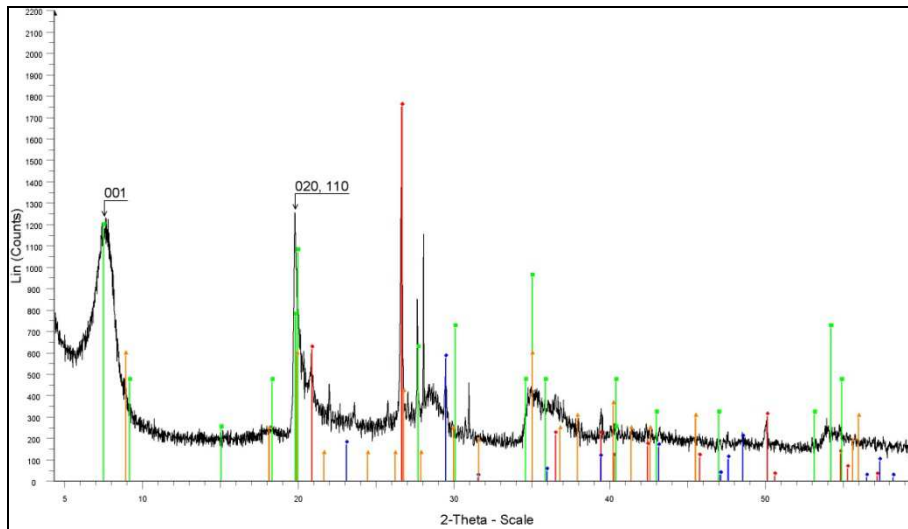


Figura 3.5.2. Diffractograma de polvo desorientado de la esmectita sódica dioctaédrica EDS. ■ Montmorillonita, ■ Calcita, ■ Illita, ■ Cuarzo.

En la muestra EDC (véase figura 3.5.3) se han identificado mayoritariamente montmorillonita e impurezas de cuarzo. No se han observado impurezas de feldespato (microclina, ortoclasa, albita), illita (y/o moscovita) y cuarzo según recoge Bish y Chipera (2001).

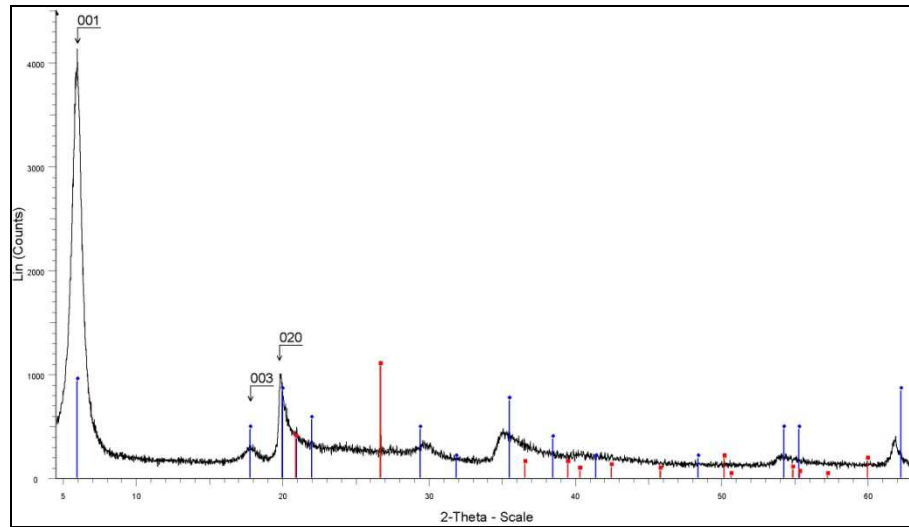


Figura 3.5.3. Difractograma de polvo desorientado de la esmectita cálcica dioctaédrica EDC. ◻ Montmorillonita, ◻ Cuarzo.

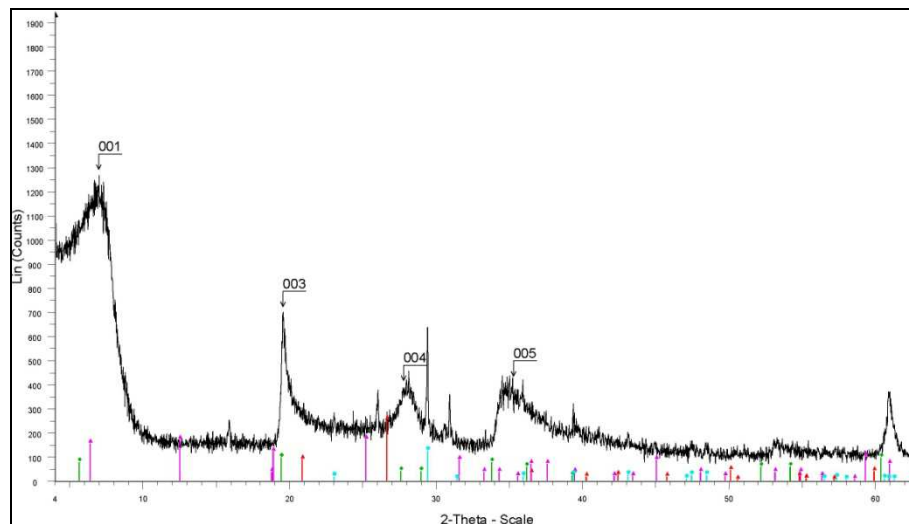


Figura 3.5.4. Difractograma de polvo desorientado de la bentonita hectorita trioctaédrica BHT. ◻ Hectorita, ◻ Calcita, ◻ Berthierina, ◻ Cuarzo.

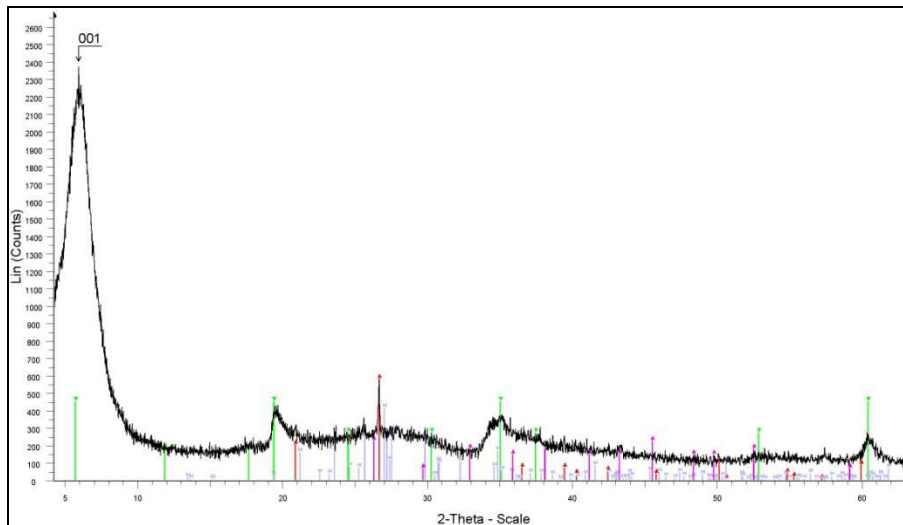


Figura 3.5.5. Difractograma de polvo desorientado de la esmectita saponita trioctaédrica EST. ■ Saponita, ■ Feldespato, ■ Aragonito, ■ Cuarzo.

En la muestra BHT (véase figura 3.5.4) se han identificado mayoritariamente hectorita y cantidades menores de berthierina, calcita y cuarzo.

En la muestra EST (véase figura 3.5.5) se han identificado saponita, feldespato, aragonito y cuarzo.

Según Warsaw y Roy (1962), la presencia del pico correspondiente a d_{060} , en las esmectitas dioctaédricas se situaría en el rango 1,49-1,52 Å y en 1,53-1,54 Å para las trioctaédricas. Hemos confirmado que EDS (d_{060} : 1,49 Å) y EDC (d_{060} : 1,49 Å) son dioctaédricas, en cambio BHT (d_{060} : 1,53 Å), y EST (d_{060} : 1,53 Å) son trioctaédricas.

3.5.2 Determinación del tamaño de cristalito. Método de la función de Voigt.

En las tablas 3.5.1 y 3.5.2 se recogen los parámetros de perfil de las reflexiones 001 modeladas con funciones Pseudo Voigt Split 1, en agregados orientados normales y etilenglicolados de las fracciones estudiadas.

Los materiales estudiados son representativos de un amplio rango de tamaños de cristalitos en filosilicatos. En las esmectitas se observa un tamaño de cristalito menor que la caolinita. Los tamaños de cristalito en las distintas fracciones en todos materiales presentan pequeñas variaciones. No existe hinchamiento de los espaciados d_{001} en la caolinita (véase figura 3.5.6) pero sí hay un incremento del tamaño de cristalito en las caolinitas etilenglicoladas, siendo de cierta magnitud en la fracción menor de 0,5 μm .

Por el contrario, las esmectitas han presentado un aumento en los espaciados d_{001} mayores (véase figuras 3.5.7 a 3.5.10) e incrementos importantes en el tamaño de cristalito al ser tratadas con etilenglicol.

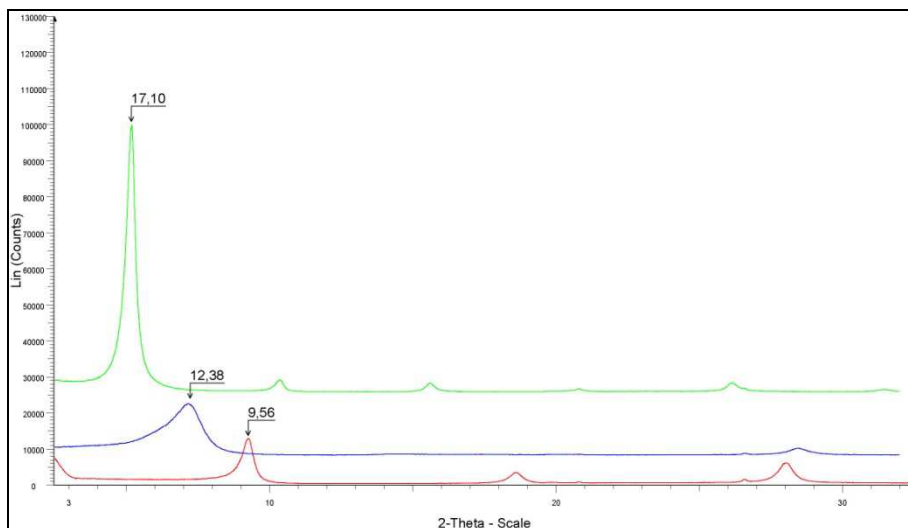
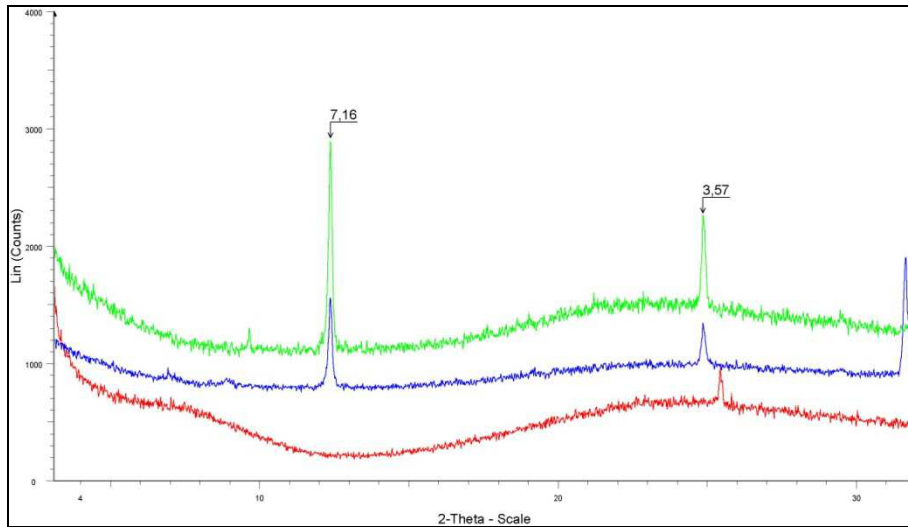
Así, dos factores afectan a la variación del tamaño de cristalito de las arcillas en etilenglicol, el primero es el aumento del espaciado d_{001} el caso de minerales hinchables debido a la absorción de intercapa de moléculas de etilenglicol (intracristalino) y la segunda es debido a fisisorción (adsorción física superficial) en la superficie de los cristalitos. Ambos fenómenos actúan en el caso de las esmectitas y bentonitas, mientras que en el caso de la caolinita solo actúa el segundo.

Tabla 3.5.1. Parámetros de los perfiles de DRX: Reability(Rel.), posición (2θ), espaciado interplanar 001 (d_{001}), anchura a media altura (FWHM) y tamaño de cristalito ($\langle Dv \rangle$) para las fracciones no tratadas de agregados orientados.

REF.	Rel. (%)	$2\theta^\circ$ (CuK α)	d_{001} (Å)	FWHM $^\circ\text{CuK}\alpha 1$	$\langle Dv \rangle$ (nm)	$\langle Dv \rangle / d_{001}$
K20	2,0	12,35	7,16	0,15	65	91
K8	3,2	12,34	7,16	0,126	63	88
K4	2,2	12,36	7,15	0,136	65	91
K2	4,8	12,35	7,16	0,125	61	85
K05	1,2	12,35	7,16	0,124	57	80
EDS20	1,8	7,08	12,48	1,663	4,4	3,5
EDS8	2,2	7,10	12,45	1,561	4,5	3,6
EDS4	2,1	7,06	12,51	1,6	4,7	3,7
EDS2	2,3	7,19	12,28	1,563	3,0	2,5
EDS05	3,2	7,18	12,30	1,543	2,9	2,4
EDC20	1,4	5,79	15,25	0,864	7,2	4,7
EDC8	1,3	5,78	15,28	0,898	7,0	4,6
EDC4	1,4	5,78	15,28	0,925	6,6	4,3
EDC2	2,3	5,82	15,17	1,277	4,3	2,9
EDC05	3,5	5,81	15,19	1,385	6,0	3,9
BHT20	0,9	6,97	12,65	1,438	3,6	2,9
BHT8	1,0	6,96	12,68	1,438	3,7	3,0
BHT4	0,9	6,95	12,70	1,446	3,6	2,9
BHT2	0,9	6,96	12,68	1,458	3,6	2,9
BHT05	0,9	6,95	12,72	1,462	3,7	2,9
EST20	1,8	5,96	14,80	1,755	3,4	2,3
EST8	1,5	5,98	14,77	1,725	3,4	2,3
EST4	1,4	5,97	14,79	1,753	3,2	2,2
EST2	1,8	5,97	14,79	1,74	3,5	2,3
EST05	1,9	5,96	14,80	1,921	3,5	2,3

Tabla 3.5.2. Parámetros de los perfiles de DRX: Reability(Rel.), posición (2θ), espaciado interplanar 001 (d_{001}), anchura a media altura (FWHM) y tamaño de cristalito ($\langle Dv \rangle$) para las fracciones de agregados orientados tratados con etilenglicol.

REF.	Rel. (%)	2θ (CuK α)	d_{001} (Å)	FWHM °CuK α 1	$\langle Dv \rangle$ (nm)	$\langle Dv \rangle / d_{001}$
K20E	1,4	12,35	7,16	0,137	73	102
K8E	2,5	12,34	7,17	0,139	70	98
K4E	2,5	2,34	7,16	0,135	77	107
K2E	4,1	12,36	7,16	0,131	84	117
K05E	3,5	12,35	7,16	0,130	79	110
EDS20E	2,6	5,20	16,98	0,344	15,5	9,1
EDS8E	1,1	5,17	17,08	0,365	15,6	9,2
EDS4E	0,9	5,17	17,10	0,365	15,4	9,0
EDS2E	0,8	5,16	17,10	0,393	15,4	9,0
EDS05E	0,9	5,17	17,08	0,405	13,8	8,1
EDC20E	1,3	5,17	17,07	0,726	8,6	5,0
EDC8E	1,3	5,19	17,03	0,715	8,8	5,2
EDC4E	1,4	5,19	17,02	0,722	8,7	5,1
EDC2E	2,1	5,20	16,99	0,756	8,4	5,2
EDC05E	2,5	5,16	17,06	0,831	6,5	3,8
BHT20E	0,6	5,15	17,18	0,75	7,9	4,6
BHT8E	0,7	5,15	17,13	0,751	8,0	4,7
BHT4E	0,6	5,16	17,10	0,751	8,1	4,7
BHT2E	0,5	5,15	17,13	0,756	8,0	4,7
BHT05	0,6	5,15	17,13	0,754	7,9	4,6
EST20E	1,0	5,14	17,15	1,031	6,3	3,7
EST8E	1,1	5,12	17,26	1,036	6,3	3,7
EST4E	1,4	5,14	17,18	1,017	6,4	3,7
EST2E	1,1	5,13	17,21	1,024	6,2	3,6
EST05E	1,3	5,10	17,38	1,006	6,5	3,7



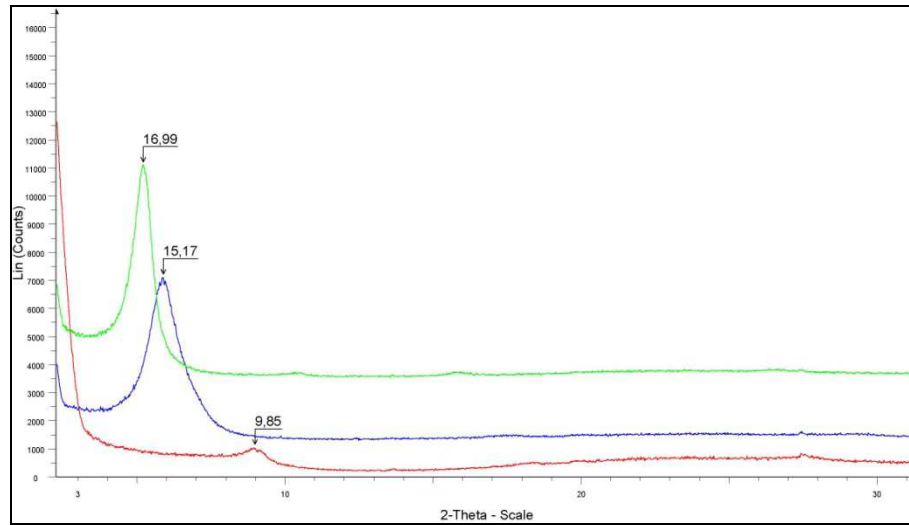


Figura 3.5.8. Difractogramas orientados de la fracción $<2 \mu\text{m}$ de la esmectita cálcica dioctaédrica EDC2. — Normal, — Etilenglicolado, — Calentado.

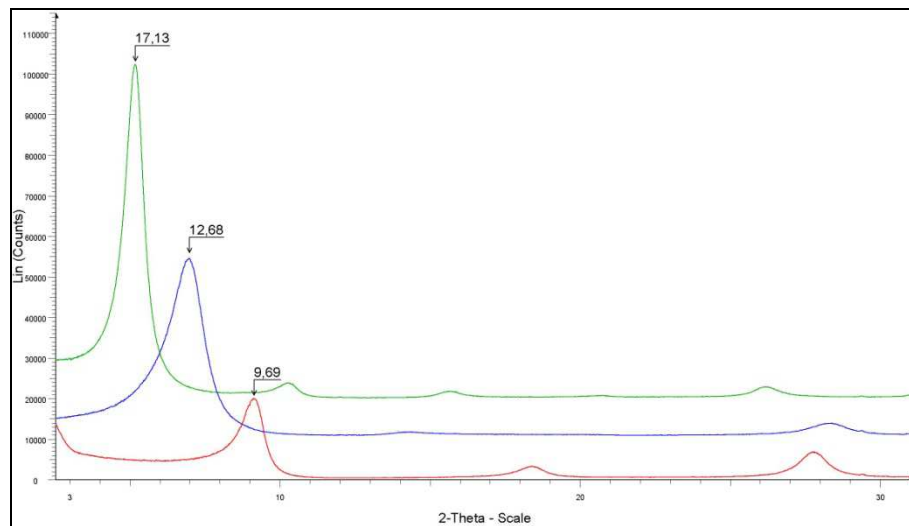


Figura 3.5.9. Difractogramas orientados de la fracción $<2 \mu\text{m}$ de la bentonita hectorita trioctaédrica BHT2. — Normal, — Etilenglicolado, — Calentado.

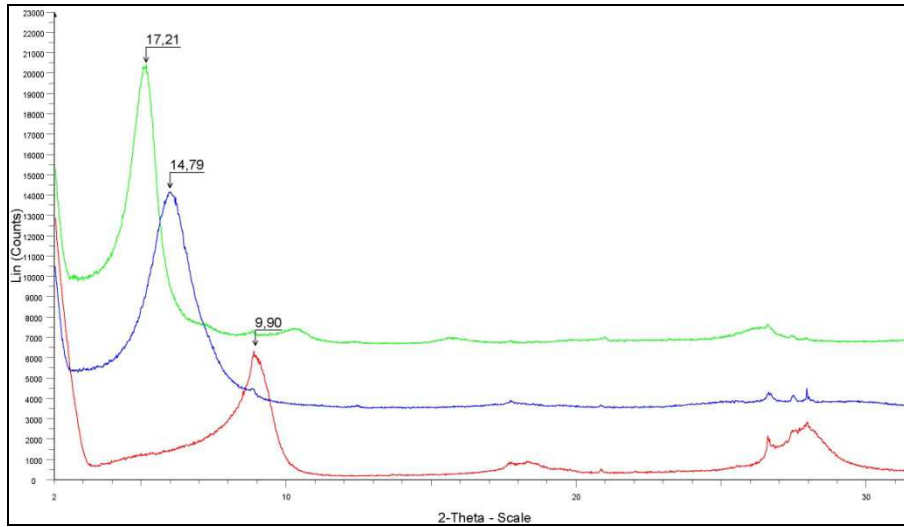


Figura 3.5.10. Difractogramas orientados de la fracción $<2\ \mu\text{m}$ de la esmectita saponita trioctaédrica EST. — Normal, — Etilenglicolado, — Calentado.

3.6 *Microscopía electrónica (MEB).*

El concepto de cristalito está asociado de manera inseparable a la DRX por la red cristalina y debe entenderse que se trata de la parte del espacio cristalino que difracta los rayos X de forma coherente. Por tanto el cristalito físicamente no es directamente asimilable a los cristales que se observan con métodos de microscopía.

Salvando este hecho, diversos trabajos han venido a relacionar las medidas de tamaño de cristalito realizadas por técnicas de DRX con las formas y tamaños observadas microscópicamente (Sainz et al., 1997 y 2000; Yoon et al., 2008).

Los métodos simplificados, como el utilizado en este trabajo, de la función de Voigt, suministran información heterogénea relativa a las direcciones de difracción y son particularmente útiles en el estudio de materiales nanocristalinos en los que hay alguna dirección de difracción especialmente relevante por relacionarse con el desarrollo de una cara de mucha mayor presencia morfológica, como ocurre en fases nanocristalinas laminares. Un ejemplo de este caso son las caolinitas (Clauzell et al., 2007; Pardo et al., 2009), en las que además, las medidas de tamaño de cristalito son directamente comparables y de un orden de magnitud similar a las medidas directas obtenidas por microscopía electrónica.

Las observaciones realizadas por MEB han sido estudiadas según se explica en el apartado 2.2.7. La tabla 3.6.1 recoge los resultados obtenidos del estudio estadístico de las medidas de los espesores de las fracciones menores de 0,5 μm de distintos materiales.

Tabla 3.6.1. E_{med} – Espesor medio; σ – Desviación estandar; E_{mod} – Máximo de frecuencia; E_{min} – Espesor mínimo; E_{max} – Espesor máximo; n – número de medidas.

Ref.	E_{med} (Å)	σ (Å)	E_{mod} (Å)	E_{min} (Å)	E_{max} (Å)	n
K05	772	254	508	328	1.587	104
EDS05	98	81	25	25	370	100
EDC05	97	36	92	35	232	95
EST05	95	48	19	19	192	50
BHT05	95	34	57	32	180	108

Los tamaños obtenidos para la caolinita K05, son mayores que los obtenidos para las esmectitas.

La forma geométrica claramente diferenciable de las partículas de caolinita facilita su medición por este método. A modo de ejemplo, las flechas indican uno de los espesores medidos para el cálculo estadístico (véase figura 3.6.1 debajo). Los tamaños medios obtenidos por tratamiento de la imagen, son próximos a los obtenidos por DRX para el tamaño de cristalito (ver tabla 3.6.1).

En las esmectitas, se observan claramente las orientaciones borde-cara típicas de este tipo de materiales de carga no balanceada (véase figuras 3.6.2 a 6.6.5). Lo contrario ocurre con la caolinita, los tamaños medios obtenidos por este métodos son sensiblemente mayores que los obtenidos por DRX, siendo los valores mínimos más cercanos a dichos valores (véase tabla 3.6.1).

Tanto en la caolinita como en las esmectitas, los valores máximos obtenidos por tratamiento de la imagen, están muy alejados de los tamaños de cristalito, lo que se interpreta como indicativo de la presencia de agregados más gruesos.

