EFECTOS DE LOS PROCESOS DE INDIVIDUALIZACION CRISTALINA EN LAS PROPIEDADES DE CAOLINES ESPAÑOLES CON HISTORIA GEOLOGICA DIVERSA: I) ESTUDIO MINERALOGICO. (1)

J.M.^a GONZALEZ PEÑA*, C. RODRIGUEZ PASCUAL**, J.L. OTEO MAZO*, F. SANDOVAL DEL RIO*, y M. LACABA VELASCO*.

* Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

** Instituto de Edafología y Biología Vegetal, C.S.I.C. Madrid.

Se realiza la identificación mineralógica de un grupo de muestras que van a ser sometidas a procesos de individualización cristalina, con el fin de contar con datos actuales y homogéneos sobre su constitución.

Las muestras estudiadas son caolines industriales que, geólógicamente, pertenecen a los cuatro tipos más extensamente explotados en España, tanto entre los caolines primarios como entre los caolines sedimentarios.

El estudio se ha realizado por los métodos normalmente utilizados en este tipo de trabajo.

Han sido determinados los índices de cristalinidad y los tamaños reales de los cristales kandíticos de las muestras.

La determinación estimativa de su composición mineralógica indica que la riqueza en minerales kandíticos oscila entre 75 y 94%, estando formado el resto fundamentalmente por minerales micáceos y cuarzo.

Effects of the crystalline individualization processes on the properties of spanish kaolins with different geological history: 1) Mineralogical study

A mineralogical identification is made of a group of samples that will be subjected to crystalline individualization processes, in order to obtain current and homogeneous data on their constitution. Samples studied are industrial kaolins that, geologically, belong to the four most widely worked in

Spain, among both primary and sedimentary kaolins.

The study has been performed with the methods normally used in this type of work.

The crystallinity index and real size of the kanditic crystals of the samples have been determined. An estimated determination of its mineralogical composition indicates that richness in kanditic minerals varies between 75 and 94%, with the rest being mainly formed by quartz and mica type materials.

Effets des procés d'individualisation cristalline dans les propriétés de kaolins espagnols avec histoire geologique diverse. I) Etude mineralogique

On réalise l'identification minéralogique d'un groupe d'échantillons que va être soumis à un procès d'individualisation cristalline, à fin de disposser des données actuels ex homogenes sur sa constitution.

Les échantillons etudiés sont des kaolins industriels lesquels, du point de vue géologique, appartiennent aux quatre types les plus exploités de l'Espagne, autant parmi les kaolins primaires comme parmi les sédimentaires.

L'étude a été realisée avec les méthodes couramment utilisées dans ce genre de travail.

On a déterminé les indices de cristallinité et les grandeurs réelles des cristaux kanditiques de échantillons. La détermination estimative de leur composition minéralogique indique que la richesse un minéraux kanditiques oscille entre 75 et 94%; le reste est surtout composé de minéraux micacés et de quartz.

Wirkung der kristallinen Vereinzelungs prozesse in den Eigenschaften spanischer Kaoline mit verschiedener geologischer Geschichte. I) Mineralogische Untersuchung

Eine Probengruppe, die auf kristalliner Verinzelungs prozesse unter worfen werden soll, wird mineralogisch identifiziert, um über aktuelle und homogene Daten verfügen zu konnen.

Die untersuchten Proben sind industrielle Kaoline und gehoren geologisch zu den vier Arten, die in Spanien mehr verwendet werden, sowohl zu den primaren als auch zu den sekundaren Kaolinen.

Die Kistallinitatsindex und die realen Grossen der kanditischen Kristallen der Proben werden gemessen.

Die Untersuchung wurde mit de üblichen Methoden durchgeführt.

Die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung zeigt, dass die Reichhaltigkeit in den kanditischen Mineralien zwischen 75-94% sohwankt, indem der Rest hauptsachlich aus glimmerartigen Mineralien und Quarz besteht.