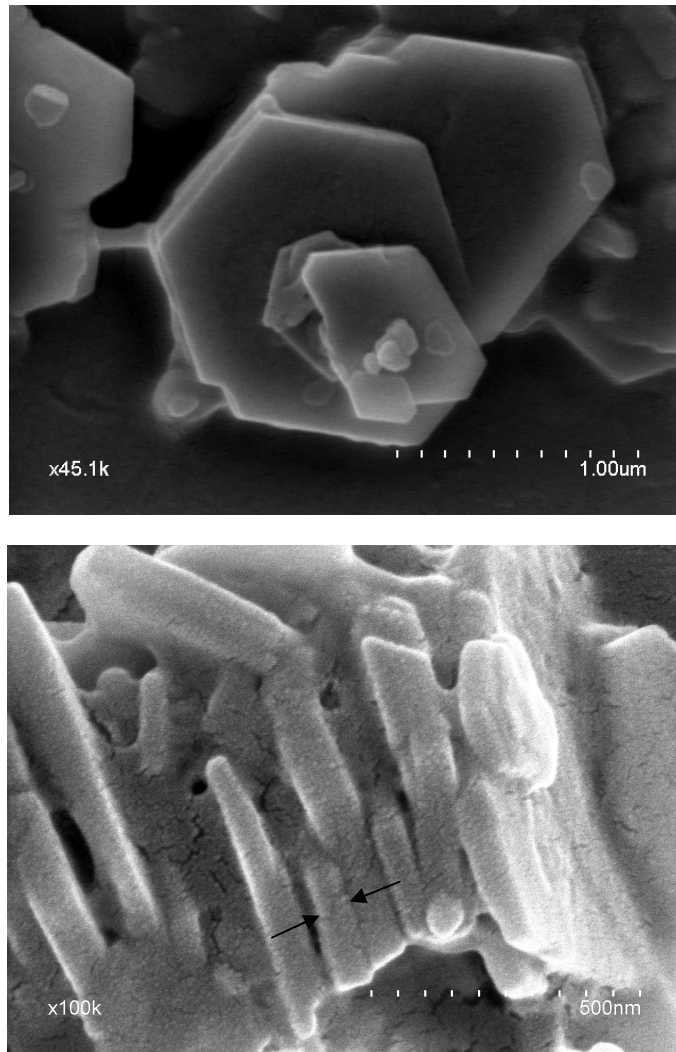


Figura 3.6.1. MEB de la caolinita K05 a distinta magnificación (escala 1,0 μm arriba y 500 nm abajo).

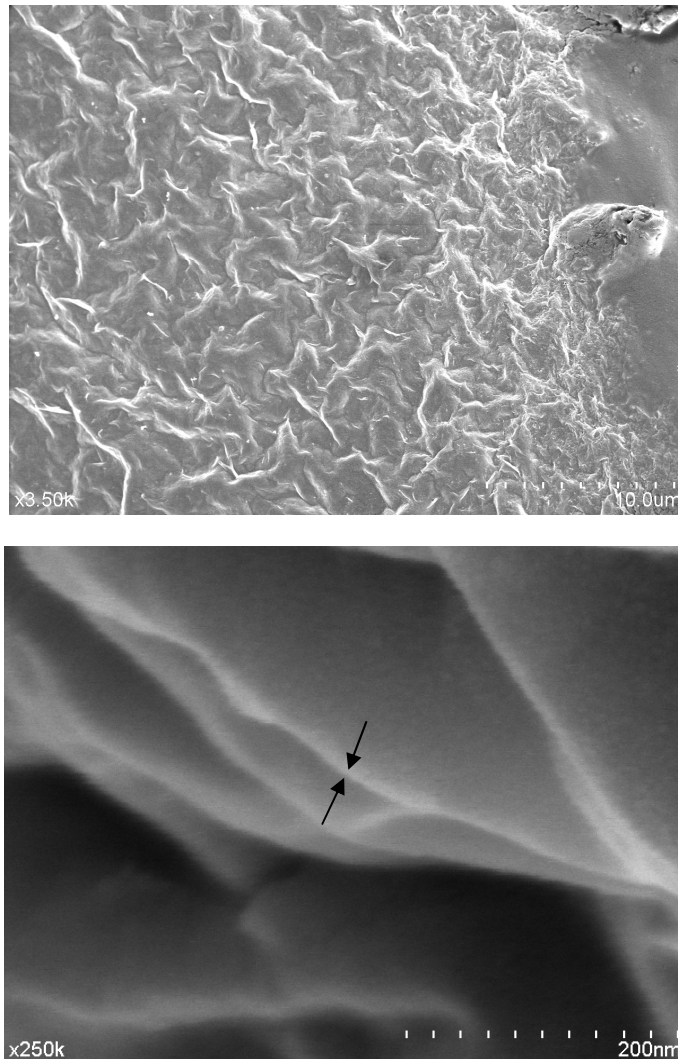


Figura 3.6.2. MEB de la esmectita EDS05 a distinta magnificación (escala de 10 μm arriba y 200 nm abajo).

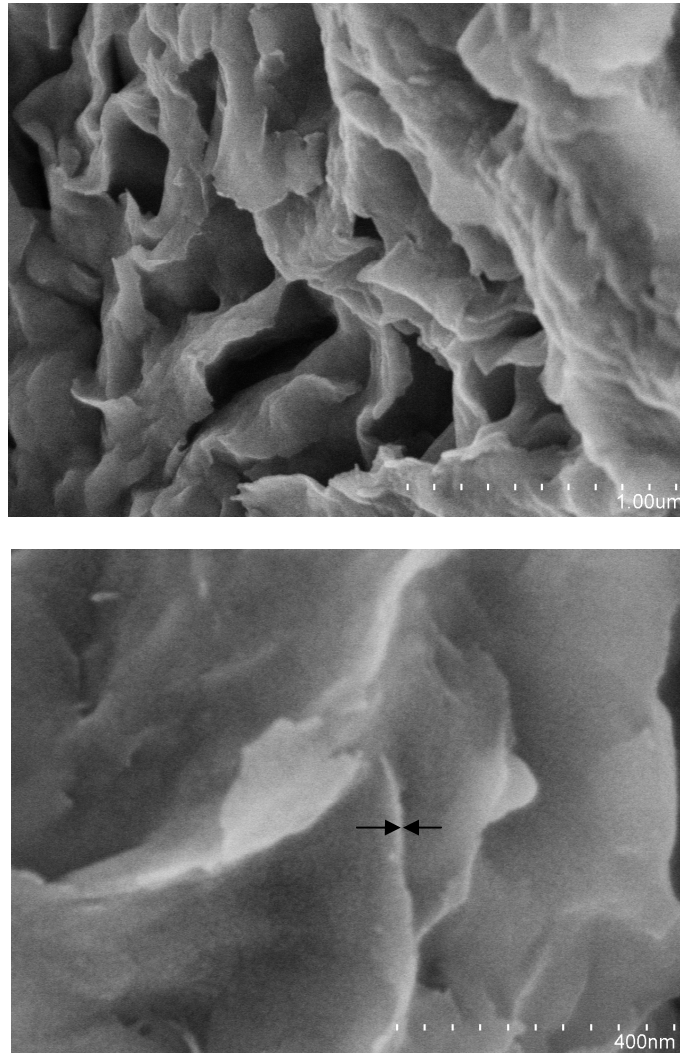


Figura 3.6.3. MEB de la esmectita EDC05 a distinta magnificación (escala de 1 μm arriba y 400 nm abajo).

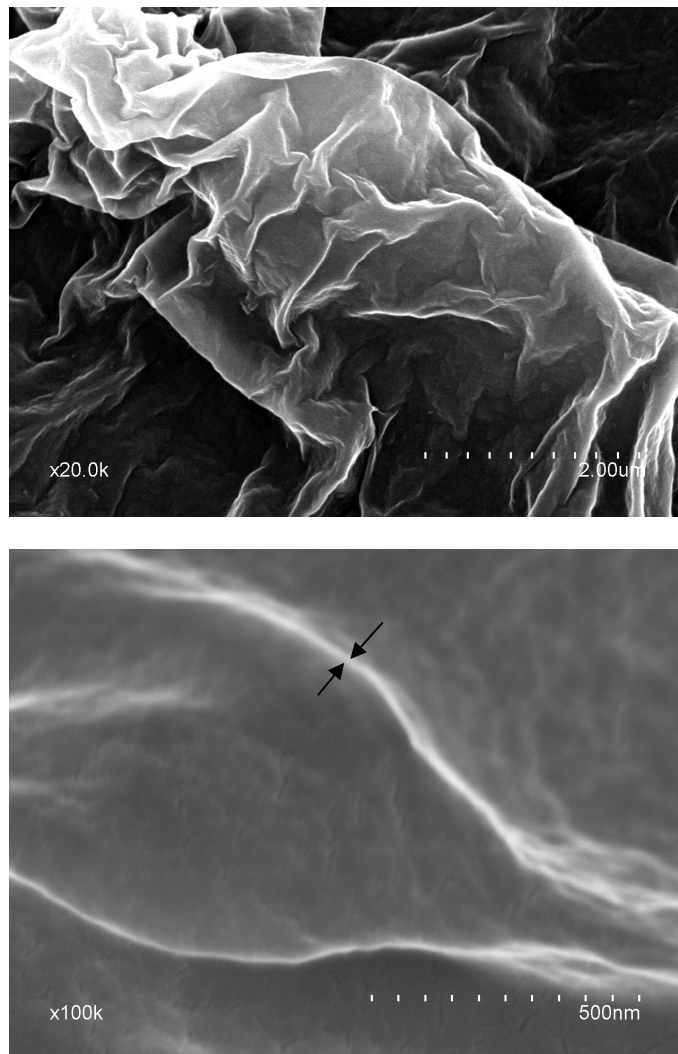


Figura 3.6.4. MEB de la esmectita BHT05 a distinta magnificación (escala de 2,0 µm arriba y 500 nm abajo).

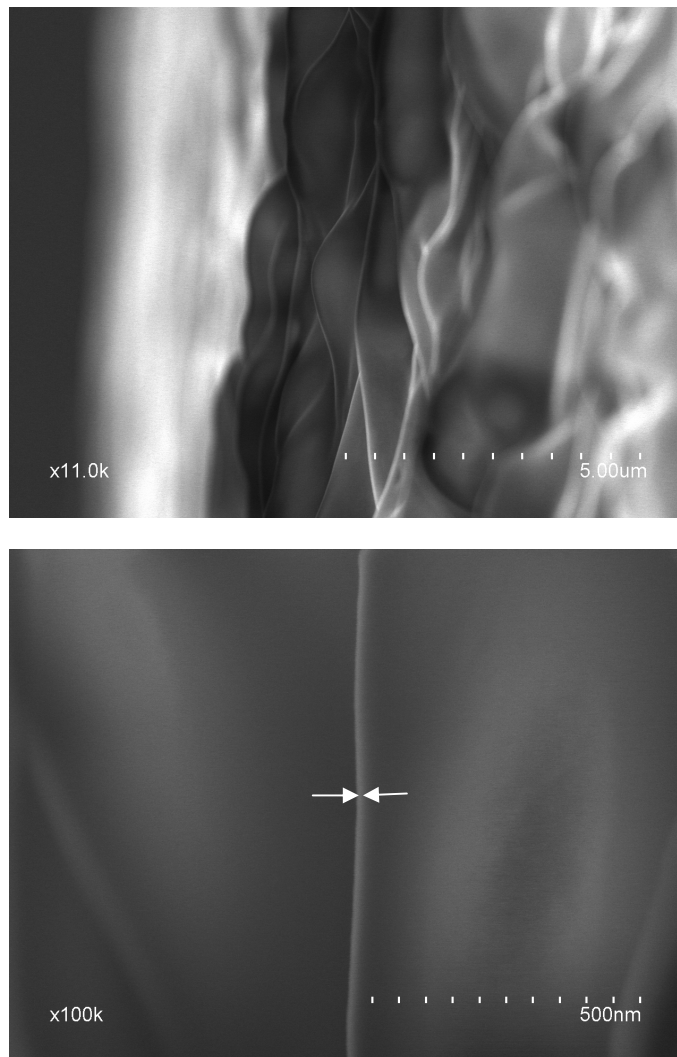


Figura 3.6.5. MEB de la esmectita EST05 a distinta magnificación (escala de 5,0 μm y 500 nm)

3.7 Determinación del tamaño de partícula, Mastersizer 2000.

En este apartado se presentan las distintas distribuciones de tamaños de partícula de las distintas fracciones de los materiales estudiados.

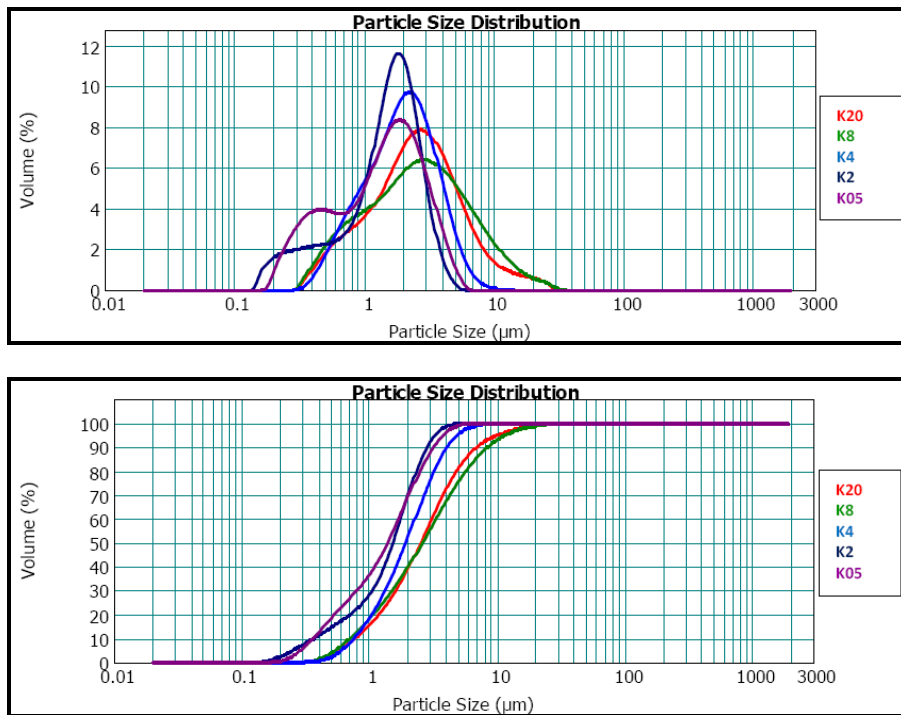


Figura 3.7.1. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie K.

En la gráfica 3.7.1 se observa una disminución tanto del valor medio del tamaño de partícula como el tamaño máximo de partícula.

Los tamaños de partícula medidos por difracción láser, coinciden con los esperados por fraccionamiento mecánico. Las fracciones K8 (<8 μm), K4 (<4 μm) y K2 (<2 μm) dan valores d_{90} de 5,518 μm , 4,061 μm y 2,827 μm .

En la gráfica 3.7.2 se observan coincidencias en las fracciones EDS20 (<20 μm), EDS8 (<8 μm) y EDS4 (<4 μm) dan valores d_{90} de 19,319 μm , 10,284 μm y 5,659 μm . Por otra parte, se observa un tamaño mínimo de partícula de 5,14 μm .

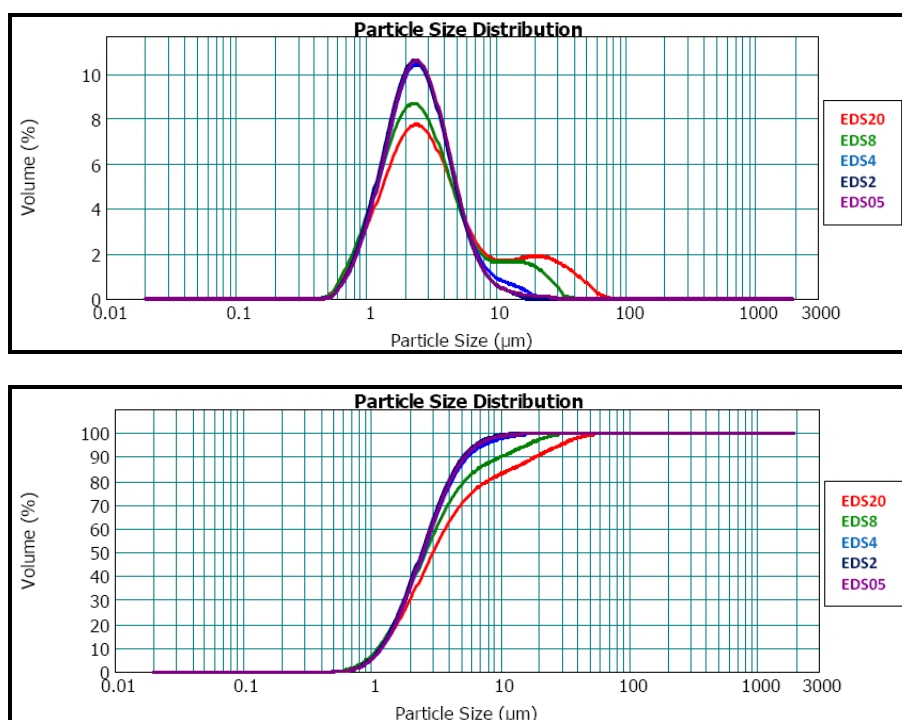


Figura 3.7.2. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie EDS.

En la serie EDC (véase figura 3.7.3), se observan tamaños de partícula que no responden a un fraccionamiento mecánico de sedimentación.

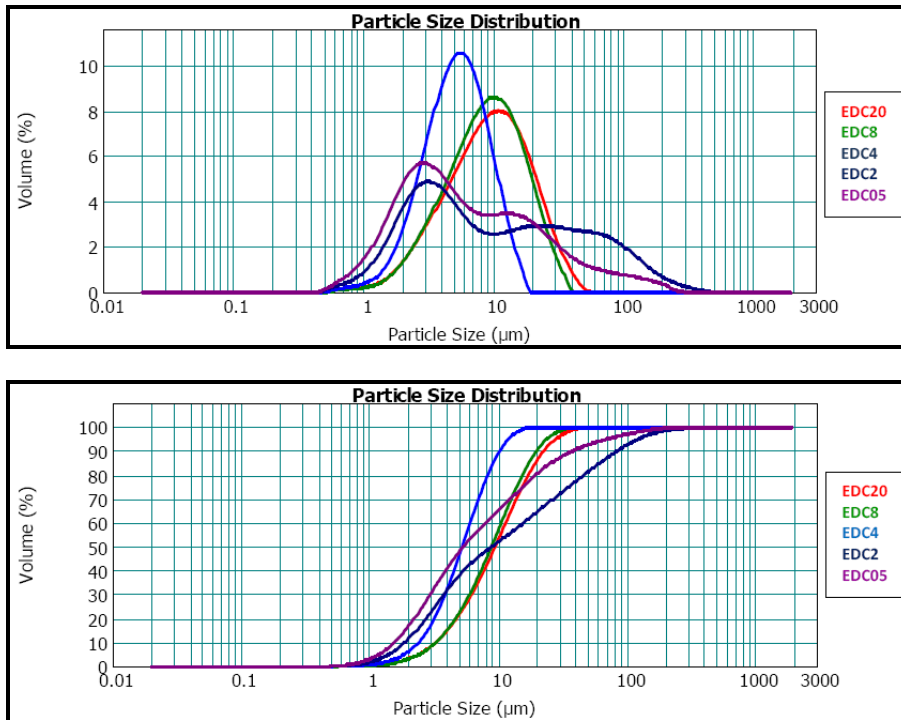


Figura 3.7.3. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie EDC .

Las fracciones del material BHT, presentan curvas de distribución muy similares, cabe concluir que no se refleja adecuadamente el fraccionamiento mecánico.

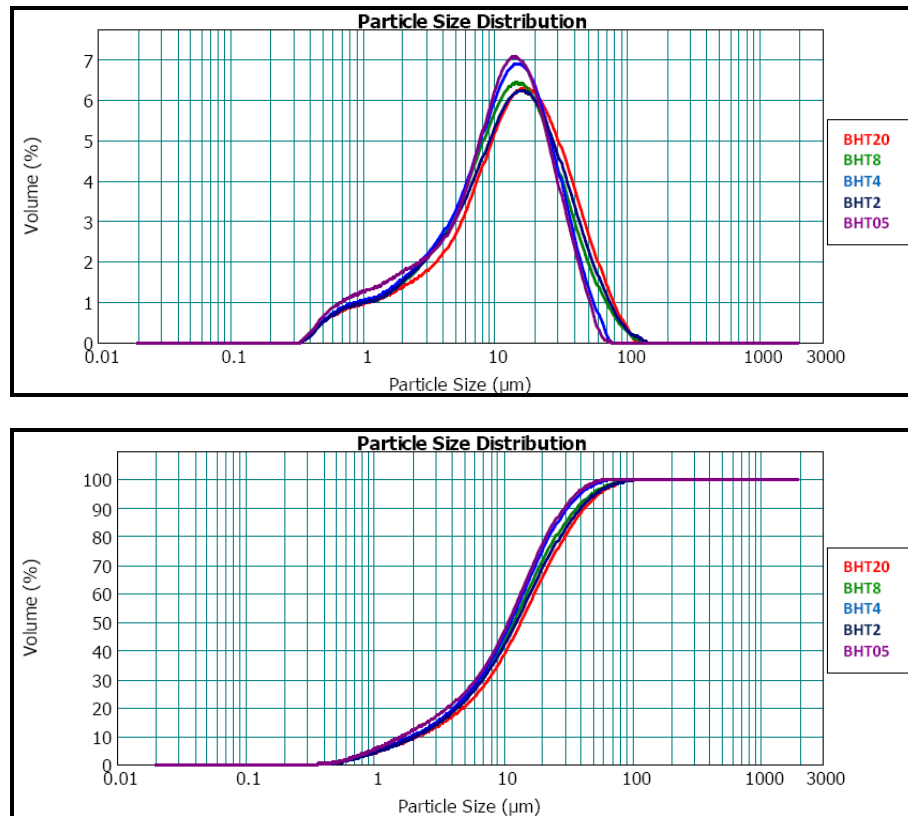


Figura 3.7.4. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie BHT .

En la esmectita EST, se aprecia cierto fraccionamiento mecánico, no obstante los valores obtenidos son mayores de los esperados (véase tabla 3.7.1).

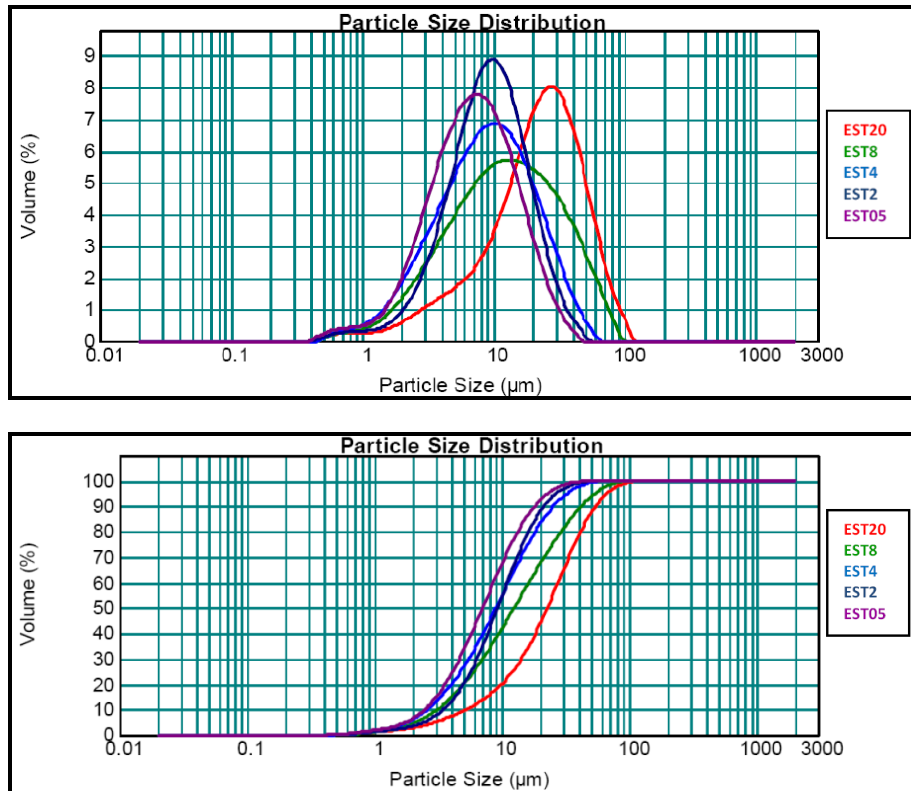
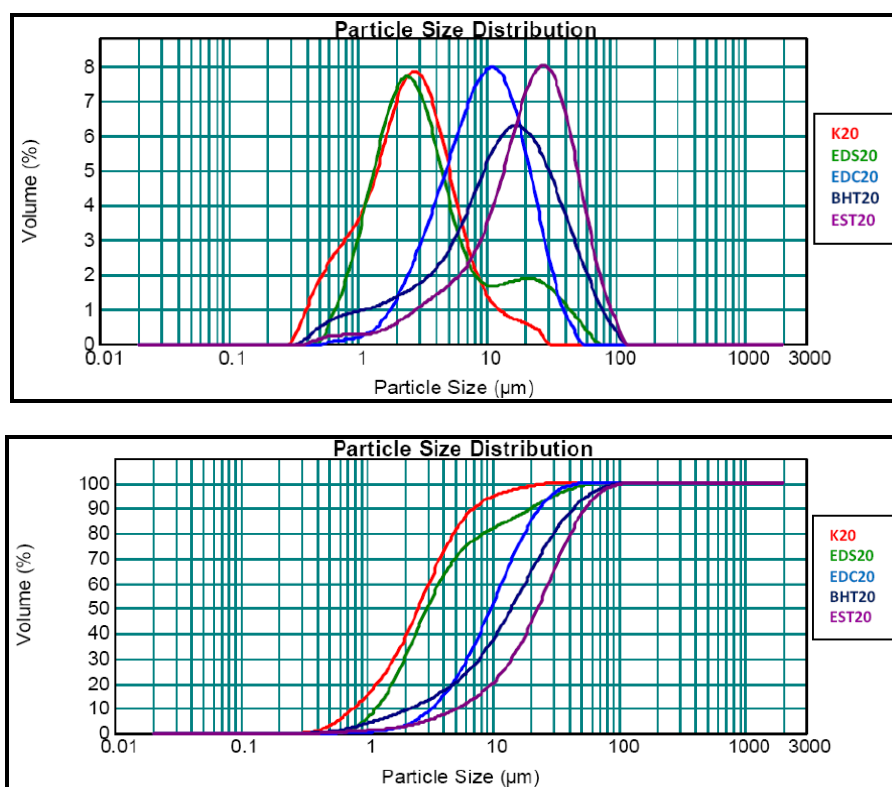


Figura 3.7.5. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de partícula para la serie EST .

Los valores d_{90} no reflejan adecuadamente el fraccionamiento practicado en las esmectitas EDC y BHT. La figura 3.7.3 pone de manifiesto la evolución de la moda en las fracciones de EDC, hacia valores menores. La figura 3.7.4 muestra un ligero aumento del segundo máximo relativo de frecuencia, y un ligero desplazamiento a menor valor en el primer máximo de frecuencia.

Tabla 3.7.1. d_{90} de las fracciones medidas.

	<20 μm	<8 μm	<4 μm	<2 μm	<05 μm
K	6,98	8,51	4,06	2,82	3,18
EDS	19,31	10,28	5,65	5,14	5,32
EDC	22,97	20,18	10,38	84,37	37,78
BHT	42,87	37,29	31,47	40,08	29,69
EST	53,63	41,32	25,01	21,06	17,83

Figura 3.7.6. Distribuciones acumuladas y en frecuencia de tamaño de las fracciones <20 μm .

Al observar tamaños de partículas que potencialmente podrían corresponderse con agregados se propusieron una serie de tratamientos de sonicación a distintos tiempos (1, 2 y 3 minutos) para estudiar la evolución de estos aglomerados. También se somete a sonicación la caolinita para ver su evolución con este tratamiento aunque no se hayan observado aglomeraciones.

En la figura 3.7.7 se observa que en la fracción K20 se producen fenómenos de aglomeración y disgregación de partículas al ser sometidas a distintos tiempos de sonicación.

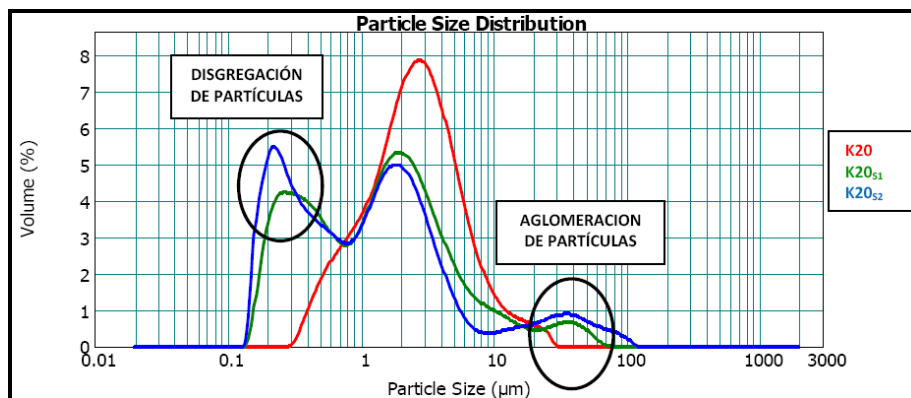


Figura 3.7.7. Distribuciones de frecuencia de tamaño de partícula para las fracciones: K20 sin sonicar, K20_{s1} sonicada 1 minuto y K20_{s2} sonicada 2 minutos.

En las siguientes figuras 3.7.8 a 3.7.11 pertenecientes a las esmectitas, se observan fenómenos de disgregación en todas ellas y algo de aglomeración solo en la EST al ser sometidas a distintos tiempos de sonicación. También se observa que la disgregación es

de distinta magnitud, probablemente debido a que los estados de aglomeración iniciales también son distintos en cada esmectita.

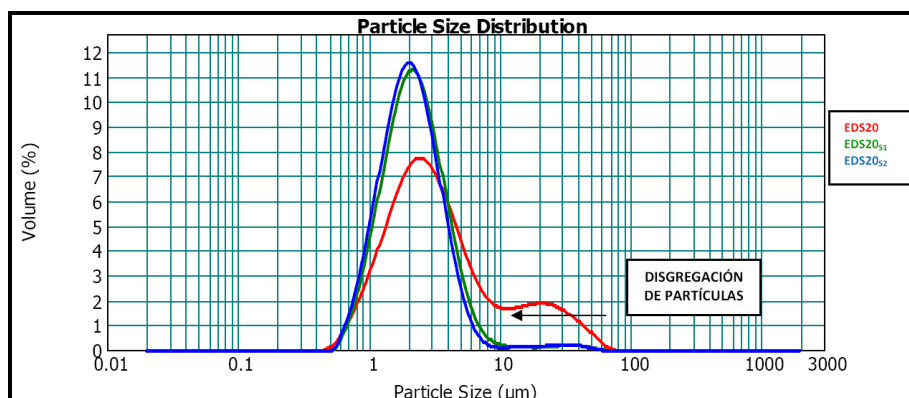


Figura 3.7.8. Distribuciones de frecuencia de tamaño de partícula para fracción EDS20 sin sonicar, EDS20_{S1} sonicada 1 minuto y EDS20_{S2} sonicada 2 minutos.

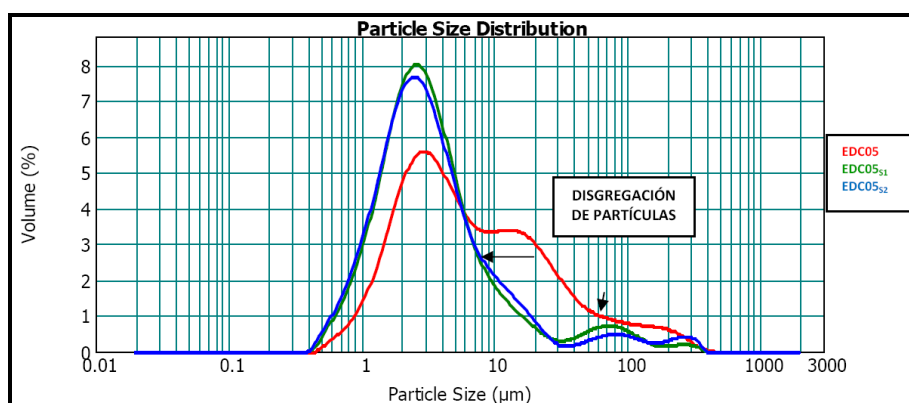


Figura 3.7.9. Distribuciones de frecuencia de tamaño de partícula para fracción EDC05 sin sonicar, EDC05_{S1} sonicada 1 minuto y EDC05_{S2} sonicada 2 minutos.

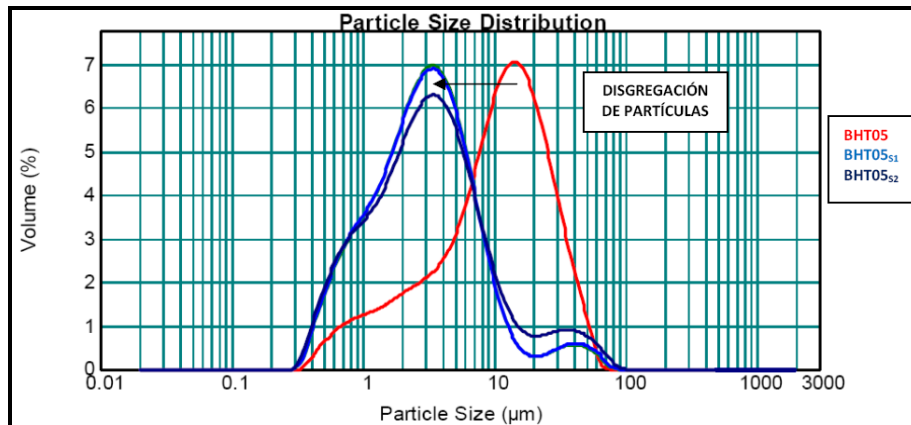


Figura 3.7.10. Distribuciones de frecuencia de tamaño de partícula para fracción BHT05 sin sonicar, BHT05_{s1} sonicada 1 minuto, BHT05_{s2} sonicada 2 minutos.

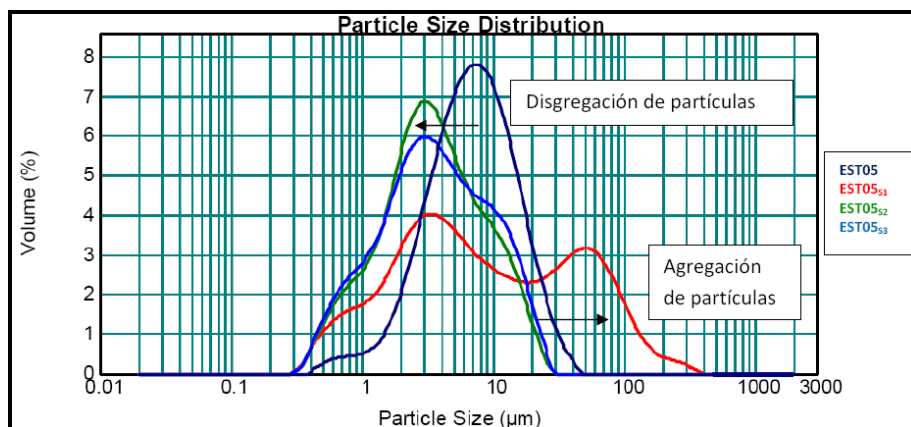


Figura 3.7.11. Distribuciones de frecuencia de tamaño de partícula para fracción EST20 sin sonicar, EST20_{s1} sonicada 1 minuto, EST20_{s2} sonicada 2 minutos y EST20_{s3} sonicada 3 minutos.

En el siguiente apartado, se discutirá más a fondo los valores d_{90} obtenidos en las mediciones de granulometría laser, al ser comparados con los valores obtenidos en las experiencias de MLS (Turbiscan), y los fenómenos de sedimentación, aglomeración etc.

3.8 Ensayos de sedimentación.

En este apartado se recogen los resultados de dos tipos de ensayo de sedimentación. Mediante el Turbiscan Lab 2000 (MLS) y mediante columnas de sedimentación en probetas (método visual tradicional).

3.8.1 Turbiscan Lab 2000 (MLS).

Se realizaron ensayos de sedimentación a 48 horas de dos fracciones seleccionadas (fracción $<20\ \mu\text{m}$ y fracción $<0,5\ \mu\text{m}$) de todos los materiales. Se prepararon suspensiones de las fracciones menores de $20\ \mu\text{m}$ a 1,88%v (porcentaje en volumen de sólidos) y de las fracciones menores de $0,5\ \mu\text{m}$ a 1,88%v y 0,94%v.

Fracciones del caolín, K20 y K05.

En las suspensiones a 1,8%v de K20 y K05 (véase figura 3.8.1), los perfiles de retrodispersión muestran una formación de sedimento en la zona baja de la célula (zona1) con una interfase muy diferenciada respecto la zona de clarificación (zona 2). Un mecanismo de sedimentación individual viene marcado por la inclinación (α) de los perfiles en la zona 2 y una gran clarificación sobrenadante en la zona 3, confirmado por un gran aumento de porcentaje de transmisión en la misma zona y un frente de sedimentación moderado en las primeras horas de experiencia en retrodispersión (verticalidad de las líneas, véase figura 3.8.2 medio).

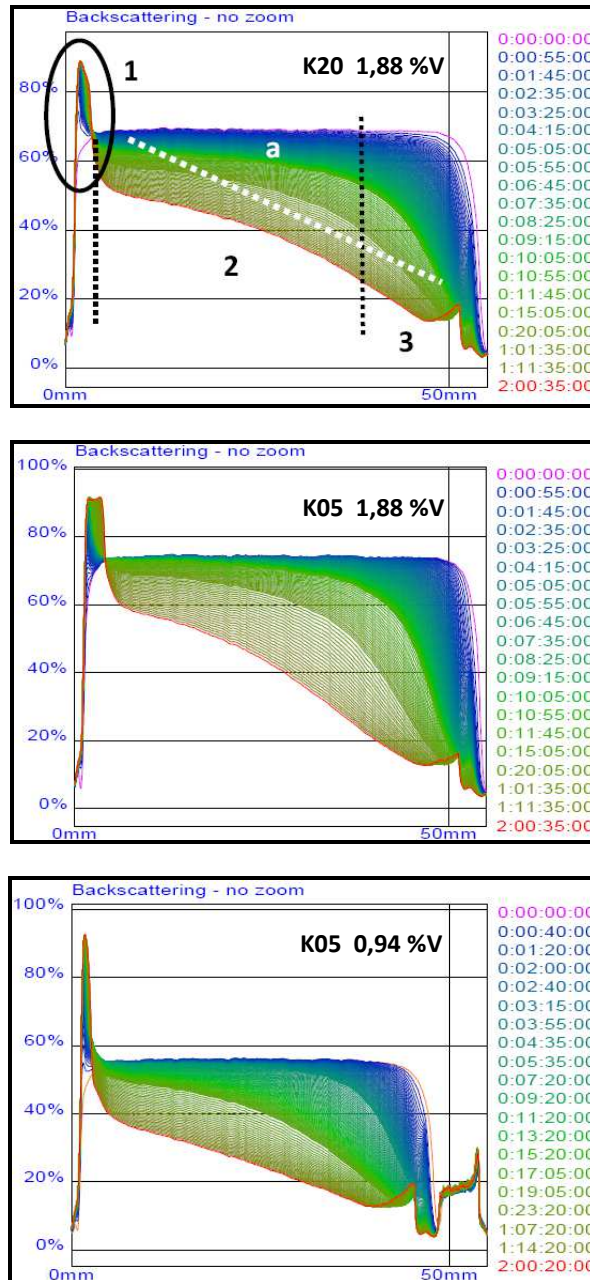


Figura 3.8.1. Perfiles de retrodispersión de las suspensiones de K. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg.

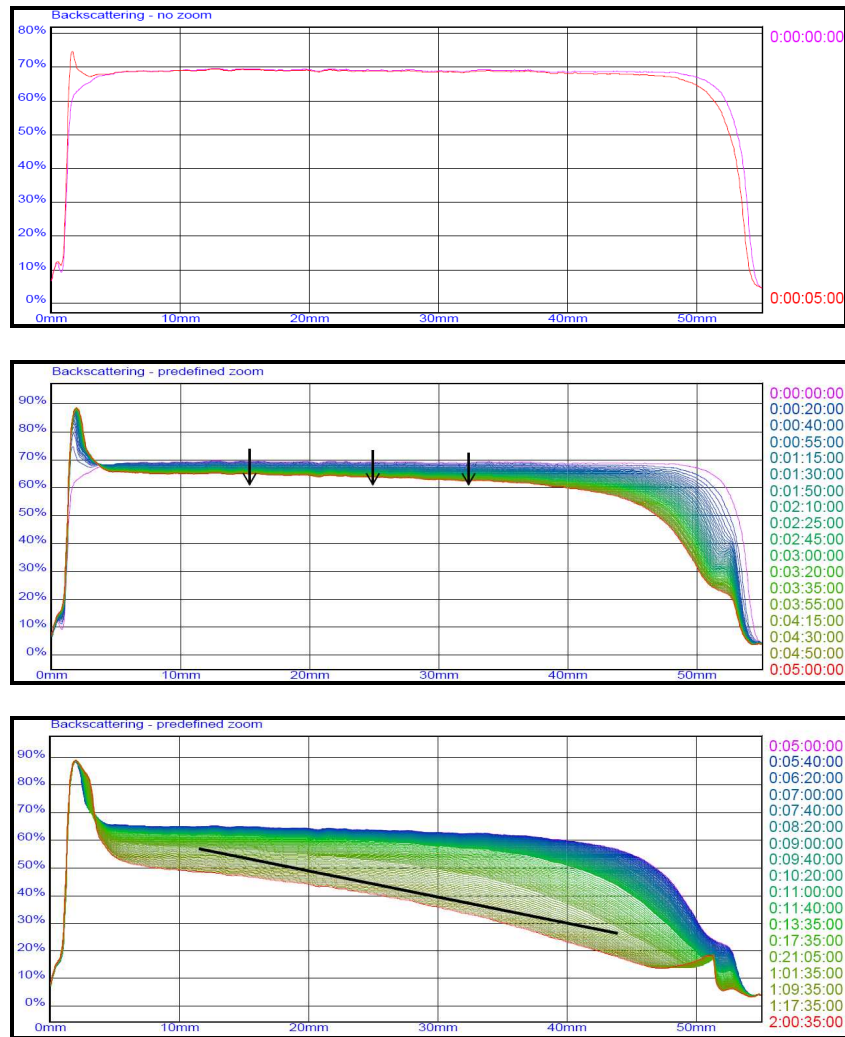


Figura 3.8.2. Perfiles de retrodispersión de K20. Cero horas de sedimentación (arriba). Primeras cinco horas de sedimentación (medio). Desde 5 hasta 48 horas de sedimentación (debajo). Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg.

No obstante, el mecanismo de sedimentación individual, presente en ambos casos, es mayoritario en fracción K05 durante todo el proceso de sedimentación (48 horas) desde el principio de la misma. Sin embargo, en la fracción K20 se observa un mecanismo de aglomeración mayor de partículas en las primeras horas de medición (zona azul - véase figura 3.8.1) con mayor desarrollo que en la fracción K05.

Durante las primeras cinco horas en la fracción K20, se observa un cierto paralelismo entre los distintos perfiles, con una disminución de retrodispersión en la zona de sedimentación, que nos indica un mecanismo de aglomeración de partículas. Durante las siguientes 43 horas, observamos que va desapareciendo este paralelismo de los perfiles, apareciendo una inclinación de los mismos, indicando un cambio de comportamiento y apareciendo a partir de este momento un mecanismo de sedimentación individual de partículas creciente (véase figura 3.8.2 debajo).

En la figura 3.8.3, podemos ver un esquema de lo que está ocurriendo en la célula durante la sedimentación de K20. A un tiempo igual a cero, se observa una suspensión de sólidos homogénea a lo largo de toda la altura de la columna y con un perfil de retrodispersión como el que vemos en la figura 3.8.2 (arriba). Durante las primeras cinco horas de sedimentación, se ha formado un sedimento (h_{Sd5h}) en la parte baja de la célula y ya existe una pequeña zona sobrenadante (h_{S5h}) en la parte alta. En la zona de clarificación (h_{C5h}) se han aglomerado partículas, manteniéndose una cierta homogeneidad de concentración de sólidos a lo largo de la columna que se corrobora según se observa en los perfiles decrecientes en porcentaje de retrodispersión (véase figura 3.8.2, medio). Finalmente, durante las restantes cuarenta y tres horas, hay un cambio de mecanismo de sedimentación, en el cual las partículas aglomeradas van sedimentando, produciéndose un aumento de zona sobrenadante (h_{S48h}) y un aumento del sedimento (h_{Sd48h}), al mismo

tiempo que se produce un aumento de la concentración de sólidos desde la parte alta hacia la parte baja en la zona de clarificación.

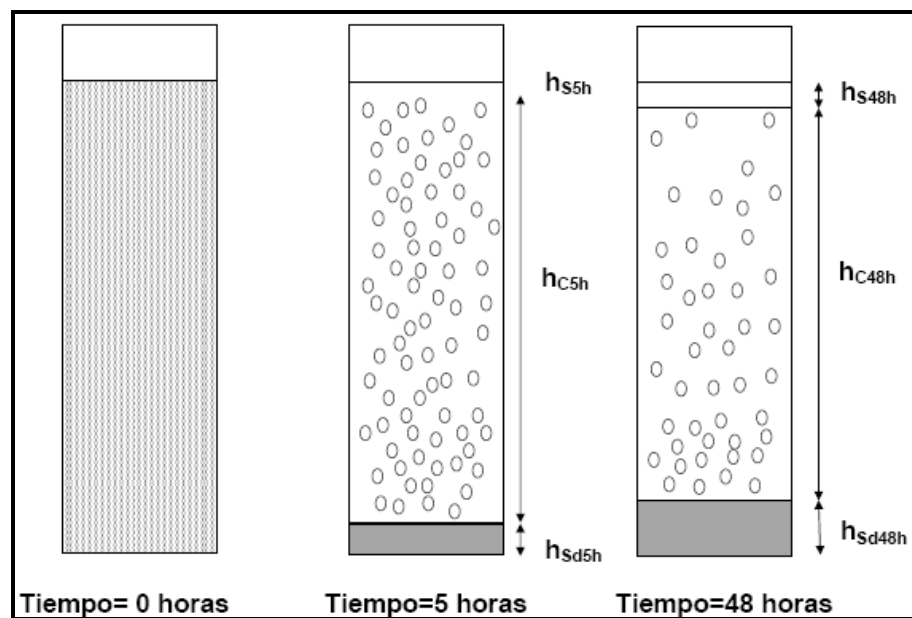


Figura 3.8.3. Esquemas de sedimentación a distintos tiempos. S: Sobrenadante, C: Columna de sedimentación, Sd: Sedimento.

La disminución de concentración de sólidos en las suspensiones, de 1,88%v a 0,94%v (véase figura 3.8.1), no afecta al tipo de sedimentación. Los perfiles de transmisión y retrodispersión de las fracciones K05 con distinta concentración en volumen presentan el mismo comportamiento.

Fracciones de la esmectita, EDS20 y EDS05.

En la figura 3.8.4 se representan los perfiles de retrodispersión de las fracciones de EDS estudiadas.

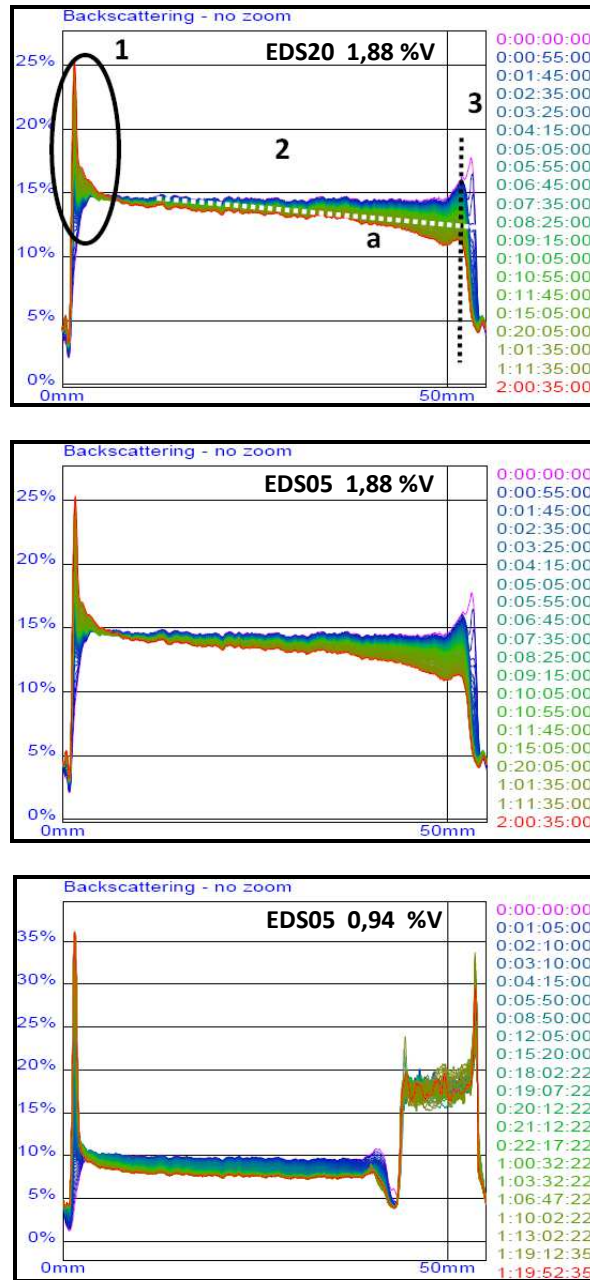


Figura 3.8.4. Perfiles de retrodispersión de suspensiones de EDS. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg.

En las fracciones EDS20 y EDS05, se observa en los perfiles de retrodispersión, una pequeña cuantía de sedimento que se va integrando poco a poco en la zona 2. La pequeña variación en la zona 2 con formación de sedimento, puede indicar una sedimentación por compresión que coexiste con un mecanismo de sedimentación individual muy tenue marcado por la poca pendiente de los perfiles en esta misma zona (línea a) y pequeña clarificación en la zona 3. Al mismo tiempo los perfiles de transmisión parecen recoger un aumento de la transmisión, que indicaría aparición de una zona sobrenadante muy fina. Hay que significar no obstante, que estas lecturas se dan en una parte de la curva de la célula en la que los resultados no son fiables. Esta pequeña zona sobrenadante, se confirmará más adelante por mediciones tradicionales de sedimentación en probetas.

Un mecanismo muy similar de sedimentación observamos entre las fracciones EDS05 0,94%v y EDS05 1,88%v (véase figura 3.8.4). Se observa mecanismo de sedimentación por compresión con aparición de una pequeña zona sobrenadante, marcada por una pequeña variación de retrodispersión durante las 48 horas (4% de variación) y por el aumento de porcentaje de transmisión en la zona alta de la célula (véase figuras anexo A3.4 a A3.6).

Fracciones de la esmectita, EDC20 y EDC05.