(1) Original recibido el 14 de noviembre de 1983.

1. INTRODUCCION

El interés actual en torno a los materiales arcillosos en general y a las arcillas caoliníticas en particular, desde el punto de vista de su aplicación, se reparte entre el que despierta la localización de nuevos yacimientos explotables y el que se presta a tratamientos nuevos de la materia prima, tratamientos que se vienen a sumar a los ya existentes y que tienen como finalidad mejorar calidades para ennoblecer el uso de los citados materiales.

Puede ser de gran interés ensayar procesos como los citados, en arcillas caoliníticas con historia geológica diversa: caolines residuales, caolines sedimentarios.

En el presente trabajo se comienza por realizar el estudio físico-químico de algunos caolines industriales, que pertenecen a los tipos citados. Estos caolines son, además, sometidos a determinados tratamientos adicionales, estudiando la repercusión de los mismos en sus propiedades físicas.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Las definiciones de «caolín» son muchas y puede decirse que nunca completas. Una de las que aquí puede resultar más indicativa, es la que se refiere a él como término mineralógico y que se aplica a una arcilla en la que los minerales arcillosos predominantes son la caolinita y haloisita.

El término *arcilla* como opuesto al de *minerales de la arcilla* indica una mezcla de minerales con una proporción variable de arcillosos.

Esque de	TABLA I Esquema de Clasificación Propuesto para Filosilicatos de algunos Minerales de la Arcilla por la AIPEA					
Tipo	Grupo x = carga de Subgrupo Especie* la Lámina					
1.1	Caolinita- Serpentina x = 0	Caolinitas (Dioctaédricas)	Caolinita Haloisita Dickita Nacrita			
1.1	x - 0	Serpentinas (Trioctaédricas)	Crisotilo Antigorita Lizardita			
	Mica	Dioctaédrica	Moscovita Paragonita			
2:1	x ~ 1	Trioctaédrica	Biotita Flogopita			
	Esmectita	Esmectitas Dioctaédricas o Montmorillonitas	Montmorillonita Beidellita Nontronita			
	x ~ 0.5 - 1	Esmectitas trioctaédricas o Saponitas	Saponita Hectorita			

^{*} Solamente se dan algunos ejemplos.

Como se sabe, las arcillas, bajo el punto de vista mineralógico, se dividen en dos tipos y en tres grupos (Tabla I). Los filosilicatos con respecto a la reorganización de la capa octaédrica y tetraédrica se clasifican en minerales de tipo 1:1 ó 2:1. En el caso de los grupos hay que tener en cuenta la carga de la lámina. Finalmente, cada grupo se divide en dos subgrupos según sean minerales dioctaédricos o trioctaédricos. En los primeros es el ión aluminio el que está en el interior de los octaedros y de cada tres huecos hay dos llenos y uno vacío. En los minerales trioctaédricos es el ión magnesio el que está en el interior de los octaedros y todas las posiciones se encuentran ocupadas. Pues bien, la caolinita y la haloisita pertenecen al primero de estos grupos en el que se incluyen además la dickita y la nacrita.

Las estucturas de los cuatro minerales del grupo tienen una característica común, la de que sus cristales están formados por láminas constituidas cada una de ellas por una capa tetraédrica de sílice y una octaédrica de gibsita modificada.

Si imaginamos una capa de gibsita colocada directamente sobre una sílice y que de cada tres hidroxilos uno de ellos está sustituido por un ión hidrógeno del vértice libre de la capa tetraédrica haciendo de unión entre ambas, tendremos la imagen de una lámina de un mineral caolínítico. Escribiendo las fórmulas unidad correspondientes a las capas modificadas de gibsita y de sílice respectivamente como:

$$Al_2(OH)_4^{2^+}$$
 y $(Si_2O_5)^{2^-}$

y uniendo ambas, obtendremos la fórmula unidad de dichos minerales:

$$Al_2(OH)_4Si_2O_5$$
 o $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$

Es importante notar que las dos moléculas de agua que aparecen en la última de las fórmulas escritas anteriormente, se hallan en la estructura, no como agua sino como grupos hidroxilo.