Los perfiles de retrodispersión de EDC20 y EDC05 muestran un sedimento grande y muy diferenciado en la zona 1 respecto la zona 2, con un perfil vertical en la zona de interfase. En EDC20 1,88%v, se aprecia en gran extensión un mecanismo de aglomeración de partículas, marcado por la evolución paralela de los perfiles en la zona 2 con disminución del porcentaje de luz retrodispersada. El perfil de transmisión indica una importante clarificación en esta zona. En cambio, en EDC05 1,88%v se observa aglomeración inicial y un pequeño cambio a sedimentación individual, marcado por una ligera inclinación de los perfiles (b) (véase figura 3.8.5).

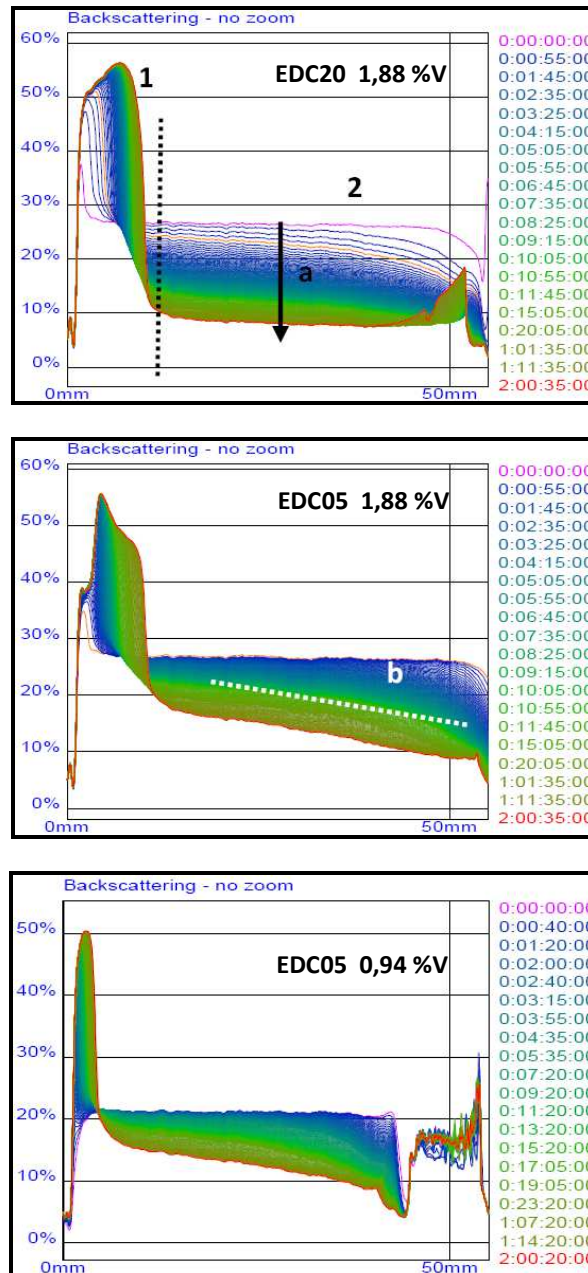


Figura 3.8.5. Perfiles de retrodispersión de las suspensiones de EDC. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{dere.}$: días, horas, min., seg.

La disminución de concentración de sólidos en las suspensión, de 1,88%v a 0,94%v (véase figura 3.8.5), no afectan al tipo de sedimentación. Los perfiles de transmisión y retrodispersión de las fracciones EDC05 con distinta concentración en volumen presentan el mismo comportamiento.

Fracciones de la hectorita, BHT20 y BHT05.

Los perfiles de BHT son mayoritariamente de una sedimentación heterogénea, aunque existe una zona muy pequeña de líquido sobrenadante y no hay sedimento. No obstante, se observa (véase figura 3.8.6) una evolución del porcentaje de luz retrodispersada medida, que indica una evolución en la columna de muestra. En los perfiles de retrodispersión, se observa que no hay cambio a lo largo de toda la columna.

Si observamos con más detalle el perfil de retrodispersión (véase figura 3.8.7) de la fracción BHT20, podemos concluir que en una primera evolución de la suspensión se produce aglomeración de partículas en la zona 1 durante las 6 primeras horas de medición y por tanto una disminución del porcentaje de retrodispersión medido. En una segunda, fase en la que probablemente por una migración de partículas provenientes de la zona 2, confirmado por la disminución del porcentaje de retrodispersión medido en esta zona 2, vuelve a haber un aumento del porcentaje de retrodispersión en la zona 1 por un aumento de concentración de partículas. Este aumento de concentración es debido probablemente a que no hay migración de partículas de la zona 1 al fondo de la columna para formar sedimento, produciéndose un aumento de la concentración de partículas.

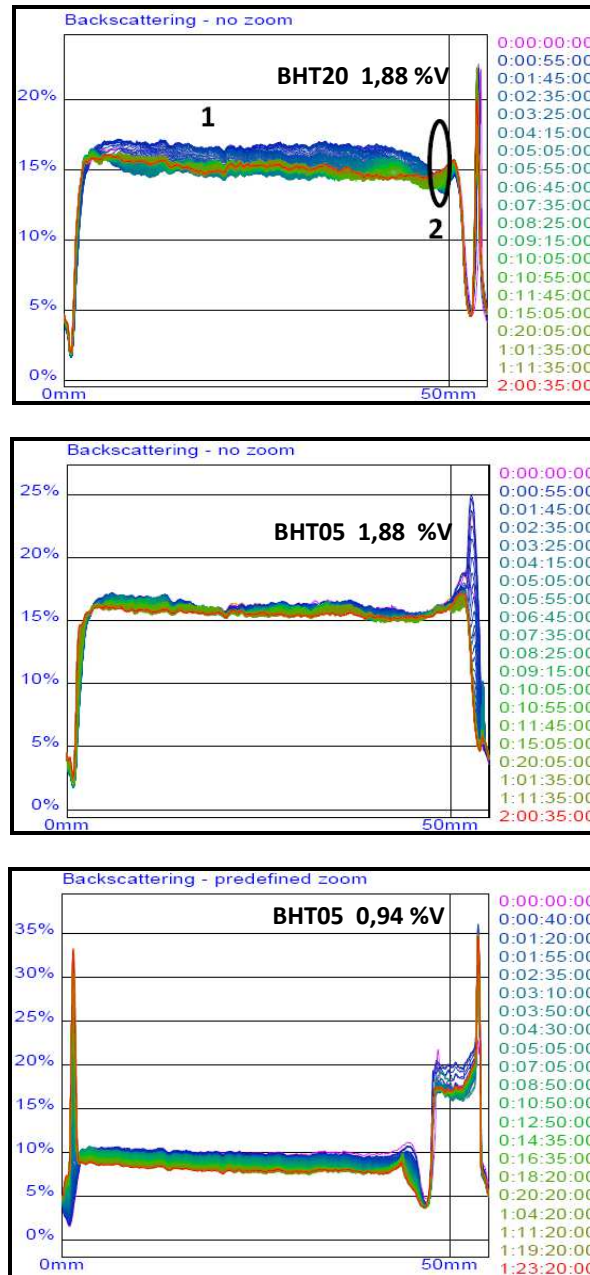


Figura 3.8.6. Perfiles de retrodispersión de las suspensiones de BHT. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min., seg.

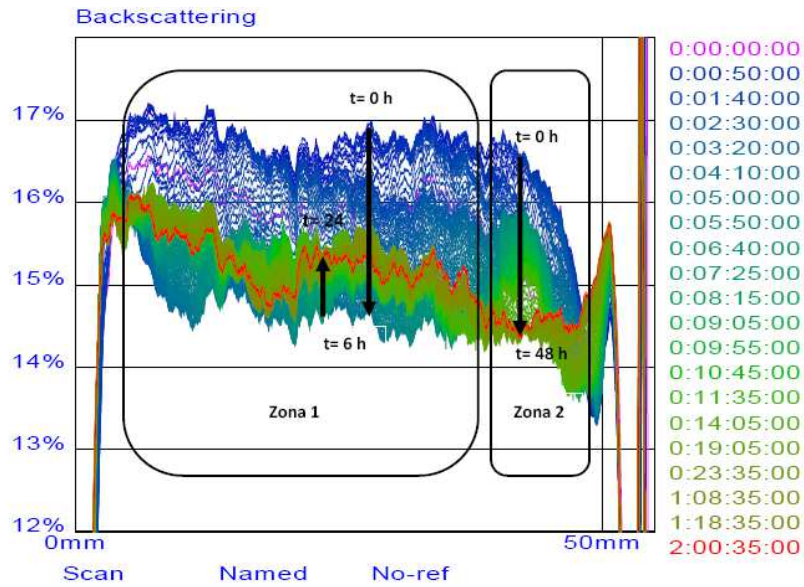


Figura 3.8.7. Detalle del perfil de retrodispersión de la fracción BHT20 a 1,88%v y su evolución. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg.

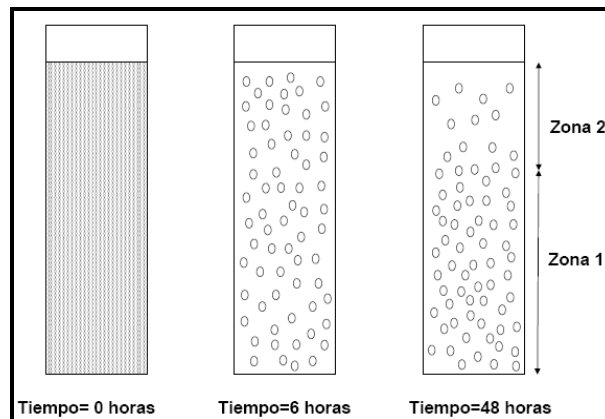


Figura 3.8.8. Esquema de evolución de la migración de partículas de la fracción de BHT20 1,88%v.

La disminución de concentración de sólidos en las suspensión, de 1,88%v a 0,94%v de la fracción BHT05 (véase figura 3.8.6), afecta al tipo de sedimentación. Los perfiles de transmisión y retrodispersión de las fracciones BHT05 con distinta concentración en volumen presentan pequeñas variaciones de retrodispersión, menos del 3%. En el caso de la suspensión con un 0,94%v, la disminución de sólidos sí afecta al mecanismo de sedimentación, apareciendo sedimento.

Fracciones de la saponita, EST20 y EST05.

Los perfiles de EST corresponden claramente a una sedimentación heterogénea, no existe líquido sobrenadante y tampoco hay sedimento. En el perfiles de retrodispersión, se observa que no hay cambio a lo largo de toda la columna de EST20 y un cambio apenas perceptible (inferior a 1%) en EST05.

La disminución de concentración de sólidos en las suspensión, de 1,8%v a 0,9%v (véase figura 3.8.9), no afecta al tipo de sedimentación. Los perfiles de transmisión y retrodispersión de las fracciones EST05 con distinta concentración en volumen presentan el mismo comportamiento.

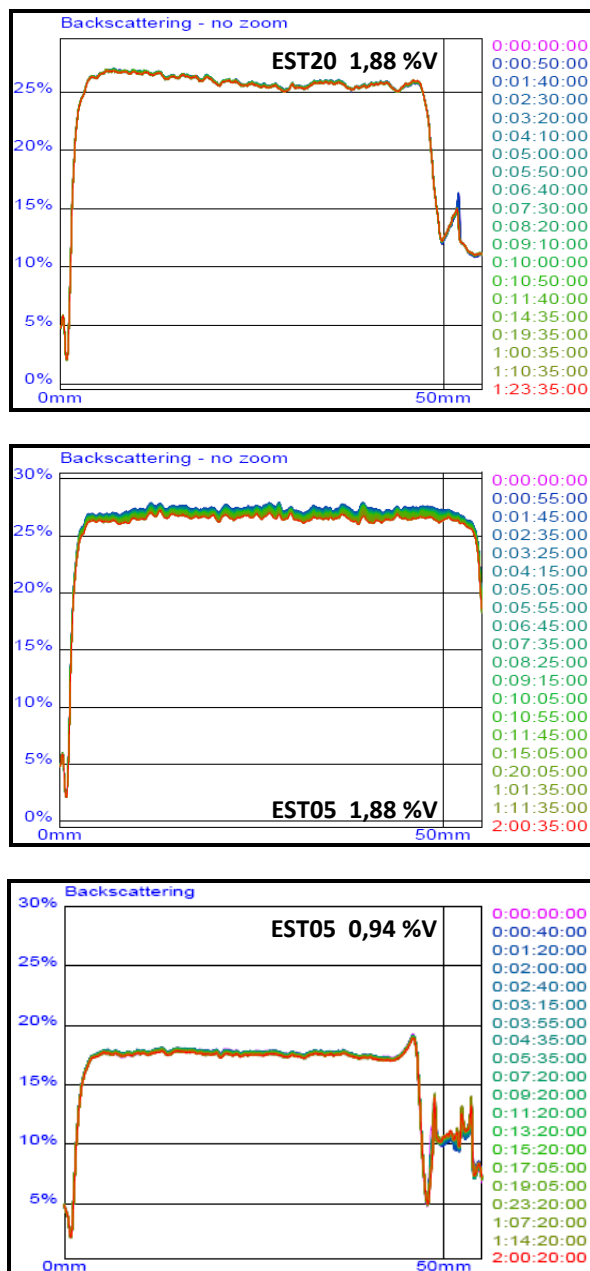


Figura 3.8.9. Perfiles de restrodispersión de las suspensiones de EST. Eje $y_{izq.}$: % de restrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg.

Los perfiles de retrodispersión nos aportan información sobre grado de floculación o inestabilidad de las suspensiones a través del cálculo de la pendiente de la variación de la retrodispersión con el tiempo. En la gráfica 3.8.10 podemos ver la variación de dichas pendientes. Se puede comprobar que la mayor variación de BS se produce en el caolín (K), seguido por la esmectita cálcica (EDC). Las otras tres muestras, esmectita sódica (EDS), saponita (EST) y hectorita (BHT) muestran similar comportamiento, mostrando mucha capacidad para formar suspensiones estables a las concentraciones estudiadas y sin formación de sedimento a concentraciones 1,88v y poco sedimento en el caso de EDS05 o blando o poco compactado en el caso de BHT05. Las menores variaciones de retrodispersión de todos los materiales estudiados se presentan en los materiales BHT y BHT05, y en ninguna de las suspensiones preparadas hay aparición de sedimento, siendo BHT, entre las estudiadas, la esmectita con mayor capacidad para formar suspensiones estables o geles.

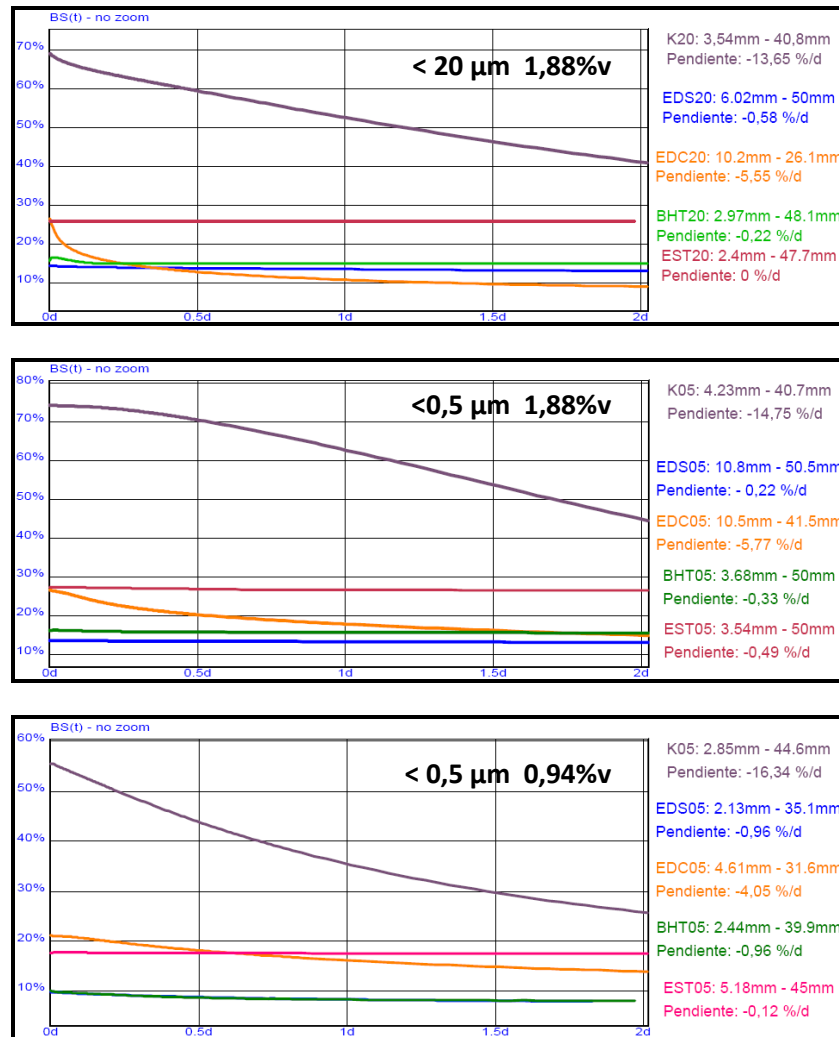


Figura 3.8.10. Pendientes BS(t). Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x: días.

En la tabla 3.8.1, se resumen los distintos fenómenos observados en los perfiles, retrodispersión y transmisión, como son la formación o no de sedimento o sobrenadantes, de los materiales estudiados. Por otra parte, en función de los tipos de inestabilidades comentadas en la descripción de la técnica y los modos de

sedimentación descritos por Jdid (1999) se catalogan sus modos de sedimentación.

Tabla 3.8.1. Resumen de fenómenos observados mediante MLS. REF=referencias, %V= Concentración en volumen, SE= Sedimento, MS= Mecanismos de sedimentación, SO= Sobrenadante.

REF.	%V	SE	MS	SO
K20	1,88 %	SI	AGLOMERACION - INDIVIDUAL	SI
K05	1,88 %	SI	AGLOMERACION - INDIVIDUAL	SI
K05	0,94 %	SI	AGLOMERACION - INDIVIDUAL	SI
EDS20	1,88 %	SI	COMPRESION - INDIVIDUAL	NO
EDS05	1,88 %	SI	COMPRESION - INDIVIDUAL	NO
EDS05	0,94 %	SI	COMPRESION	SI
EDC20	1,88 %	SI	AGLOMERACION	SI
EDC05	1,88 %	SI	AGLOMERACION - INDIVIDUAL	SI
EDC05	0,94 %	SI	AGLOMERACION - INDIVIDUAL	SI
BHT20	1,88 %	NO	HETEROGENEA - POCA AGLOMERACION	NO
BHT05	1,88 %	NO	HETEROGENEO	NO
BHT05	0,94 %	SI	AGLOMERACION	SI
EST20	1,88 %	NO	HETEROGENEO	NO
EST05	1,88 %	NO	HETEROGENEO	NO
EST05	0,94 %	NO	HETEROGENEO	NO

En la tabla 3.8.2, se han recogido una recopilación de datos calculados sobre los perfiles de retrodispersión y transmisión de los materiales estudiados.

Tabla 3.8.2. Materiales. Conc.: Concentración en volumen. h_{sdr} : Altura de sedimento. h_{cr} : Altura de la columna de clarificación. h_s : Altura del sobrenadante. $V(t)_{cr}$: Velocidad migración de la columna de clarificación, medida en retrodispersión. Pend.: Pendiente de BS(t). $V(t)_{sr}$: Velocidad migración en el sobrenadante medido en retrodispersión. $V(t)_{st}$: Velocidad de migración en el sobrenadante medido en transmisión.

Mat.	Conc.	h_{sdr}	h_{cr}	h_s	$V(t)_{cr}$	Pend.	$V(t)_{sr}$	$V(t)_{st}$
	%v	mm	mm	mm	$\mu\text{m/d}$	%/d	$\mu\text{m/d}$	$\mu\text{m/d}$
K20	1,88	3,45	37,35	10,60	11,61	-13,65	8,71	1,72
K05	1,88	4,14	36,46	11,00	10,69	-14,75	8,31	2,71
K05	0,94	2,63	28,67	13,70	13,35	-14,34	9,67	1,92
EDS20	1,88	5,71	46,29	n.a.	9,81	-0,58	n.a.	n.a.
EDS05	1,88	10,80	39,70	n.a.	15,51	-0,24	n.a.	n.a.
EDS05	0,94	2,08	32,92	5,30	8,68	-0,96	4,72	0,50
EDC20	1,88	10,2	16,00	25,20	41,40	-5,55	163,2	2,61
EDC05	1,88	10,6	30,9	12,50	19,79	-5,77	19,64	1,08
EDC05	0,94	4,78	26,82	10,00	13,68	-4,05	7,84	1,41
BHT20	1,88	n.a.	45,13	n.a.	64,63	-0,22	n.a.	n.a.
BHT05	1,88	n.a.	45,32	n.a.	188,6	-0,33	n.a.	n.a.
BHT05	0,94	2,17	37,83	3,70	74,67	-0,96	16,88	7,93
EST20	1,88	n.a.	37,83	n.a.	4,07	0	n.a.	n.a.
EST05	1,88	n.a.	39,82	n.a.	44,39	-0,49	n.a.	n.a.
EST05	0,94	n.a.	45,00	n.a.	11,84	-0,12	n.a.	n.a.

En los ensayos de 48 horas realizados, se observa que los perfiles de retrodispersión obtenidos de las fracciones $<20\ \mu\text{m}$ y la fracción $<5\ \mu\text{m}$ a una concentración de 1,88%v, presentan gran similitud de comportamiento en todos los materiales estudiados, y similitud con los $<5\ \mu\text{m}$ a una concentración de 0,94 %v. En EDC, se aprecia un ligero cambio de mecanismo de sedimentación entre materiales de distinto tamaño de partícula. En BHT05 se produce un cambio de sedimentación al disminuir la concentración en la suspensión. Además, se observan claramente diferenciados distintos comportamientos (modos de sedimentación) entre en los distintos materiales.

3.8.2 Estudio visual de sedimentación en probetas.

Se realizaron ensayos de sedimentación en probetas para observar visualmente el fenómeno de sedimentación previamente estudiado mediante Turbiscan (MSL). Se prepararon dos juegos de probetas de las fracciones $<05\ \mu\text{m}$ con dos contenidos en sólidos 1,98%v y 0,94%v. Se realizaron fotografías a distintos tiempos de sedimentación. Las figuras 3.8.12 y 3.8.13 corresponden a fotografías tomadas a 48 horas de sedimentación, tiempo coincidente con el máximo estudiado mediante Turbiscan. En dichas figuras observamos que las zonas que aparecen en las probetas coinciden con las estudiadas mediante Turbiscan y ya han sido comentadas en el apartado anterior.

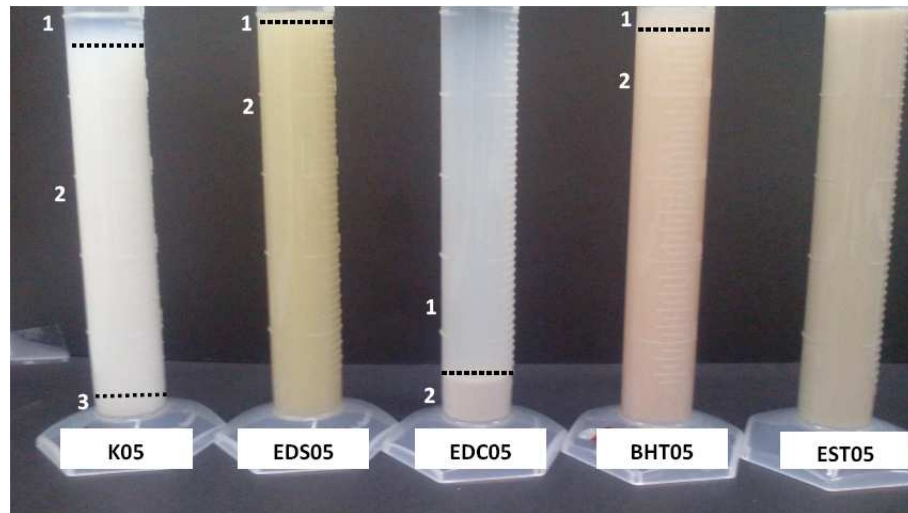


Figura 3.8.12. Fotografías de los ensayos de sedimentación de suspensiones de 1,88%v de las fracciones $<05 \mu\text{m}$ a las 48 horas.

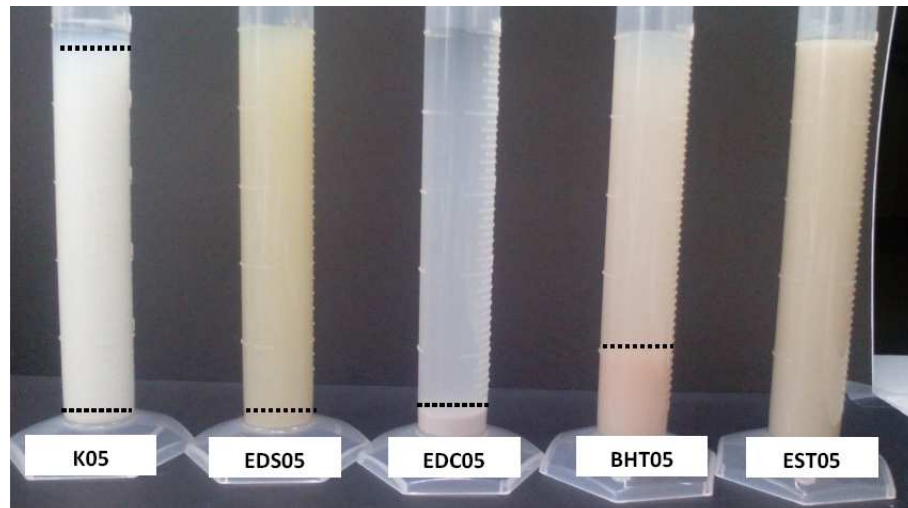


Figura 3.8.13. Fotografías de los ensayos de sedimentación de suspensiones de 0,94%v de las fracciones $<05 \mu\text{m}$ a las 48 horas.