En la figura l aparece un esquema de una lámina caolinítica. Notemos que, como la estructura en ella representada es esencialmente neutra, no existe unión por valencias entre dos láminas caoliníticas. La unión entre láminas se puede realizar solamente o bien por la atracción producida por las fuerzas de Van der Waals, que existen entre todas las partículas de materia muy próximas o bien por débiles puentes de hidrógeno de los grupos hidroxilo de la capa de gibsita con los oxígenos de la capa adyacente de sílice.



Fig. 1. Capas tetraédricas y octaédricas combinadas. Estructura de los minerales caoliníticos (2).

Esta debilidad de unión entre láminas impide que se apile un número elevado de ellas, lo que justifica la finura de los cristales caoliníticos y, en general arcillosos.

Las uniones entre tetraedros y octaedros en las direcciones a y b son mejores y más fuertes debido a que la capa octaédrica es la dominante en determinar las dimensiones de la estructura del filosilicato, por lo cual los tetraedros tienen que efectuar rotaciones alternativas, con el fin de reducir las dimensiones de la capa tetraédrica (fig. 2).

Dentro del grupo existe además la forma hidratada de la haloisita:

Al2(OH)4.Si2O5.2H2O



Fig. 2. Organización de los tetraedros Si-O en (A) una estructura de la capa hexagonal idealizada y (B) una reorganización ditrigonal como se halla en la caolinita. Las rotaciones de los tetraedros en (B) son alternativamente de $+ 20^{\circ}$ y $- 20^{\circ}$ con respecto a las posiciones ideales resultando una reducción de la dimensión b. Las partes superiores (A) y (B) muestran los átomos de oxígeno y las partes inferiores presentan las caras tetraédricas conectando los centros de los átomos de oxígeno. Los atomos de silício no se ven (3).

Sus cristales siguen estando formados por pilas de láminas, pero entre ellas hay moléculas de agua que debilitan su unión; así, las láminas tienden a enrollarse y los cristales haloisíticos aparecen con forma tubular. Por efecto del calor, el agua adicional de la haloisita puede emigrar y los tubos pueden desenrollarse.

Los minerales arcillosos en general se han formado por descomposición de rocas ígneas tales como granito, que se formaron a su vez por solidificación de materiales fundidos del interios de la tierra. El granito, como se sabe, está formado de mica ($K_2O.3Al_2O_3.6SiO_22H_2O$), cuarzo (SiO₂) y feldespato potásico ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), en proporciones aproximadamente iguales; de estos minerales el menos estable, cuando se hallan expuestos a la acción del agua, es el feldespato. Las arcillas caoliníticas son precisamente los productos formados por descomposición o «caolinización» de feldespato en presencia de aire y agua, a través de largos períodos de tiempo. En esta descomposición queda disuelto todo el potasio y parte de la sílice, combinándose el residuo con agua para dar el mineral caolinítico, según la reacción:

$$\begin{array}{ccc} + 2H_2O \\ K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 & \longrightarrow & Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \end{array}$$

SEPTIEMBRE-OCTUBRE 1984

Feldespato potásico
$$-K_2O \rightarrow Mineral caolinítico - 4SiO_2$$

La arcilla, una vez formada a partir de la roca madre, puede ser depositada en su lugar de origen o ser transportada por el agua y vuelta a depositar lejos de su lugar de origen. En el primer caso, la arcilla se conoce como residual o primaria, en el segundo, sedimentaria o secundaria: en este segundo caso las partículas de mayor tamaño arrastradas por el agua quedan cerca de la roca de que proceden y son sólo las más pequeñas las que son arrastradas a mayor distancia. Así, generalmente las arcillas sedimentarias poseen menor tamaño de cristal que las residuales. Por otra parte, aparecen más contaminadas que las primarias a causa de los materiales que se les incorporan durante su transporte; como estas impurezas son de tamaño muy fino son mucho más difíciles de eliminar que las de mayor tamaño existentes en las arcillas residuales.