En la tabla 3.8.3, se resume los distintos fenómenos observados visualmente en los materiales estudiados.

Tabla 3.8.3. Fenómenos observados visualmente.

REF.	%V	SEDIMENTO	CLARIFICACION	SOBRENADANTE
K05	1,88	SI / COMPACTO	SI	SI
K05	0,94	SI / COMPACTO	SI	SI
EDS05	1,88	NO	NO	SI
EDS05	0,94	SI / BLANDO	SI	SI
EDC05	1,88	SI / COMPACTO	SI	SI
EDC05	0,94	SI / COMPACTO	SI	SI
BHT05	1,88	NO	NO	NO
BHT05	0,94	SI / BLANDO	SI	SI
EST05	1,88	NO	NO	NO
EST05	0,94	NO	NO	NO

3.8.3 Comparación tamaños partícula obtenidos por distintos métodos.

En la Tabla 3.8.4. se tienen los distintos tamaños de partícula, cristalito y aglomerados obtenidos por distintos métodos de análisis. Materiales. En dicha tabla vienen representados Conc.= concentración. d_{cr} : Diámetro de partícula en zona de clarificación medida en retrodispersión. d_{sr} : Diámetro de partícula zona sobrenadante medida en retrodispersión. d_{st} : Diámetro de partícula en zona sobrenadante medida en transmisión. d_{90} y d_{50} medidos en Mastersizer. DRX<Dv001>: tamaño cristalito calculado mediante DRX. MEB L(001): Tamaño de partícula medido mediante tratamiento de imagen en MEB. En las figuras 3.8.14 a 3.8.16, podemos observar una representación de los valores de dicha tabla por grupos de medición.

Tabla 3.8.4. Se representan los distintos tamaños de partícula, tamaño de cristalito y aglomerados obtenidos por distintos métodos de análisis.

Mat.	Conc.	Turbiscan			Mastersizer		DRX	MEB
		d _{cr}	d _{sr}	d _{st}	d90	d50	<Dv001>	L (001)
	%v	µm	µm	µm	µm	µm	nm	nm
K20	1,88	0,49	0,42	0,18	6,98	2,54	65	---
K05	1,88	0,47	0,41	0,24	3,18	1,42	57	77,2
K05	0,94	0,51	0,43	0,19				
EDS20	1,88	0,45	n.a.	n.a.	19,31	3,00	4,4	---
EDS05	1,88	0,57	n.a.	n.a.	5,32	2,51	2,9	9,8
EDS05	0,94	0,41	0,30	0,10				
EDC20	1,88	0,92	1,83	0,23	22,97	9,54	7,2	---
EDC05	1,88	0,63	0,64	0,15	37,78	5,36	6,0	9,7
EDC05	0,94	0,52	0,40	0,17				
BHT20	1,88	1,15	n.a.	n.a.	42,87	13,92	3,6	---
BHT05	1,88	1,97	n.a.	n.a.	29,69	11,08	3,7	9,5
BHT05	0,94	1,22	0,39	0,06				
EST20	1,88	0,29	n.a.	n.a.	53,63	22,52	3,4	---
EST05	1,88	0,96	n.a.	n.a.	17,83	6,99	3,5	9,5
EST05	0,94	0,48	n.a.	n.a.				

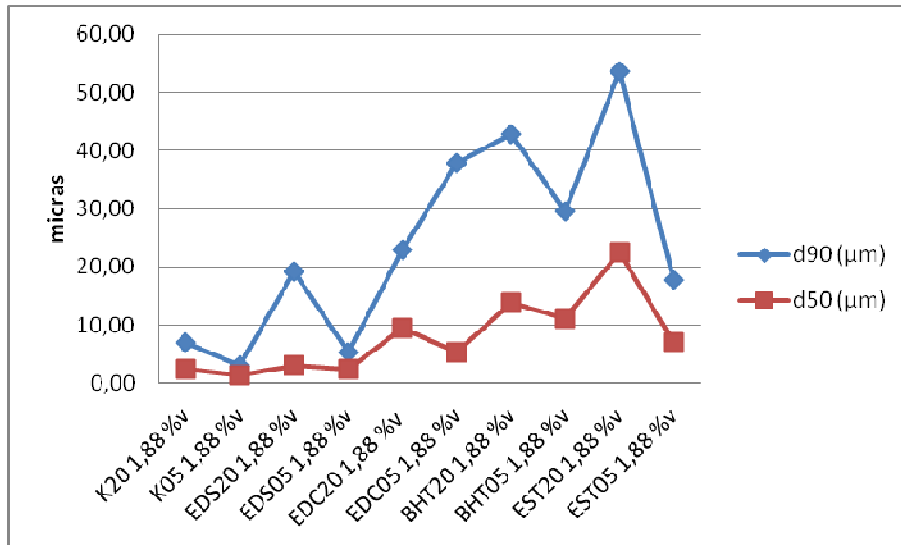


Figura 3.8.14. Datos comparativos de los tamaños de partícula d90 y d50, obtenidos mediante Mastersizer 2000.

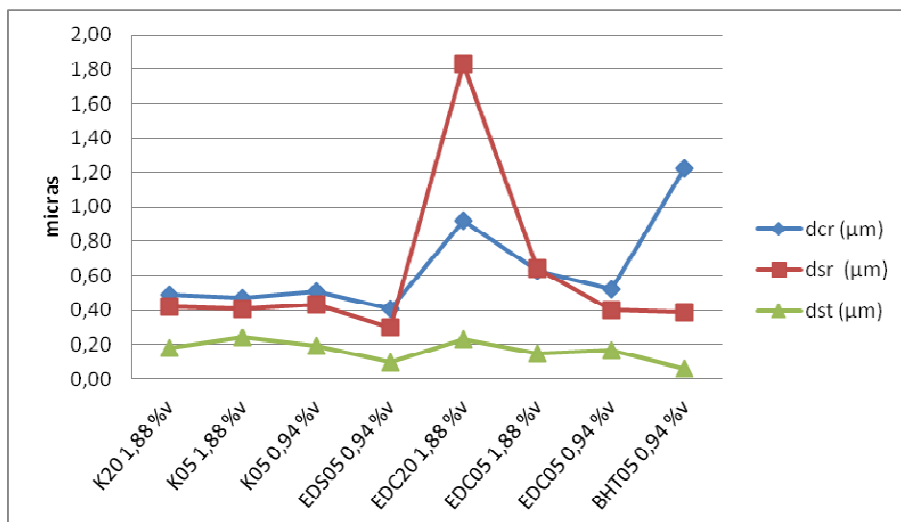


Figura 3.8.15. Datos comparativos de los tamaños medios de partícula, obtenidos mediante MLS (Turbiscan).

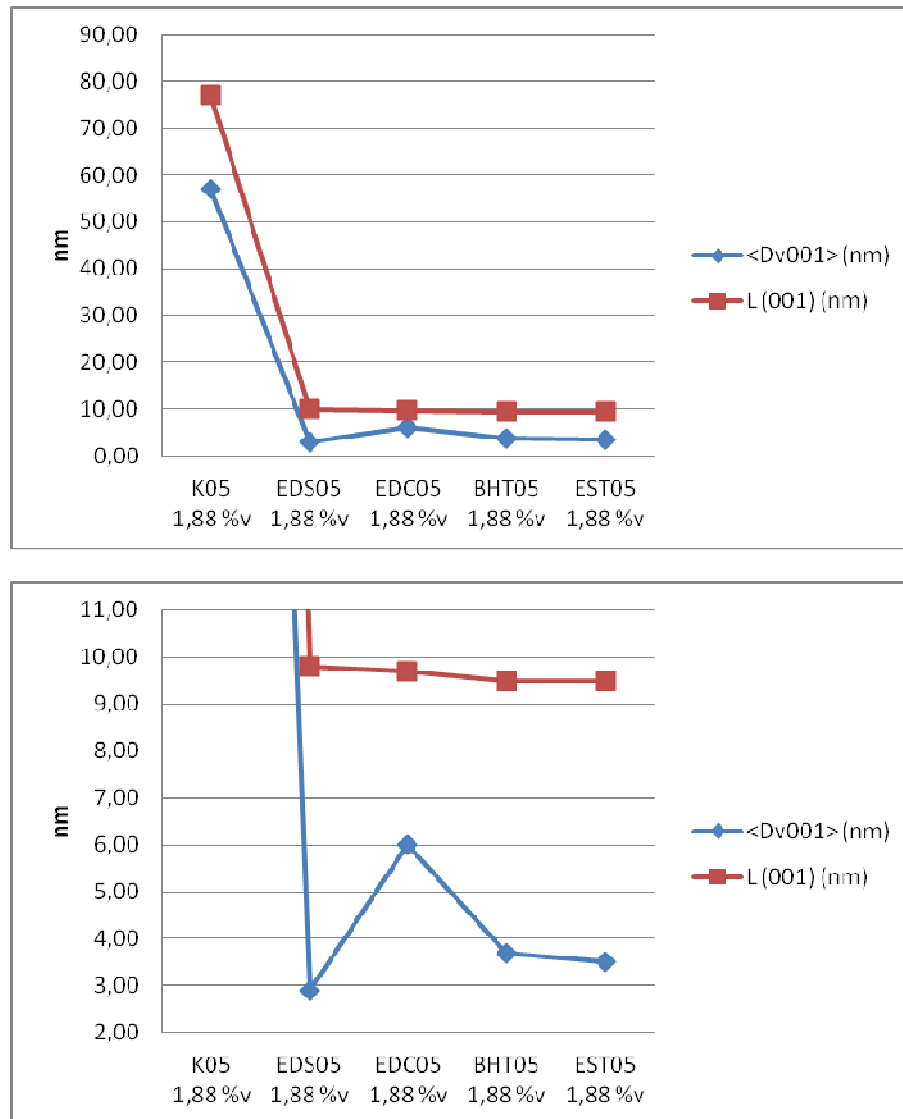


Figura 3.8.16. Datos de tamaño de cristalito, obtenidos mediante DRX y SEM. Fracción menor de $0,5 \mu\text{m}$ de todos los materiales (arriba), solo de las esmectitas (zona ampliada, debajo).

3.9 Estudio del potencial zeta.

Se estudiaron los potenciales Z (ζ) de suspensiones de los materiales de su fracción menor de $0,5 \mu\text{m}$. De cada material se prepararon dos suspensiones de muy bajo contenido en sólidos. Una suspensión preparada con material depurado según el método de Van Olpen (1963) y otra suspensión con una concentración de pirofosfato de $1,33 \text{mg/gr}$ arcilla como dispersante aniónico.

Caolín K.

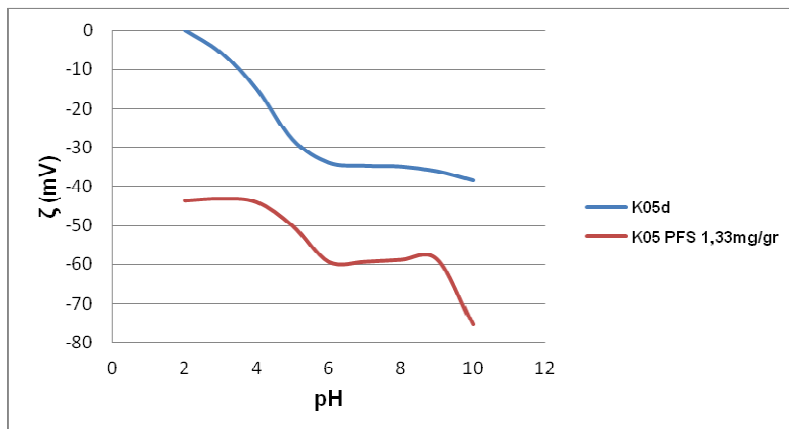


Figura 3.9.3. Potencial zeta de suspensiones de K05 depurada y con pirofosfato sódico $1,33 \text{mg/gr}$ de arcilla.

El potencial zeta de la suspensión de caolinita depurada K05d va desde 0 a -40mV en función del pH. El punto isoeléctrico para la caolinita estudiada se produce a pH 2. El potencial zeta de la suspensión con pirofosfato $0,01 \text{N}$ va desde -40 a -75mV en función del pH de la suspensión. En ambos casos se observa un aumento (en valor absoluto) del ζ a medida que aumenta el pH. Si

comparamos mismos valores de pH entre las dos suspensiones, se observa que la adición de pirofosfato sódico produce una disminución considerable del valor de ζ .

Esmectita EDS.

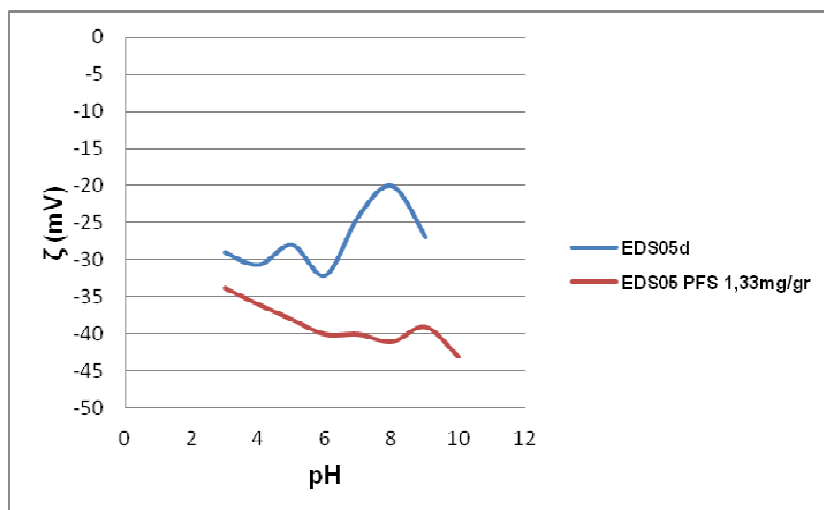


Figura 3.9.4. Potencial zeta de suspensiones de EDS05 depurada y pirofosfato sódico 1,33 mg/gr de arcilla.

El potencial zeta de la suspensión de esmectita depurada EDS05d varía entre -29 y -20 mV en función del pH. No presenta punto isoeléctrico. El ζ de la suspensión con pirofosfato 0,01N va desde -34 a -43 mV en función del pH de la suspensión. En el caso de la suspensión de material depurado se presenta un comportamiento muy variable en función del pH. En el caso de la suspensión con pirofosfato sódico, se observa un aumento del ζ a medida que aumenta el pH. Si comparamos mismos valores de pH

entre las dos suspensiones, se observa que la adición de pirofosfato sódico produce aumento considerable del valor de ζ .

Esmectita EDC.

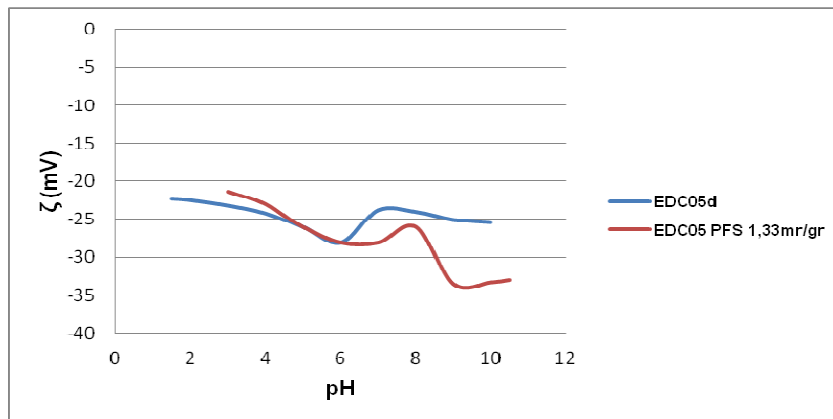


Figura 3.9.5. Potencial zeta de suspensiones de EDC05 depurada y pirofosfato sódico 1,33 mg/gr de arcilla.

El ζ de la suspensión de esmectita depurada EDC05d va de -21 a -25 mV en función del pH. No presenta punto isoeléctrico. El potencial zeta de la suspensión con pirofosfato 0,01N va de -22 a -34 mV en función del pH. En ambos casos se observa un aumento del ζ a medida que aumenta el pH. Si comparamos mismos valores de pH entre las dos suspensiones, se observa que la adición de pirofosfato sódico produce un aumento considerable del valor de ζ a pH superiores de 7, mientras que la variación es mínima por debajo de de pH 7, superponiéndose prácticamente las curvas.

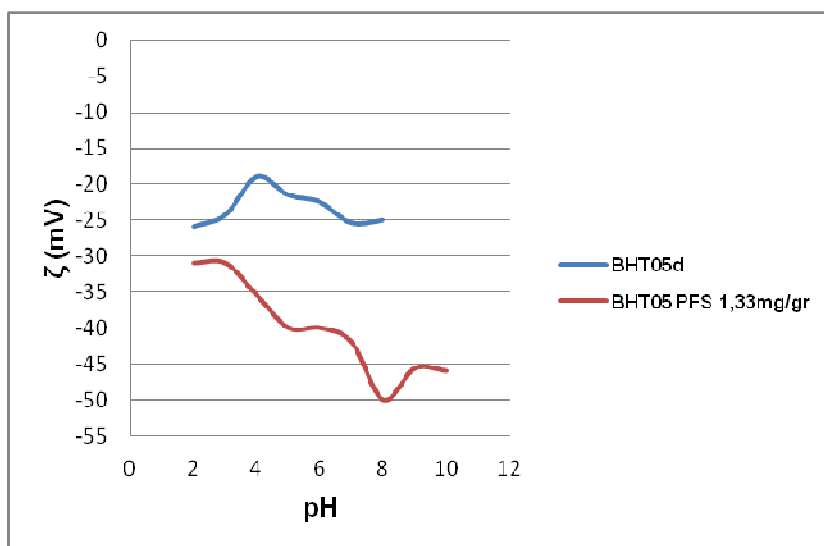
Hectorita BHT.

Figura 3.9.6. Potencial zeta de suspensiones de BHT05 depurada y pirofosfato sódico 1,33 mg/gr de arcilla.

El ζ de la suspensión de hectorita depurada BHT05d va de -26 a -25 mV en función del pH. No presenta punto isoeléctrico. El potencial zeta de la suspensión con pirofosfato 0,01N va de -31 a -46 mV en función del pH de la suspensión. En el caso de la suspensión de material depurado presenta un comportamiento muy variable en función del pH. En el caso de la suspensión con pirofosfato sódico, observa un aumento del ζ a medida que aumenta el pH. Si comparamos mismos valores de pH entre las dos suspensiones, se observa que la adición de pirofosfato sódico produce un aumento considerable del valor absoluto de ζ .

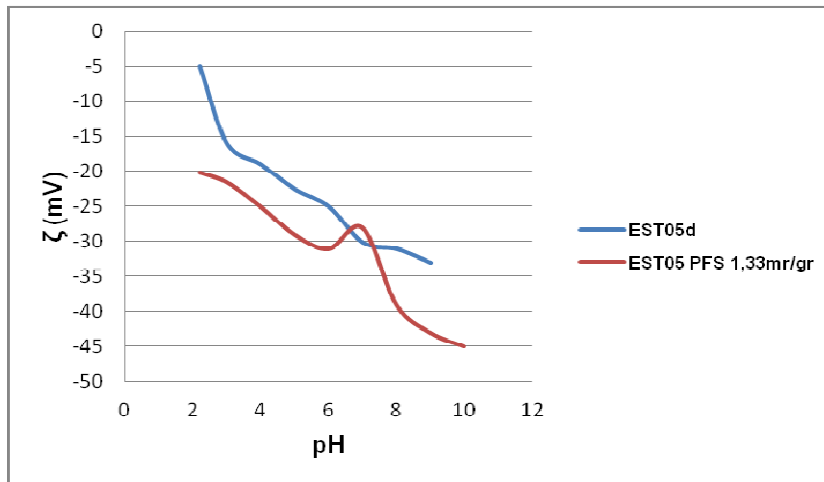
Saponita EST.

Figura 3.9.7. Potencial zeta de suspensiones de EST05 depurada y pirofosfato sódico 1,33 mg/gr de arcilla.

El ζ de la suspensión de saponita depurada EST05d va de -5 a -33 mV en función del pH. No presenta punto isoeléctrico, aunque se acerca a valores absolutos muy bajos de ζ . Una extrapolación de la curva nos acerca daría un punto isoeléctrico de pH 1,5, valor cercano al referencia (pH 2,1) según Fuertesnaud (1978). El ζ de la suspensión con pirofosfato 0,01N va de -34 a -43 mV en función del pH de la suspensión. En el caso de la suspensión de de material depurado presenta un comportamiento muy variable en función del pH. En el caso de la suspensión con pirofosfato sódico, se observa un aumento del ζ a medida que aumenta el pH. Si comparamos mismos valores de pH entre las dos suspensiones, se observa que la adición de pirofosfato sódico produce un aumento del valor absoluto de ζ .

4. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se seleccionan una colección de arcillas cuyos filosilicatos constitutivos presentan características estructurales y microestructurales diferenciadas, principalmente un amplio rango de tamaños de cristalito. La caolinita es una magnitud mayor de tamaño que las esmectitas.

Los materiales se caracterizaron mediante diferentes métodos químicos y mineralógicos incluyendo análisis químico ICP, calcimetría, análisis termo gravimétrico, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, microscopía electrónica, determinación del tamaño de partícula por difracción laser, análisis por dispersión de luz múltiple (MLS), determinación de la carga de laminar (ξ) y determinación del potencial zeta (ζ).

Las curvas de TG presentaron dos pérdidas de masa, la primera asociada a la pérdida de agua estructural y una segunda pérdida que se corresponde con el proceso de deshidroxilación. También se observaron un primer pico exotérmico a 275 °C asociado a oxidación de materia orgánica, y un segundo un pico exotérmico en 995 °C perteneciente a la cristalización de fases de alta temperatura.

Las esmectitas, mostraron en común un pico endotérmico alrededor de los 150°C, correspondiente a la deshidratación del agua intercapas y el agua asociada a cationes intercambiables. En las fracciones menores de 0,5 μm se observó de los 220°C a los 400°C, un pico exotérmico, relacionado con la presencia de geles de óxido férrico. El principal pico endotérmico, que corresponde a la descomposición térmica del mineral, aparece sobre los 700°C y alrededor de 1000°C, un pico exotérmico de cristalización de fases de alta temperatura.

Se observó un aumento de las temperaturas de deshidroxilación, asociado a aumento de contenidos en magnesio, o de aluminio.

Todas las fracciones menores de 0,5 μm , mostraron disminución de la temperatura de deshidroxilación y un aumento de las temperaturas de recristalización respecto a las temperaturas de dichos accidentes en la muestra total.

Mediante difracción láser se apreció más claramente el fraccionamiento mecánico practicado en las muestras K, EDS, y EST que en EDC y BHT. Las distribuciones de frecuencia de los materiales sometidos a sonicación mostraron variación del tamaño de partícula, produciéndose una mayor disgregación de partículas en todas las esmectitas. La medición de tamaño de partícula de suspensiones acuosas de esmectitas puede resultar errónea debido a mecanismos de aglomeración de partículas. En todos los casos los tamaños de partícula medidos en las esmectitas fueron mayores que los obtenidos para la caolinita.

Las imágenes obtenidas por MEB permitieron reconocer agregaciones cara-cara en la caolinita y agregaciones cara-borde en las esmectitas. Se realizaron mediciones de tamaño de cristalito en la dirección a caras (001).

Mediante difracción de DRX, se han puesto de manifiesto diferencias claras de tamaño de cristalito aparente (en la dirección de difracción 001*) entre caolinitas y esmectitas. En general, no se aprecian diferencias significativas de tamaño para las distintas fracciones, con la excepción del caso de las esmectitas dioctaédricas sódicas EDS, donde se apreciaron tamaños menores en las fracciones más finas (EDS2 y EDS05).

Se pudo encontrar una correspondencia entre espesores de cristalitos medidos a partir de imágenes MEB y tamaños de cristalitos aparentes calculados a partir de datos de DRX. En el caso de la caolinita K, los datos obtenidos por difracción de rayos X fueron similares al tamaño medio obtenido mediante MEB. Sin embargo, en

todas las esmectitas, los datos obtenidos mediante DRX fueron próximos a las modas o a los mínimos del estadístico de mediciones.

Los mecanismos de sedimentación predominantes reconocidos mediante MLS fueron: sedimentación por aglomeración (en K y EDC), sedimentación por compresión (EDS) y sedimentación heterogénea en BHT y EST. El orden de velocidad de variación de retrodispersión (BS(t)) observado fue: $K > EDC > EDS > BHT > EST$. Los mayores valores de BS(t), que se aprecian en K y EDC, se corresponden con mayores tamaños de cristalito (según 001*).

La adición de pirofosfato sódico como dispersante, produce en todos los casos un aumento del valor absoluto de potencial Z (ζ) a todos los valores de pH, que es mayor en K y BHT, y menor en EDC y EST, registrándose las mayores variaciones de potencial frente a pH en K y EST, materiales en los cuales casi se alcanza el punto isoeléctrico.

El trabajo permite orientar la selección de caolines y arcillas esmectíticas, para formulación y modificación reológica de pastas, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, con los materiales estudiados, que son representativos de la variabilidad composicional y microestructural de estos materiales.

5 BIBLIOGRAFIA.

- Addai-Mensah, J., (2007). "The influential role of pulp chemistry, flocculant structure type and shear rate on dewaterability of kaolinite and smectite clay dispersions under couette Taylor flow conditions". *Powder Tech.*, 179: 73-78.
- Ahmet R. Ermut y Lagaly G., (2001). "Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers". *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 393–397.
- Aronson M.P., (1989). "The role of free surfactant in destabilizing oil in water emulsions". *Langmuir*, 5, 2, 494-501.
- Bates, T.F., Hildebrand, F.A., y Swineford, A. (1950). "Morphology and structure of endellite and halloysite". *Am. Mineral.*, 35, 463–484.
- Bailey, S. W., (1979). "209 Summary of recommendations of Aipea nomenclature committee". *Clay Science*. 5, 209-220.
- Bish S.J. y Chipera D.L., (2001). "Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray diffraction analysis". *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 398–409.
- Bongono, J., (2010). *Characterisation des suspensions par des methodes optiques. Modelisation par reseaux de neurones*. Tesis doctoral, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (Francia).
- Brigatti, M.F., Galan, E. y Theng, B.K.G., (1986). "Structures and mineralogy of clay minerals". *Handbook of Clay Science, Edited by Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Developments in Clay Science, Vol. 1*.
- Bru, P., Brunel, L., Buron, H., Cayré, I., Ducarre, X., Fraux, A., Mengual, O., Meunier, G., de Sainte Marie, A., Snabre, P.,

- (2004) . "Particle Size and Rapid Stability Analyses of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique". ACS doc, 1-15.
- Carretero, M.I., Pozo, M., (2009). "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. II". *App. Clay Sci*, 46, 73-80.
- Clausell, J.V., Bastida, J., Serrano, F.J., Pardo, P., Huertas, F.J., (2007). "A new FESEM procedure for assessment of XRD microstructural data of kaolinites". *Applied Clay Science*, 37,127-132.
- Caglioti, G., Paoletti, A. y Ricci, Fp. (1958) "Choice Of Collimators For A Crystal Spectrometer For Neutron Diffraction". *Nuclear Instruments & Methods* 3, 4, 223- 228.
- Delhez, R. y Mittemeijer, E.J. (1975) "An improved $k \square 2$ elimination". *Journal of Applied Crystallography* 8, 609-11.
- Delhez, R., Mittemeijer, E.J., De Keijser, Th.H. y Rozendaal, H.C.F. (1977). "Corrections for angle dependence of Lorentz, polarization and structure factors in X-ray diffraction line profiles". *Journal of Physics E. and Science Instrumentation*. 10, 784-785.
- De Keijser, T., Mittemeijer, E.J. y Rozendaal, H.C.F., (1983). "The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures". *Journal of Applied Crystallography*, 16 309-316.
- Doval, M., García Santiago, P., Domínguez, M. C. y Brell, J. M.,(1985). "Mineralogía de las arcillas de las facies evaporíticas de la cuenca del Tajo". *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 8, 257-269.
- Drits V. A., Besson G. y Muller F., (1995). "An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates". *Clay and Clay Minerals*. 43, pp. 718-73.

- Dyni, J. R. (1976). "Trioctahedral smectite in the Green River Formation, Duchesne County, Utah". *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 967, 1-14.
- Elzea, J. and Murray, H.H., (1994). "Bentonite". *Industrial Minerals and Rocks* (D.D. Carr, editor). *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado*. pp. 233–246.
- Ergun, S., (1968). "Direct method for unfolding convolution products. Its application to X-ray scattering intensities". *Journal of Applied Crystallography* 1, 19-23.
- Fuerstenau, D., Ranghavan, S., (1978). "The surface and crystal chemistry of silicate minerals and their flotation behavior". *Freib, Frisch.-H*, Leipzig.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984). "Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary Basins: Genetical patterns in continental environments". *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Use*. Singer A. y Galán E. (eds.), *Developments in Sedimentology*, 37, 87-124, Elsevier.
- Grim, R.E., Bray, R.H., y Bradley, W.F., (1937). "The mica and argillaceous sediments". *Am. Mineral.*, 22, 813–829.
- Grim, R.E. (1962). "Applied Clay Mineralogy". *McGraw-Hill, New York*, 422pp.
- Grim, R.E. (1968). "Clay Mineralogy", *2nd Edition*. *McGraw-Hill, New York*, 596pp.
- Grim, R.G. y Guven, N., (1978). "Bentonites—Geology, Mineralogy, Properties and Uses". *Elsevier, Amsterdam*, 256 pp.
- Grimshaw, R.W., (1971). "The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials". 4a ed. Great Britain: Ernest Benn.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M., Galan, E., Kogure, T. y Stanjek, H., (2006). Summary of recommendations of nomenclature

- committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 6, 761–772.
- Halder, N.C. y Wagner, C.N.J., (1966). "Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements". *Advanced X-Ray Analysis* 9, 91-102.
- Hill, R.J., (1993). "Data collection strategies: fitting the experiment to the need". en: *The Rietveld Method* (IUCr Monograph.). Edited by R.A. Young, Oxford Science Publications.
- Hughes, E., (2010). "Bentonites: a swelling market". *Industrial Minerals*, 543, 40-44.
- Hunter, R.J., (1988). "Zeta Potential in Colloid Science", 3rd edn., Academic Press Inc., San Diego. pp. 230–240.
- Israelachvili, J.N., (1992). "Intermolecular and Surface Forces", 2nd edn, pp.139–307. Academic Press Inc., London.
- IVACE, (2016). http://www.ivace.es/Internacional_Informes-Publicaciones/Sectores/CER%20MICO_mat.construccionWEB_2016.pdf
- Jdid E-A., Bersillon J-L. Blazy P., "*Décantation. Aspects théoriques*" Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, Réf. J3450, 1999.
- Jepson, W.B. y Rowse, J.B., (1975). "The composition of kaolinite—an electron microscope microprobe study". *Clays and Clay Minerals*. 23, 310–317.
- Johnson, C.T., et al., (2000). "Distribution of dickite and nacrite stacking sequences in kaolin (Abstract)". *Clay Minerals Society, 37th Annual Meeting, Loyola University, Chicago, IL*, p. 69.
- Jones, B. F. y Weir, A. H., (1983). "Clay minerals of Lake Abert, an alkaline, saline lake". *Clays and Clay Minerals*., 31, 161-172.

- Jones, B. F., (1986). "Clay Mineral diagenesis in lacustrine sediments". *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1578, 291-300.
- Keijser, Th.H. De, Langford, J.I., Mittemeijer, E.J. y Vogels, A.B.P. (1982). "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening". *Journal of Applied Crystallography*. 15, 308-14.
- Keijser, Th.H. de, Mittemeijer, E.J. y Rozendaal, H.C.F., (1983). "The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures". *J. Appl. Cryst.*, 16, 309-316.
- Keller, W.D., (1982). "Applications of scanning electron microscopy to clays and other fine-grained minerals". *Proceedings Process Mineralogy II. Hagni, R.D., ed. Metallurgical Society, AIME*, pp. 245–261.
- Kiersch, G.A. and Keller, W.D., (1955). "Bleaching clay deposits, Sanders-Defiance Plateau District, Navajo County, Arizona". *Economic Geology*, 50, 469–494.
- Kobayashi, M., Juillerat, F., Galletto, P., Bowen, P., Borkovec, M., (2005). "Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size". *Langmuir*. 21, 5761–5769.
- Klug, H.P. y Alexander, L.E. (1974). "X-ray diffraction procedures". John Wiley & Sons. New York. 965pp.
- Kynch G.J., (1 9 5 2). "A theory of sedimentation". *Trans . Faraday Soc .* , 48, 166.
- Lagaly, G., (1989). "Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions". *Applied Clay Science.*, 4: 105-123.
- Langford, J.I. (1978) "A rapid method for analysing breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function". *Journal of Applied Crystallography* 11, 10-14.

- Leffond, S.J., (1989). "Industrial Minerals and Rocks". *AINME, New York*,
- Leguey, S., Ordóñez, S., García del Cura, M. A. y Medina, J. A., (1984). "Estudio geoquímico y mineralógico de las facies arcósicas distales de la cuenca de Madrid". *I Congreso Español de Geología*, T-II, 355-371.
- Louër, D., Weigel, D. y Louboutin, R. (1969) "Méthode directe de correction des profils de raies de diffraction des rayons X. I. Méthode numérique de déconvolution". *Acta Crystallographica* A25, 335-338.
- Louër, D. y Langford, J.I. (1988) "Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays". *Journal of Applied Crystallography* 21, 430-437.
- Mari, E.A. (1998). "Los Materiales Cerámicos". Librería y Editorial Alsina. Buenos Aires
- Mackenzie R.C. (1970) "Differential termal análisis" vol.1 cap 18, 525-527).
- Mengual, O., Meunier, G., Cayré, I., Puech, K., Snabre, P., (1999)., "TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension stability analysis". *Talanta*, 50 445-456.
- Moll, W.F., Jr. (1979). "Origin of CMS Samples". *Data Handbook for Clay Materials and Other Non- Metallic Minerals* (H. van Olphen and J.J. Fripiat, editors). Pergamon Press, Oxford. pp. 69–125.
- Moll, W., (2001). "Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Geological origin". *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 374–380.

- Moore, D. and Reynolds, R.C. (1997). "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clays Minerals". 2a ed. USA: *Oxford University Press*.
- Murray, H., (2006). "Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite- Sepiolite, and Common Clays". In *Applied Clay Mineralogy*, v.2. *Developments in Clay Science*. Elsevier, Amsterdam.
- Nandi, R.K. y Sen Gupta, S.P., (1978) "The analysis of X-ray diffraction profiles from imperfect solids by an application of convolution relations". *Journal of Applied Crystallography* 11, 6-9.
- Newman, A.C.D., (1987). "Chemistry of Clays and Clay Minerals". *Mineralogical Society Monograph No. 6*, London, 480pp.
- Niederbudde E. A., Stanjek H., y Emmerich K. (2002). "Tonmineral Methodik". *Handbuch der Bodenkunde*.
- Niskanen, E., (1964). "Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals". *American Mineralogist*. 49, 705-714.
- Pansu, M. y Gautheyrou, J., (2006). "Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods". Springer, New York, 994 pp.
- Pardo, P., Bastida, J., Serrano, F.J., Ibañez, R. y Kojdecki, M.A., (2009). "X-ray diffraction line-broadening study on two vibrating, dry-milling procedures in kaolinites". *Clays and Clay Minerals*, 57, (1), 25–34.
- Penner, D., Lagaly, G., (2001). "Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions". *Appl. Clay Sci.* 19, 131–142.
- Plevert, J., (1990). *Diffraction des rayons X par les solides polycristallins. Aspects méthodologiques de la diffractométrie*

sequentielle et analyses structurale et microstructurale de solides inorganiques. Tesis doctoral, Universidad de Rennes (Francia).

- Ramos-Tejada, M.M., Arroyo, F.J., Perea, R., Durán, J.D.G., (2001). *J. Colloid Interface Sci.*, 98: 251-259.
- Riddick, T.M., (1968) "Control of Colloid Stability Through Zeta Potential". Zeta-Meter Inc., New York.
- Ross, C.S. y Hendricks, S.B., (1945). "Minerals of the Montmorillonite Group. Their origin and relation to soils and clays". USA, *Geological Survey*, Prof. Pap. 205-B, 79 pp.
- Ross, C. S., y Shannon, E. V., (1926). "Minerals of bentonite and related clays and their physical properties". *Am. Ceram. Soc. Jour.*, vol. 9, pp. 77-96.
- Sainz, M.A., Serrano, F.J., Bastida, J., y Caballero, A., (1997). "Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite". *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (11), 1277-1284.
- Sainz, M.A., Serrano, F.J., Amigó, J.M., Bastida, J. y Caballero, A. (2000). "XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures". *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 403-412.
- Santarén J., Alvarez A., Gutierrez E y Casas J., (1996). " Technical properties of a magnesium smectite from Yuncliyos". *Advances in Clay Minerals* 255-257.
- Snabre, P. , Arhaliass, A. , (1998) . " Anisotropic scattering of light in random media: incoherent backscattered spotlight". *Applied optics*, 37(18) 4017- 4026.
- Serrano, F.J., Bastida, J., Amigó, J.M. y Sanz, A. (1996) "XRD line broadening studies on Mullite". *Research and Technology* 31, 1085 – 1093.

- Singh, B.P., Mencavez, R., Takai, C., Fuji, M. y Takahashi, M.,(2005). "Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions". *J. Coll. Inter. Sci.* 291, 181–186.
- Smith, L.P., (1934). "The determination of X-ray Line Shapes by a Double Crystal Spectrometer". *Physics Review* 46, 343-351.
- Snyder, R.L., (1993). "Analytical profile fitting of X-ray powder diffraction profiles in Rietveld analysis". *The Rietveld Method* (IUCr Monograph.). Edited by R.A. Young, Oxford Science Publications.
- Stokes, A.R., (1948). " A numerical Fourier-analysis method for the correction of widths and shapes of lines on X-ray powder photographs". *Proceedings of the Physics Society of London*, 61, 382.
- Smith, D.K., Johnson, G.G. y Ruud, C. O., (2001). "Clay analysis by automated powder diffraction analysis using the whole diffraction pattern". *Powder Diffraction* 16(4) 181-185.
- Smykatz-Kloss W.,(1974). "Differential thermal analysis: Application and results in mineralogy". *Wyllie P. J. (ed.), Minerals, Rocks and Inorganic materials*, Springer Verlag, Berlin,pp. 185.
- Taupin, D., (1973). "Automatic peak determination in X-ray powder patterns". *Journal Applied Crystallography* 6, 266.
- Taylor H.F.W., (1962). "Homogeneous and inhomogeneous mechanisms in the dehydroxilation of minerals". *Clay Miner. Bull.*, 5, 45-55.
- Tombáz, E., Szekeres, M., (2006). "Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite". *Applied Clay Scienc.*, 34 : 105-124.
- Trauth, N. (1977). "Argiles évaporitiques dans la sedimentation carbonatée continentale et epicontinentale tertiaire. Bassins de

- París, de Mormoiron et de Salinelles (France). Ibel Ghassoul (Maroc)". *Sci. Geol.*, Mem. 49, 1-195.
- Tsetsekou, A., Agrafiotis, C., Leon, I., Miliadis, A., (2011). "Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part II: spray-drying". *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 493– 506.
- Van Olphen, H. (1977) *Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd edition Wiley, New York.
- Virta, R.L., (2012). "2011 Minerals Yearbook, Clay & Shale (Advance release)". USGS, in <http://minerals.usgs.gov/minerals>.
- Warshaw, c., R Roy, (1961). "Classification and scheme for the identification of layer silicates". *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72, 1455–1492 DOI: 10.1130/0016-7606(1961)72.
- Warren, B.E. (1969). "X-ray diffraction". Addison-Wesley, Reading (MA).
- Welton, J. (1984). "SEM Petrology Atlas". *Methods in Exploration Series No. 4*. The American Association of Petroleum Geologists Tulsa. Oklahoma. U.S.A.
- Williamson, G.K. y Hall, W.H. (1953) "X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram". *Acta Metallurgica* 1, 22-31.
- Wilson, A.J.C., (1963). "Mathematical theory of X-ray powder diffractometry". Centrex. Eindhoven.
- Wolters F. y Emmerich K., (2007). "Thermal reactions of smectites – Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure". *Thermochimica Acta* 462, pp. 80-88.
- Weaver, C. E. y Pollard, L. D. (1975). "The Chemistry of Clays Minerals", *Netherlands: Elsevier Scientific Pu. Co.*

- Weaver, C. E., (1976). "The nature of TiO₂ in kaolinite". *Clay. Clay Miner.*, Chapter 2: Structure and Composition of the Clay Minerals. 24, 215–218
- Wilson, I., (2008). "Special Clays". *Industrial Minerals*, 486, 52-57.
- Yoon W., Sarin P. y Kriven W.M. (2008). "Growth of textured mullite fibers using a quadrupole lamp furnace". *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2), 455-463.
- Young, R.A., Gerdes, R.J. y Wilson, A.J.C. (1967). "Propagation of some systematic errors in X-ray line profile analysis". *Acta Crystallographica* 22, 155-162.
- Yuan, J, Garfoth, W.L., Pruett, R.J., (1998). "Influence of dispersants on the solubility of calcined kaolin". *Applied Clay Science*, 13: 137-147.
- Zaman, A.A., Tsuchiya, R., Moudgil, B.M., (2002). "Adsorption of low molecularweight polyacrylic acid on silica, alumina, and kaolin". *J. Coll. Inter. Sci.* 256, 73–78.
- Zaman, A.A., Mathur, S., (2004). "Influence of dispersing agents and solution conditions on the solubility of crude kaolin". *J. Coll. Inter. Sci.* 271, 124–130.
- Zbik, M.S., Frost, R.L., (2009). "Micro-structure differences in kaolinite suspensions", *J. Colloid Interface Sci*, 339 110–116.
- Zetasizer Nano Series. (2004). User Manual *MAN 03171 s s u e 2*.

6. ANEXO

6.1. Cálculos de las cargas laminares.

Tabla A1.1 Cálculo de cargas de capa, laminar y balanceada de la caolinita K

Cationes interlaminares	carga	equivalentes	carga
Mg	2	0,020	0,040
Ca	2	0,010	0,020
Na	1	0,010	0,010
K	1	0,010	0,010
Carga interlámina			0,080
Capa octaédrica	carga	equivalentes	carga
Al	3	3,860	11,580
Fe	3	0,020	0,060
Mn	2	0	0
Mg	2	0	0
Ti	4	0,110	0,440
Li	1	0	0
O	-2	2	-4
OH	-1	8	-8
Carga octaédrica			0,080
Capa tetraédrica	carga	equivalentes	carga
Si	4	3,830	15,320
Al	3	0,170	0,510
O	-2	8	-16
Carga tetraédrica			-0,170
Carga de capa			-0,090
Carga balanceada			-0,01

Tabla A1.2. Cálculo de cargas de capa, laminar y balanceada de la esmectita EDS.

Cationes interlaminares	carga	equivalentes	carga
Mg	2	0	0
Ca	2	0,060	0,120
Na	1	0,160	0,160
K	1	0,025	0,025
Carga interlámina			0,305
<hr/>			
Capa octaédrica	carga	equivalentes	carga
Al	3	1,505	4,520
Fe	3	0,205	0,620
Mn	2	0,005	0,010
Mg	2	0,270	0,540
Ti	4	0,010	0,040
Li	1	0	0,
O	-2	2	-4
OH	-1	2	-2
Carga octaédrica			-0,280
<hr/>			
Capa tetraédrica	carga	equivalentes	carga
Si	4	3,990	15,960
Al	3	0,010	0,030
O	-2	8	-16
Carga tetraédrica			-0,010
<hr/>			
Carga de capa			-0,290
<hr/>			
C. balanceada			0,015

Tabla A1.3. Cálculo de cargas de capa, laminar y balanceada de la esmectita EDC.

Cationes interlaminares	carga	equivalentes	carga
Mg	2	0	0
Ca	2	0,195	0,390
Na	1	0,180	0,180
K	1	0,010	0,010
Carga interlámina			0,580
Capa octaédrica	carga	equivalentes	carga
Al	3	1,335	4,065
Fe	3	0,060	0,180
Mn	2	0,005	0,010
Mg	2	0,555	1,110
Ti	4	0,015	0,060
Li	1	0	0
O	-2	2	-4
OH	-1	2	-2
Carga octaédrica			-0,575
Capa tetraédrica	carga	equivalentes	carga
Si	4	4	16
Al	3	0	0
O	-2	8	-32
Carga tetraédrica			0
Carga de capa			-0,575
C. balanceada			0,005

Tabla A1.4. Cálculo de cargas de capa, laminar y balanceada de la esmectita BHT.

Cationes interlaminares	carga	equivalentes	carga
Li	1	0	0
Ca	2	0,02	0,040
Na	1	0,459	0,459
K	1	0,044	0,044
Carga interlámina			0,543
<hr/>			
Capa octaédrica	carga	equivalentes	carga
Al	3	0,047	1,141
Fe	3	0,041	0,123
Mn	2	0,001	0,002
Mg	2	2,53	5,060
Ti	4	0	0
Li	1	2,28	0,228
O	-2	2	-4
OH	-1	2	-2
Carga octaédrica			-0,446
<hr/>			
Capa tetraédrica	carga	equivalentes	carga
Si	4	3,88	15,532
Al	3	0,117	0,351
O	-2	8	-16
Carga tetraédrica			-0,117
<hr/>			
Carga de capa			-0,563
<hr/>			
Carga balanceada			-0,02

Tabla A1.5. Cálculo de cargas de capa, laminar y balanceada de la esmectita EST.

Cationes interlaminares	carga	equivalentes	carga
Mg	2	0	0
Ca	2	0	0
Na	1	0,03	0,030
K	1	0,06	0,060
Carga interlámina			0,090
Capa octaédrica	carga	equivalentes	carga
Al	3	0,33	0,990
Fe	3	0,10	0,300
Mn	2	0,01	0,020
Mg	2	2,53	5,060
Ti	4	0,02	0,080
Li	1	0	0,080
O	-2	2	-4
OH	-1	2	-2
Carga octaédrica			0,450
Capa tetraédrica	carga	equivalentes	carga
Si	4	3,50	-14
Al	3	0,50	1,500
O	-2	8	-16
Carga tetraédrica			-0,500
Carga de capa			-0,050
C. balanceada			0,04

6.2. Difractogramas de los agregados orientados normales y etilenglicolados.

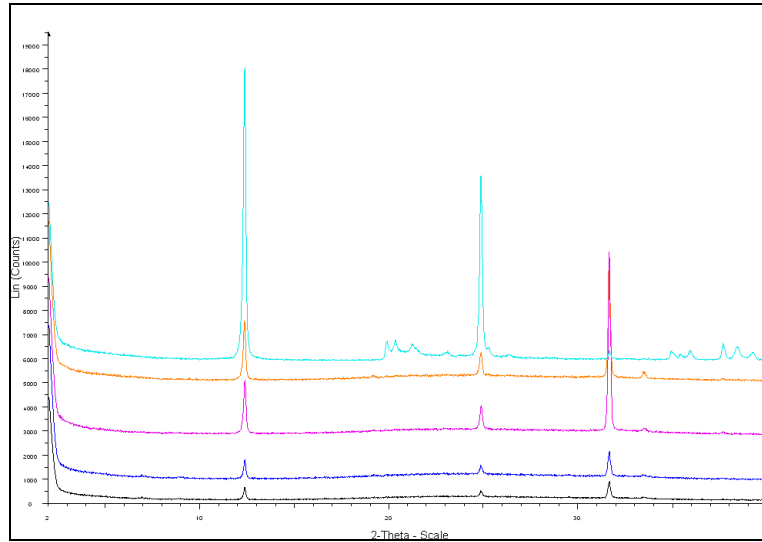


Figura A3.1. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de K. ■ K20. ■ K8. ■ K4. ■ K2. ■ K05.

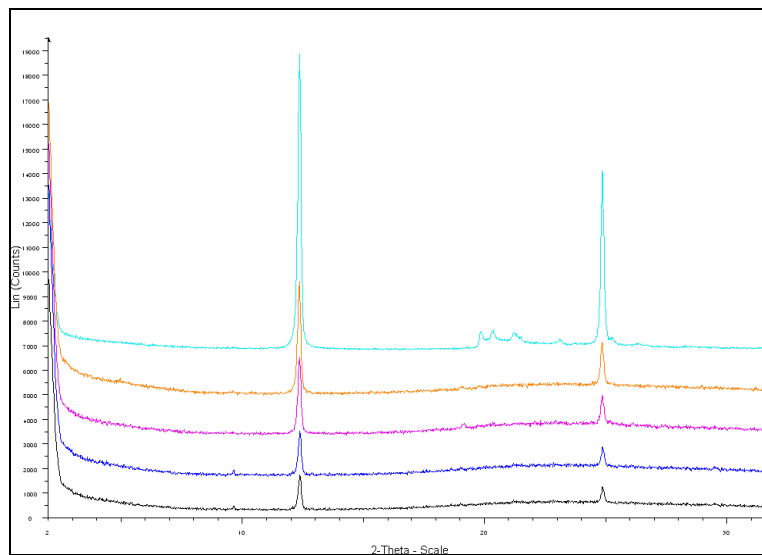


Figura A3.2. Difractogramas de los agregados de las fracciones etilenglicoladas de K. ■ K20E. ■ K8E. ■ K4E. ■ K2E. ■ K05E.

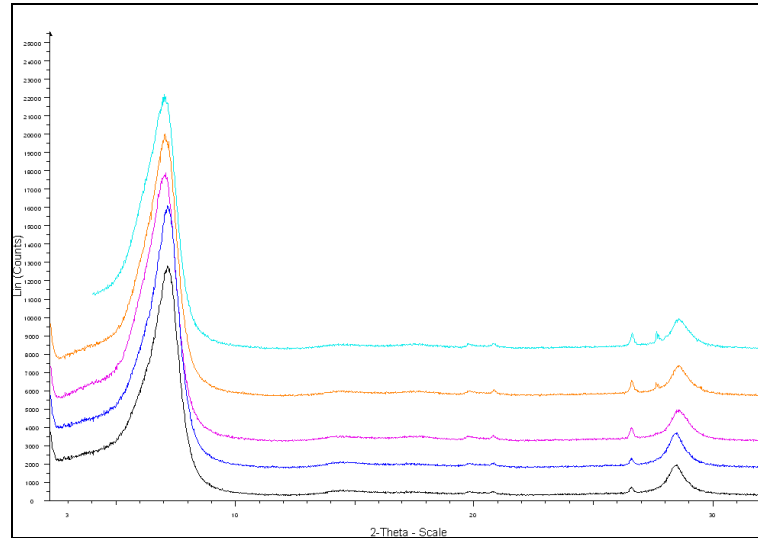


Figura A3.3. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de EDS. ■ EDS20. ■ EDS8. ■ EDS4. ■ EDS2. ■ EDS05.

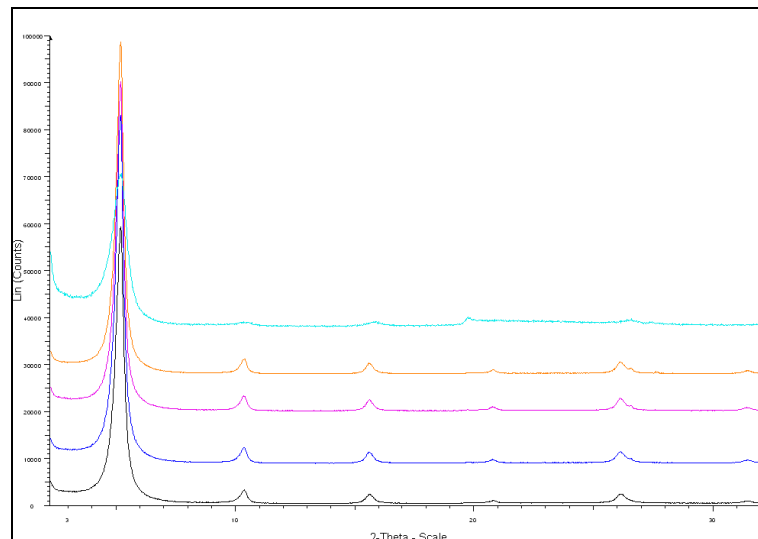


Figura A3.4. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de EDS. ■ EDS20E. ■ EDS8E. ■ EDS4E. ■ EDS2E. ■ EDS05E.

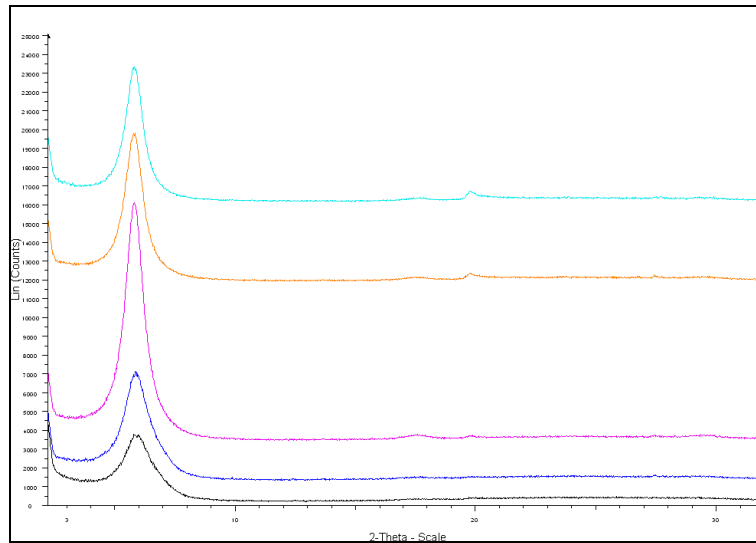


Figura A3.5. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de EDC. ■ EDC20. ■ EDC8. ■ EDC4. ■ EDC2. ■ EDC05.

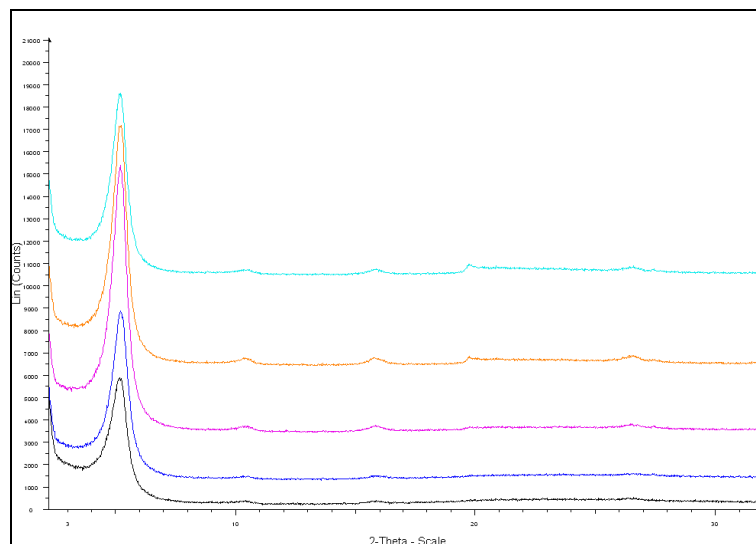


Figura A3.6. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de EDC. ■ EDC20E. ■ EDC8E. ■ EDC4E. ■ EDC2E. ■ EDC05E.

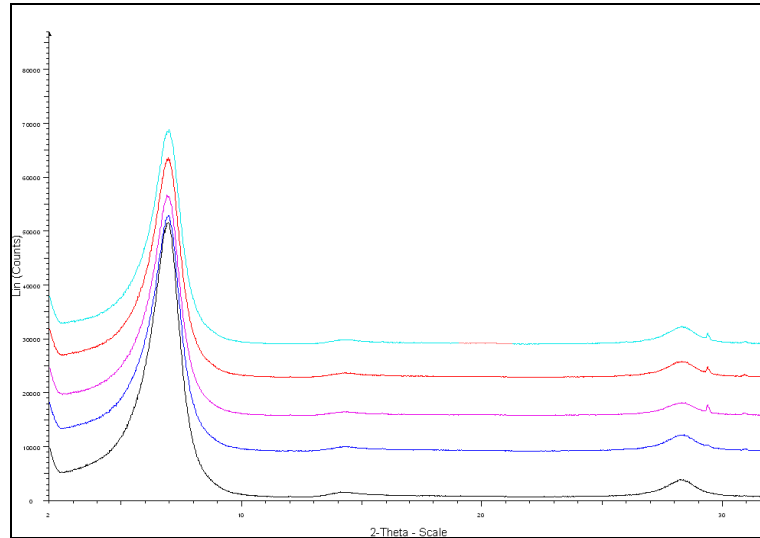


Figura A3.7. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de BHT. ■ BHT20. ■ BHT8. ■ BHT4. ■ BHT2. ■ BHT05.

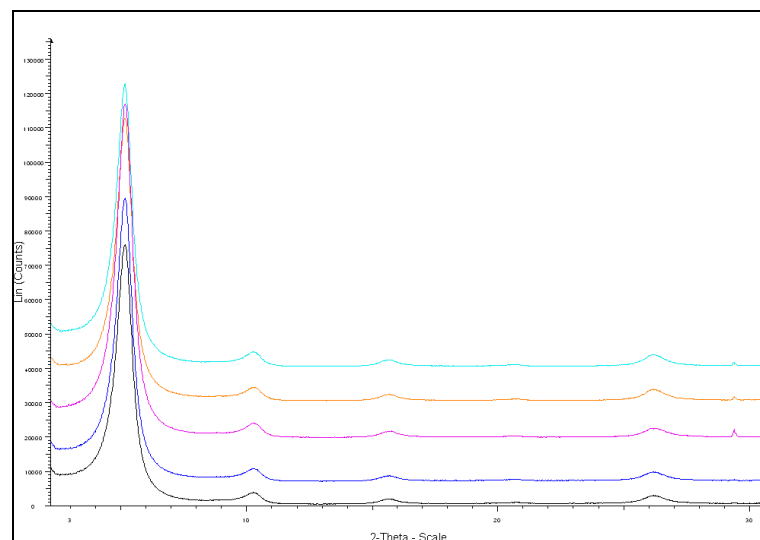


Figura A3.8. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de BHT. ■ BHT20E. ■ BHT8E. ■ BHT4E. ■ BHT2E. ■ BHT05E.

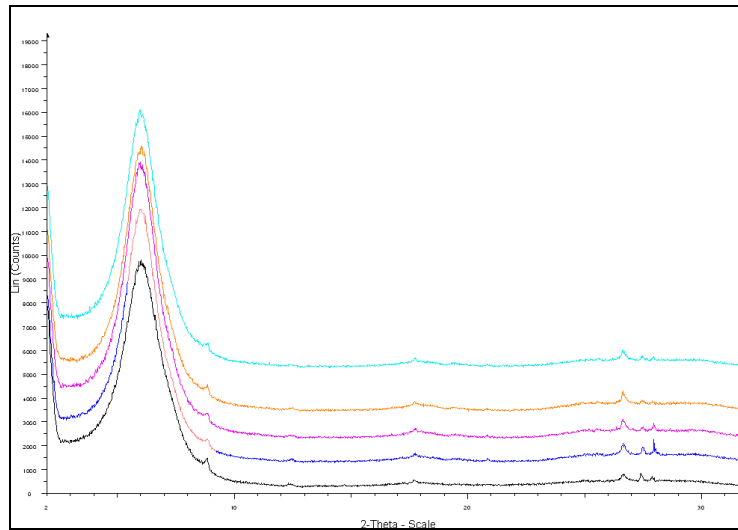


Figura A3.9. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de EST. ■ EST20. ■ EST8. ■ EST4. ■ EST2. ■ EST05.

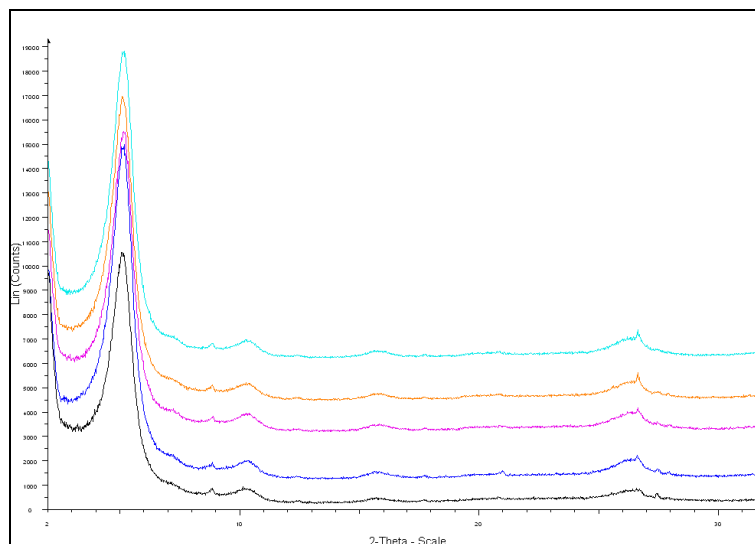


Figura A3.8. Difractogramas de agregados orientados de las fracciones de EST. ■ EST20E. ■ EST8E. ■ EST4E. ■ EST2E. ■ EST05E.

6.3. Perfiles obtenidos mediante MLS. Turbiscan Lab 2000.

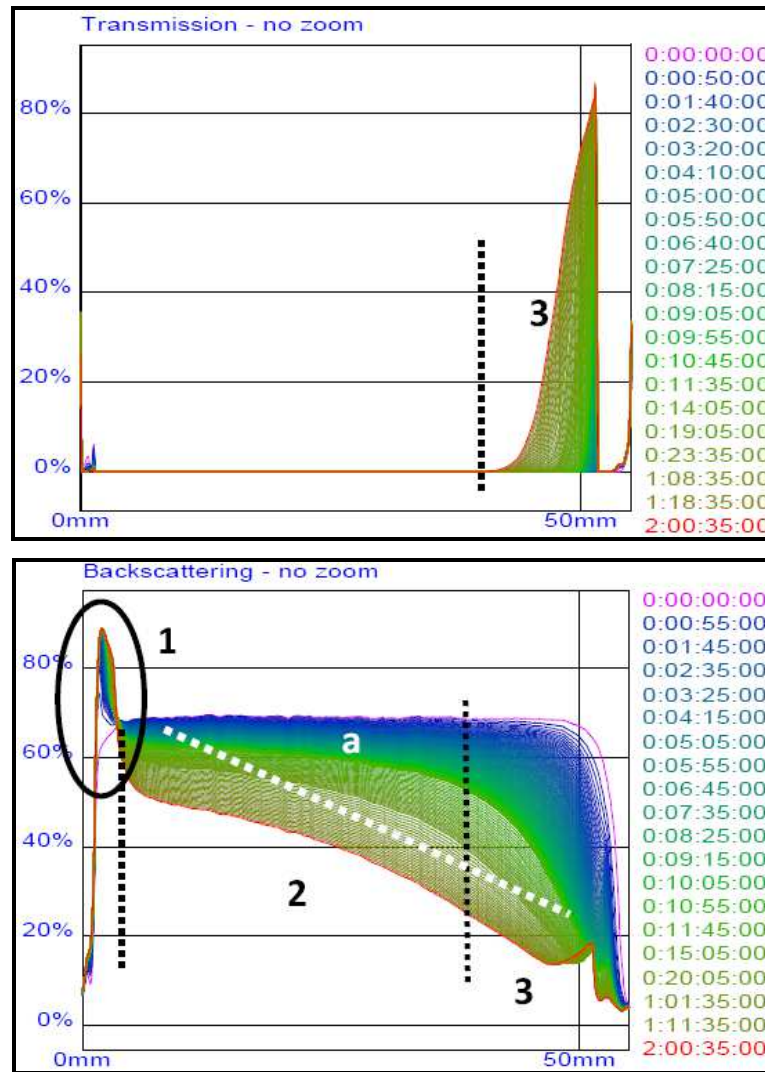


Figura A3.1. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción K20. Eje y_{izq} : % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje y_{dere} : días, horas, min.,seg

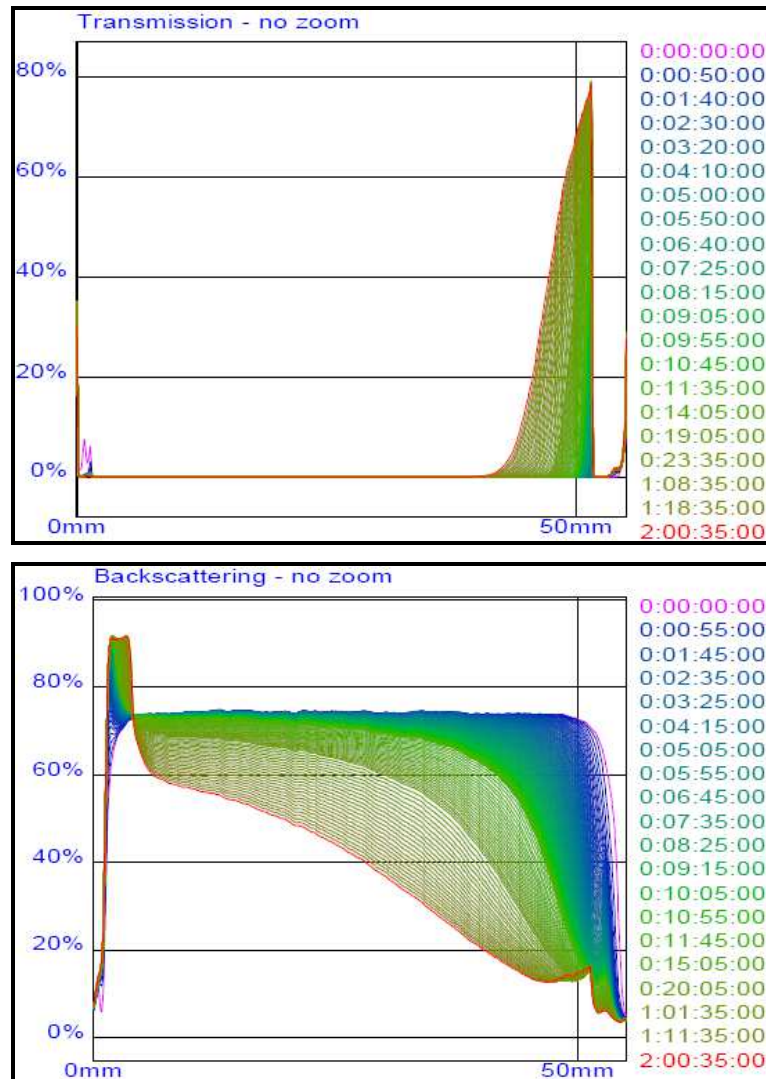


Figura A3.2.. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción K05. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

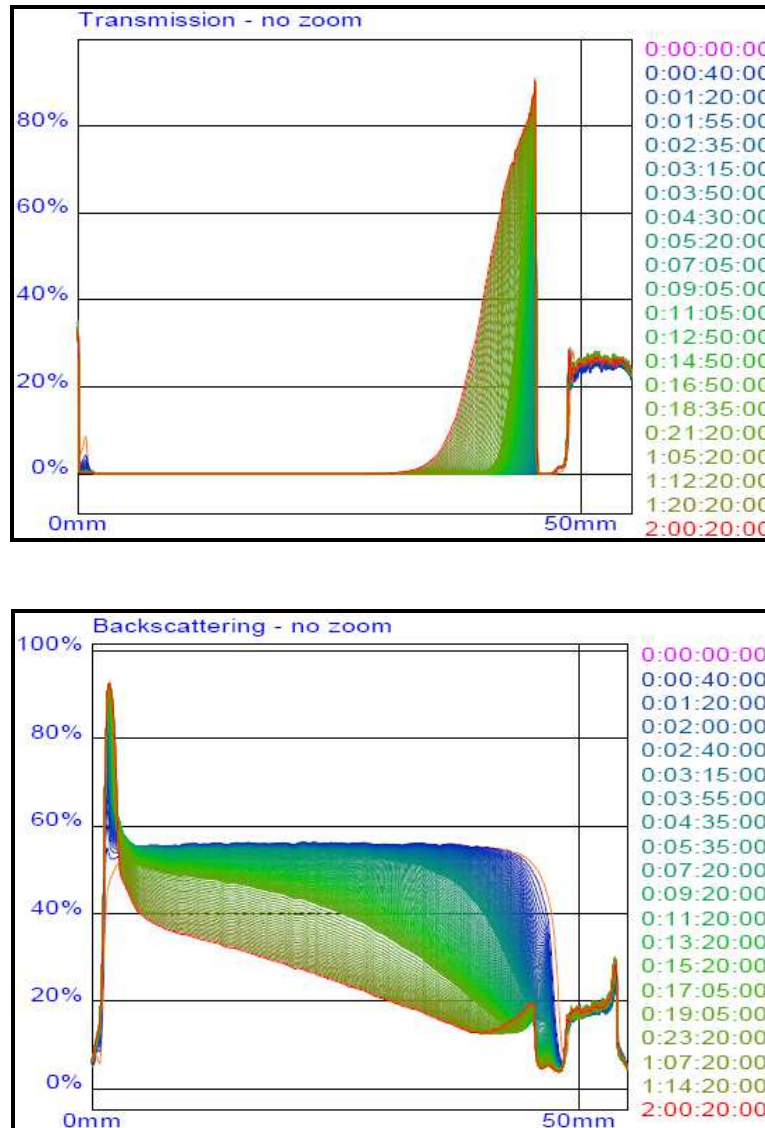


Figura A3.3. Perfiles de transmisión y retrodifusión de una suspensión de 0,94%v de la fracción $<05 \mu\text{m}$ de K. Eje $y_{\text{izq.}}$: % de retrodispersión, eje x: altura de la célula, eje $y_{\text{derc.}}$: días, horas, min.,seg

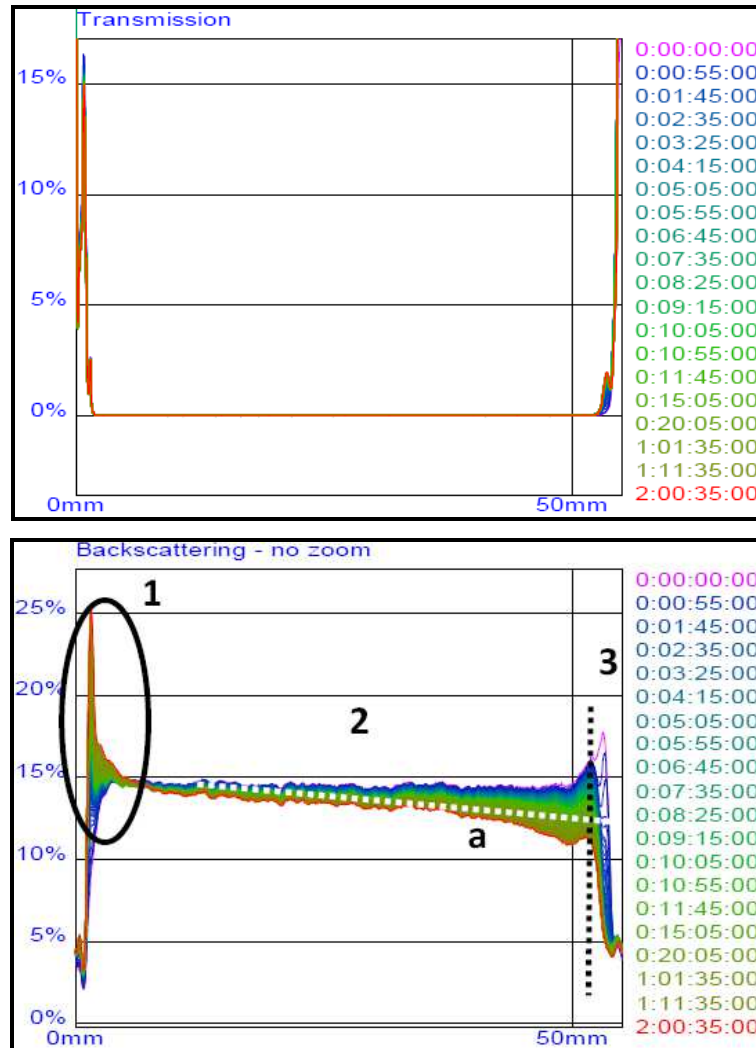


Figura A3.4.. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción EDS20. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

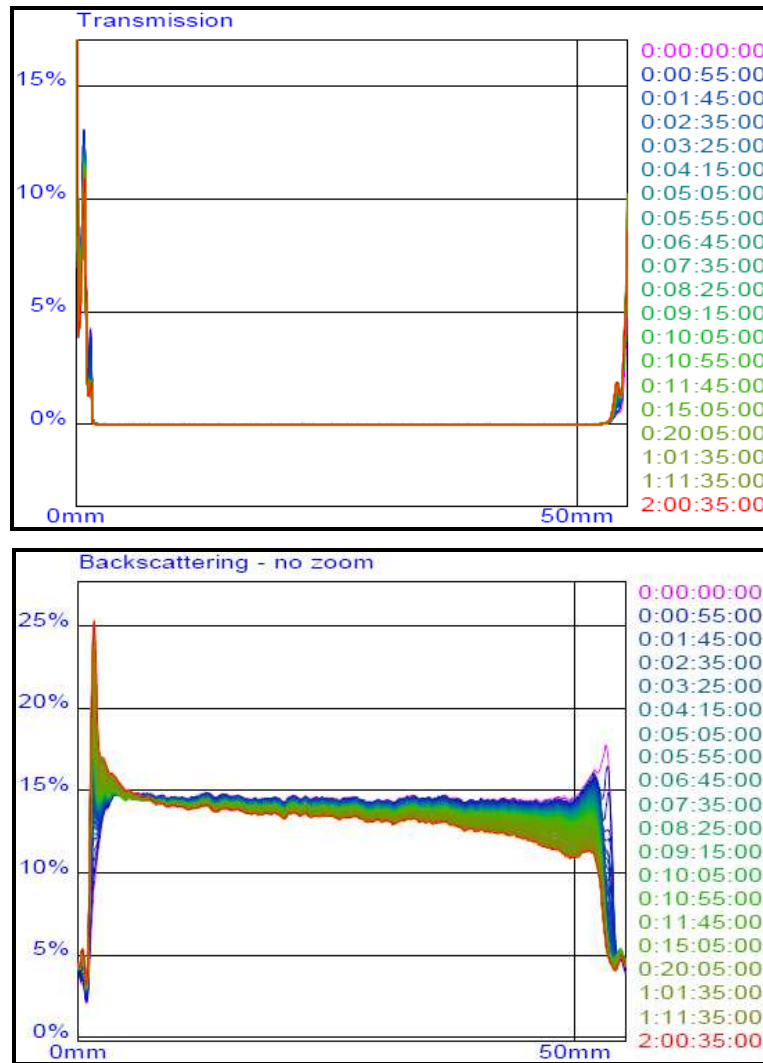


Figura A3.5.. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción EDS05. Eje y_{izq} : % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje y_{derc} : días, horas, min.,seg

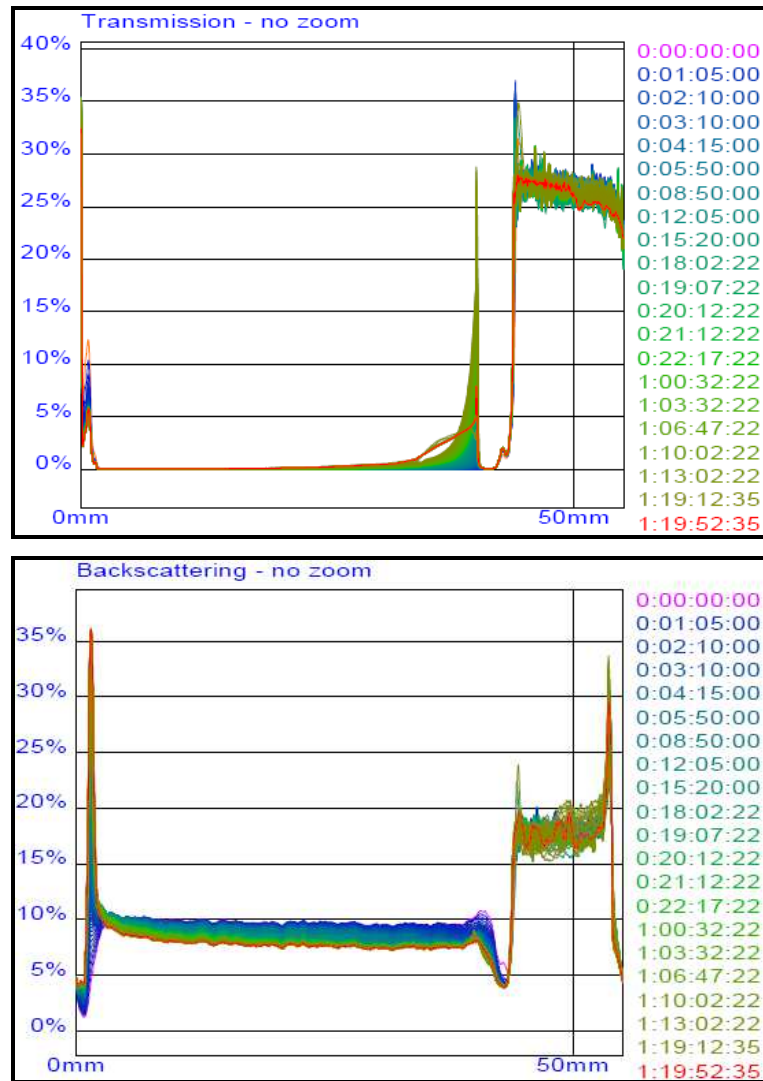


Figura A3.6. Perfiles de transmisión y retrodifusión de una suspensión de 0,94%v de la fracción EDS05. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

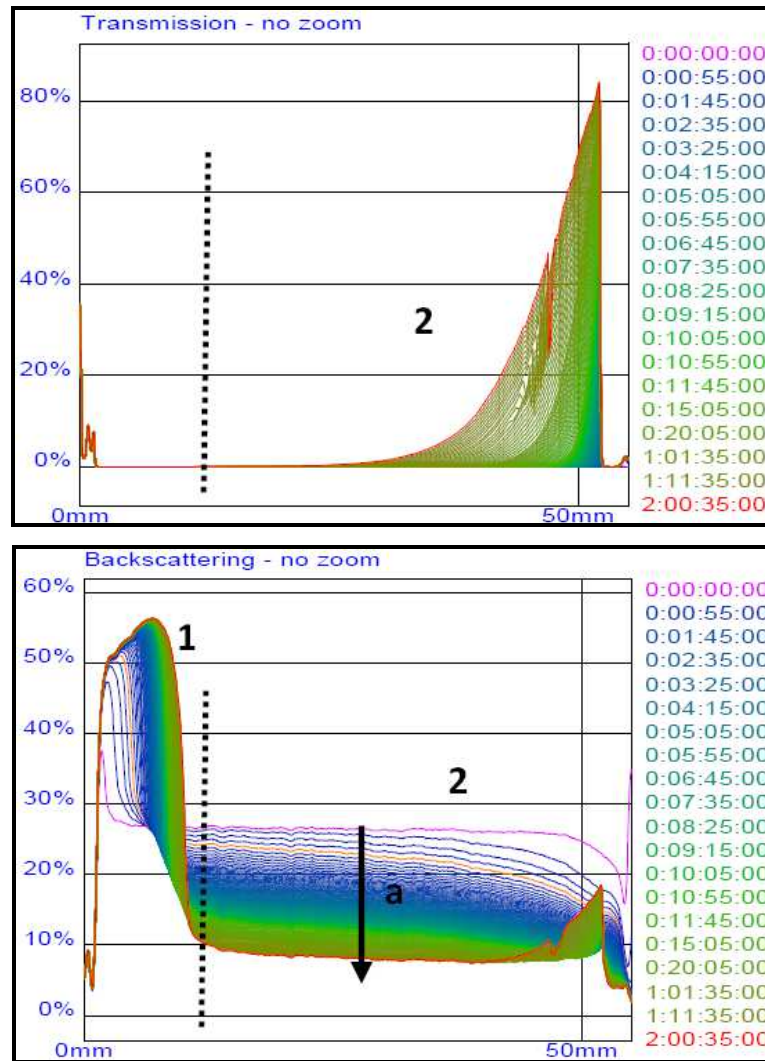


Figura A3.7. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción EDC20. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

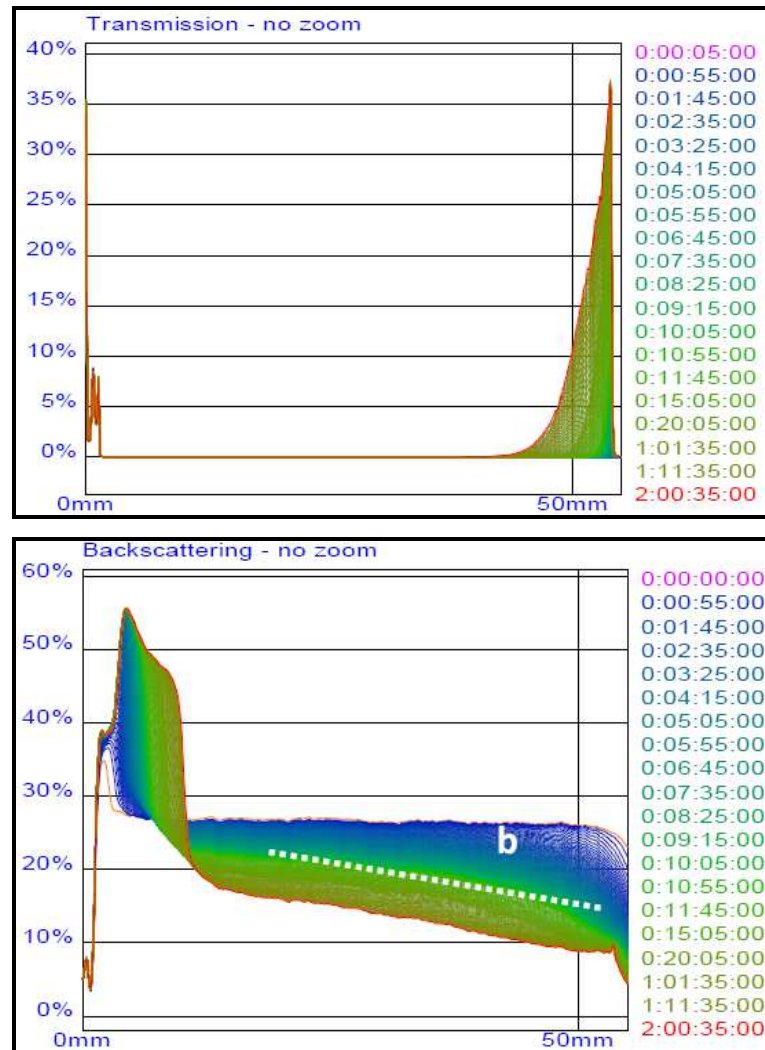


Figura A3.8.. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción EDC05. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

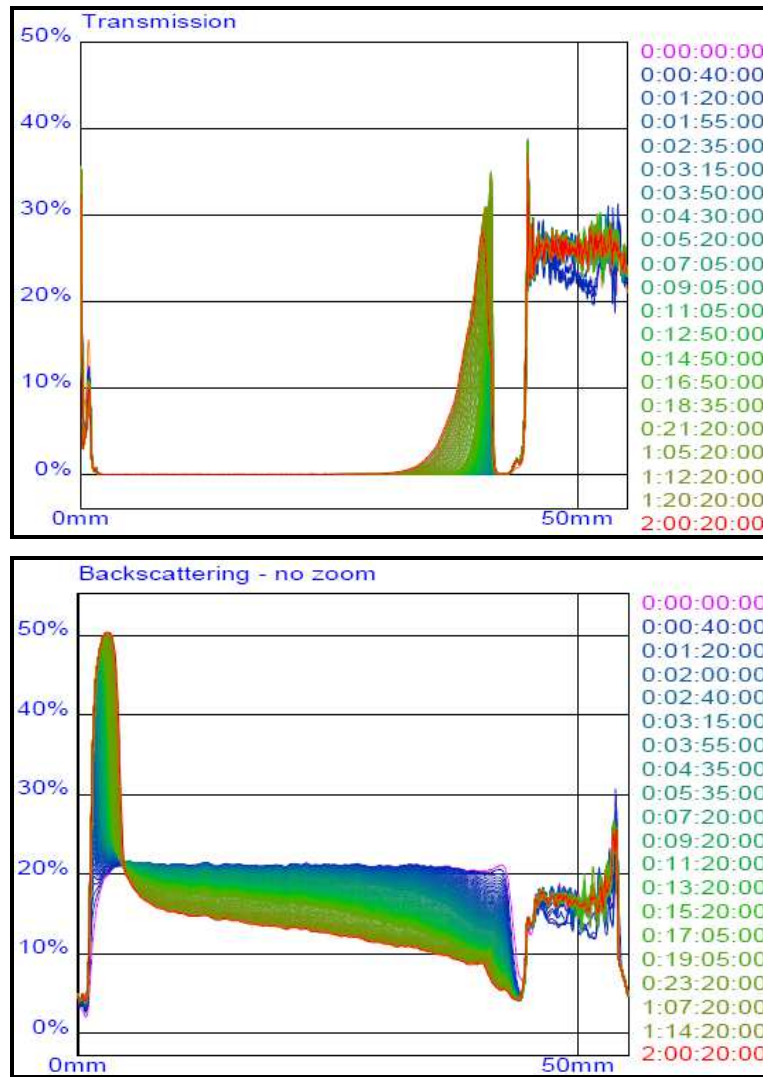


Figura A3.9. Perfiles de transmisión y retrodifusión de una suspensión de 0,94%v de la fracción EDC05. Eje y_{izq} : % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje y_{dere} : días, horas, min.,seg

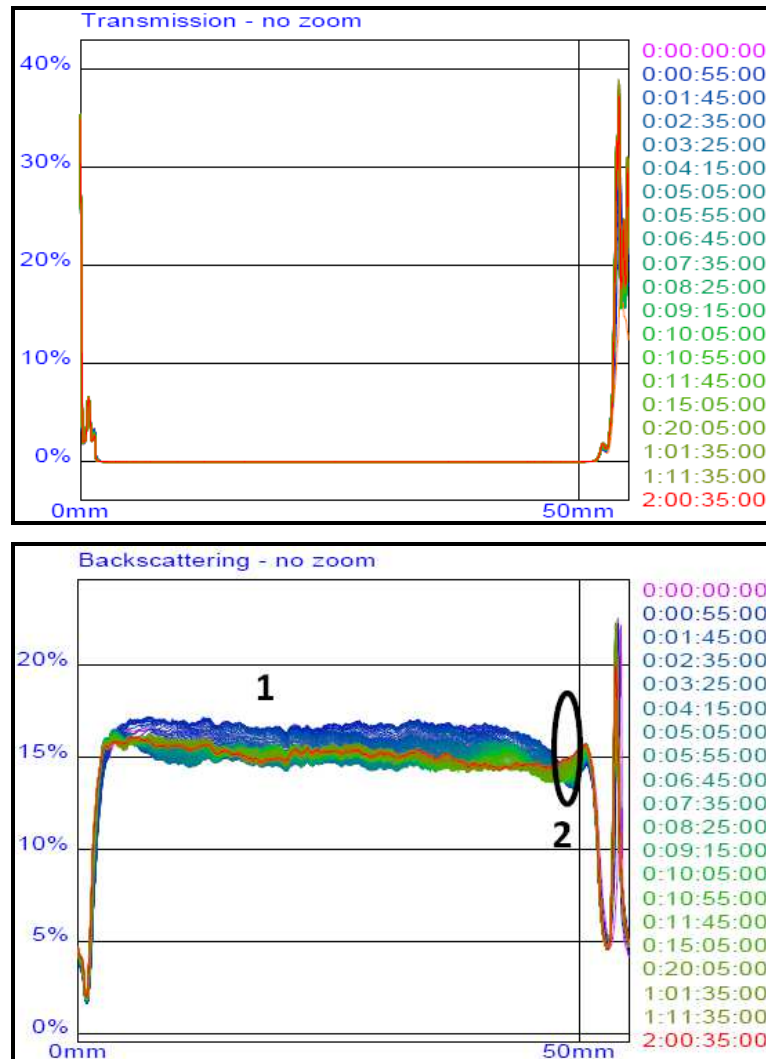


Figura A3.10.. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción BHT20. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

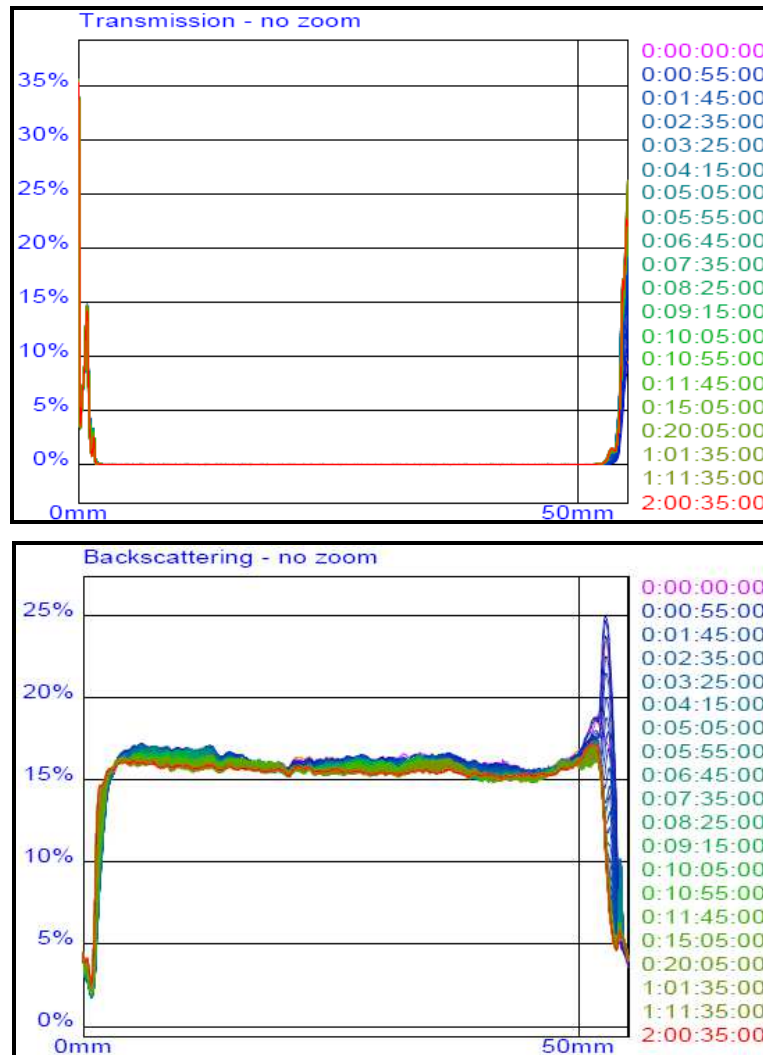


Figura A3.11. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción BHT05. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

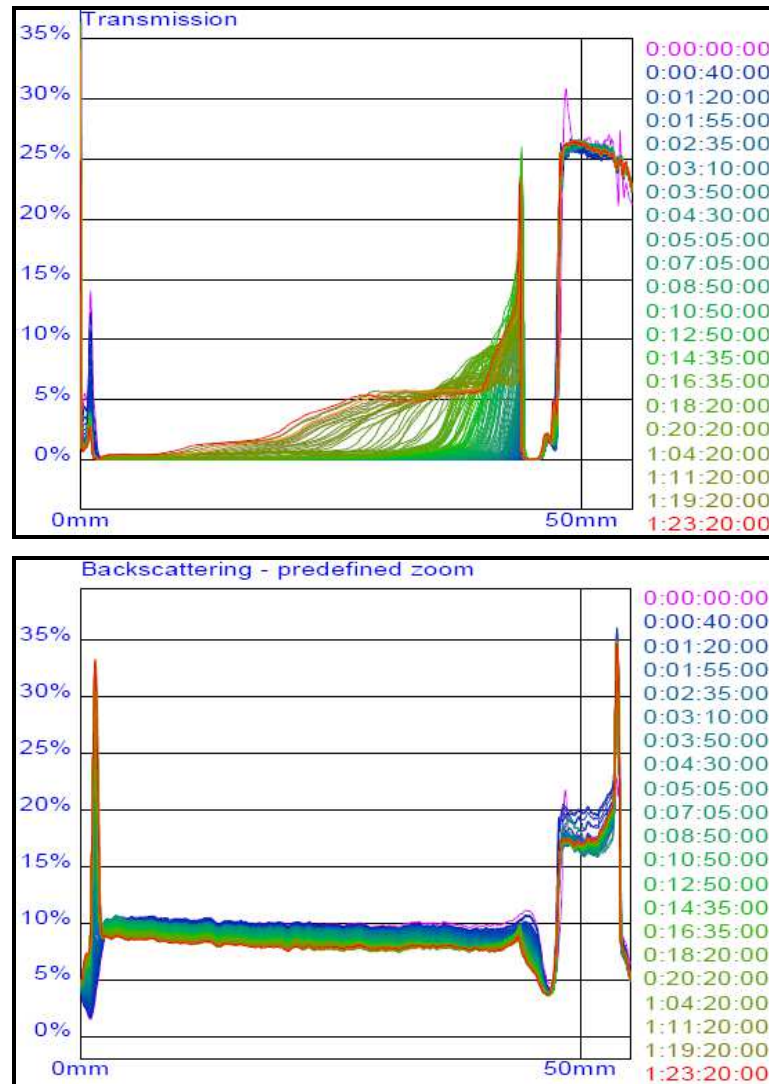


Figura A3.12. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 0,94%v de la fracción BHT05. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

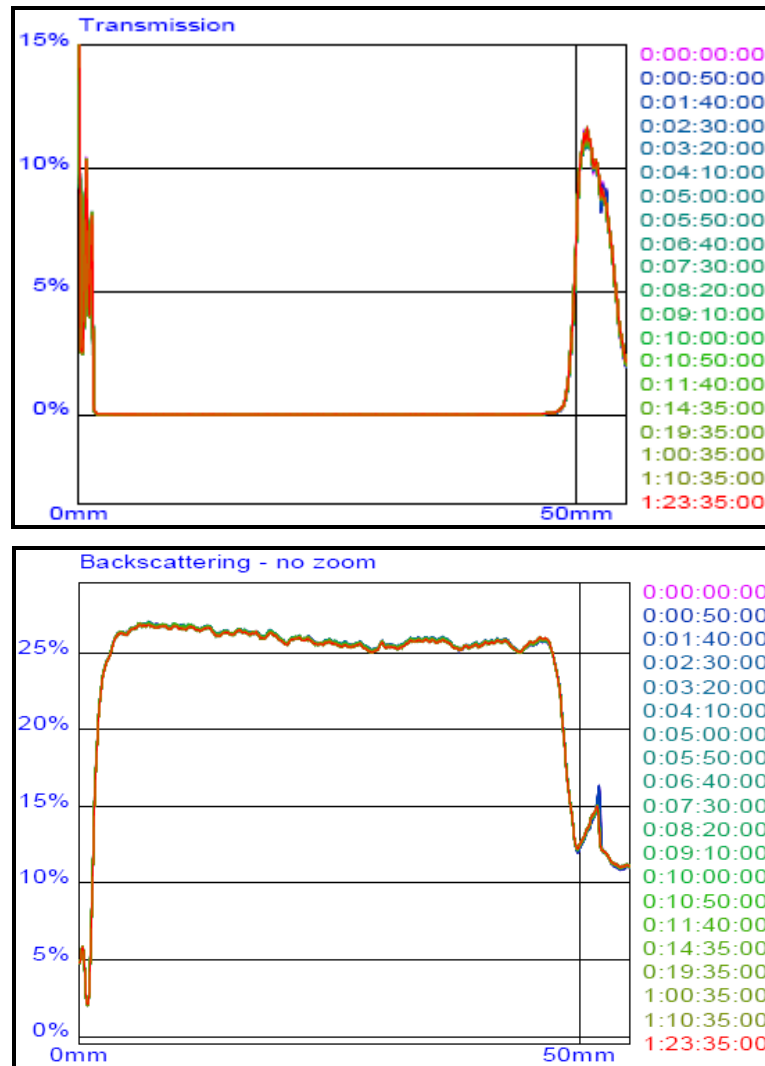


Figura A3.13. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción EST20. Eje y_{izq} : % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje y_{dere} : días, horas, min.,seg

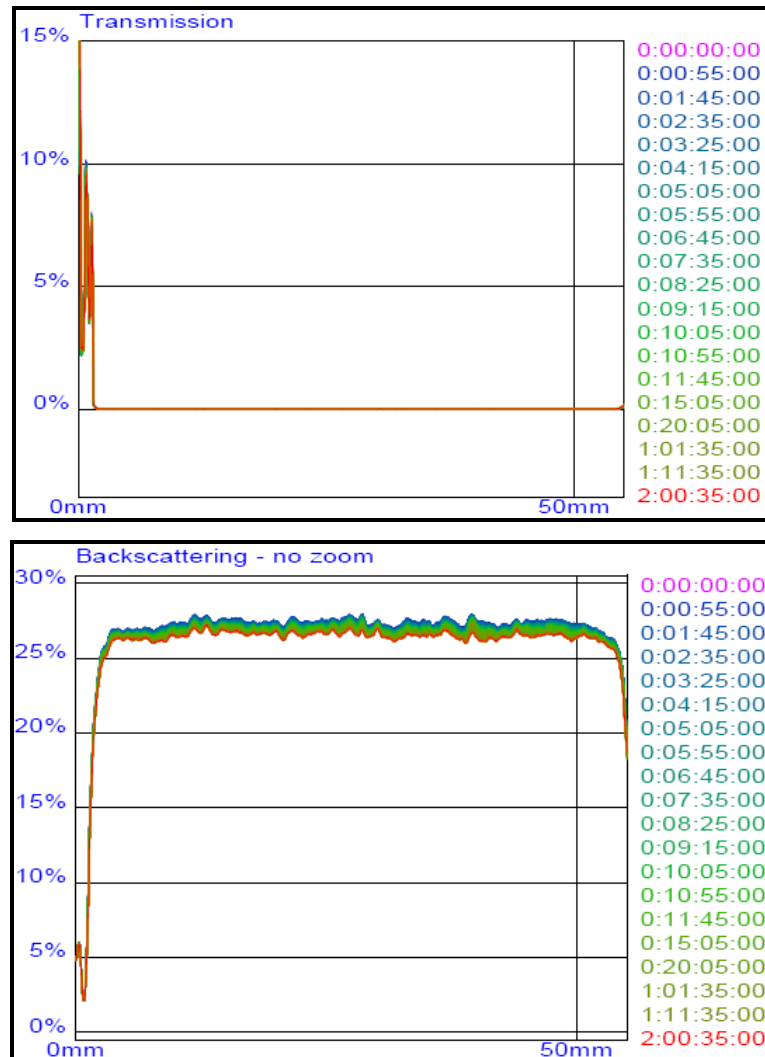


Figura A3.14. Perfiles de transmisión y retrodispersión de una suspensión de 1,88%v de la fracción EST05. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg

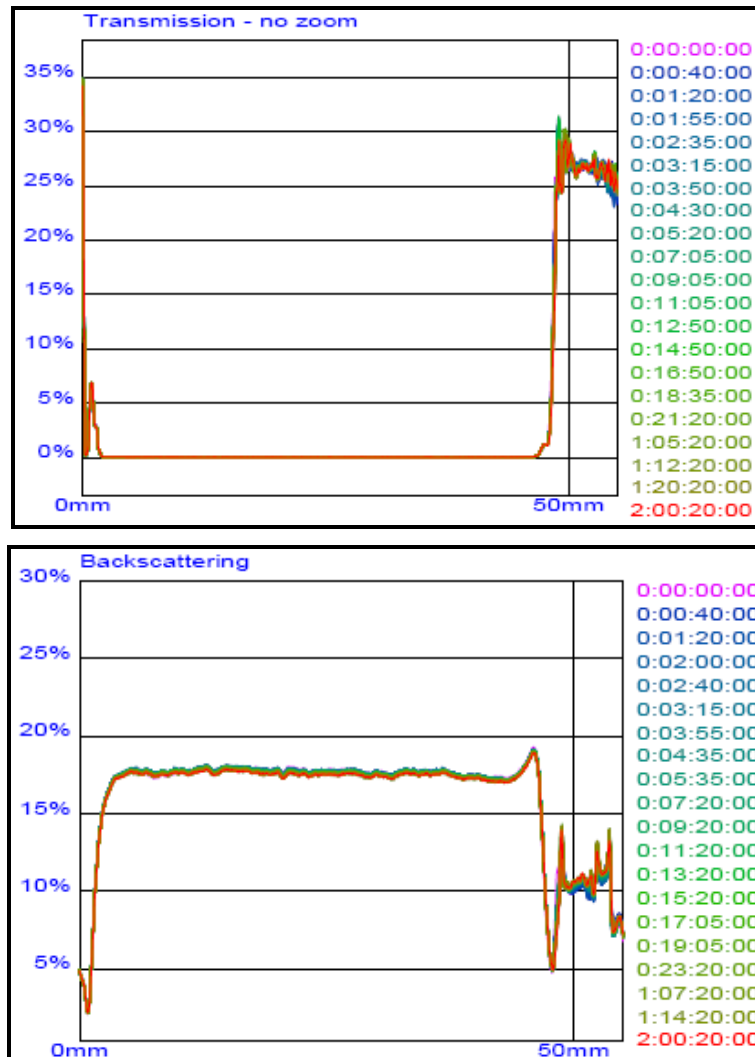


Figura A3.15. Perfiles de transmisión y retrodifusión de una suspensión de 0,94%v de la fracción EST05. Eje $y_{izq.}$: % de retrodispersión, eje x : altura de la célula, eje $y_{derc.}$: días, horas, min.,seg.