En el presente trabajo se estudian caolines industriales que pertenecen a los cuatro tipos más importantes de los que en España se explotan.

Van a ser estudiados dos caolines primarios procedentes de Galicia: uno de ellos se ha formado a partir de una roca granítica, el otro lo ha hecho a partir de una roca filoniana. Se van a estudiar, por otra parte, dos caolines sedimentarios; uno de ellos procede de una formación de arenas caoliníferas, típica de la Cordillera Ibérica, el otro es de Asturias y corresponde a una formación metamórfica situada en la base de cuarcitas filonianas.

3. MATERIALES Y METODOS

Las muestras estudiadas son las siguientes:

- Cast-186-P10
- Cast-184-P30
- Burela
- Caobar
- La Fontina

Las dos primeras corresponden a dos calidades del caolín de Vimianzo (La Coruña) y han sido proporcionadas por la firma CAOLINES DE VIMIANZO, S.A. Este caolín es primario, formado a partir de una roca granítica y posee características próximas al de Cornwall de Gran Bretaña. En la actualidad se utiliza fundamentalmente en la industria papelera, como carga.

La tercera muestra procede de Burela (Lugo) y ha sido proporcionada por la firma CAOLINES DE BURELA S.A. Corresponde a un caolín primario formado a partir de una felsita. Se utiliza especialmente en la industria cerámica.

La cuarta muestra pertenece a la firma CAOBAR, S.A. y procede de Guadalajara. Geológicamente es un caolín sedimentario; se halla en una formación de arenas caoliníferas del Albense, conocido también como Facies Utrillas, formación típica de la cordillera Ibérica. En la actualidad este caolín se utiliza básicamente en las industrias papelera, como carga, en la industria cerámica y en la textil.

El caolín de La Fontina (Asturias) corresponde a las formaciones sedimentarias metamórficas situadas en la base de cuarcitas y que se extienden desde el cabo de Peñas hasta la provincia de León; presentan una potencia

317

media de unos 70 m y aparecen en capas verticales. Aparece como un material compactado, flint, que carece de plasticidad, no siendo, en estado natural dispensable. Fundamentalmente por ello este tipo de material se utiliza en la fabricación de chamota refractaria.

Los métodos utilizados son los normales en este tipo de trabajo.

La difracción de rayos X se ha realizado en un difractómetro Philips PW/1050. Se han obtenido diagramas en muestra desorientada, en nuestra orientada seca al aire, tratada con glicerina y calentada a 500°C, durante dos horas.

En el análisis mineralógico estimativo, la estimación de cada mineral se obtiene a partir del cociente del área de cada efecto por la reflectancia o poder reflectante del mineral a que aquella pertenece.

Los métodos térmicos utilizados han sido: Análisis térmico diferencial (ATD), termogravimetría (TG) y (DTG). Estas determinaciones se han realizado simultáneamente en un termoanalizador Mettler TA-2A.

Los espectros de *absorción infrarroja* se han obtenido en dos espectrofotómetros Perkin-Elmer Mod. 580B y 693 de doble haz, que cubren la región espectral de 4.000 a 200 cm⁻¹.

El estudio por *microscopía electrónica* se ha efectuado, por la técnica de transmisión en un aparato Philips 300, con potencial de aceleración de 80 Kvol.

La técnica de preparación utilizada ha sido la de visión directa, sobre muestra depositada de una suspensión obtenida utilizando butilamina como agente dispersante, ayudada de agitación con ultrasonidos; las preparaciones son sombreadas con oro-paladio.

El estudio se realiza en la fracción menor de 2 μ m de cada muestra, para evitar en lo posible la presencia de acumulaciones de cristales que dificulten hacer medidas de las características geométricas de éstos.

Para la realización del análisis químico se han llevado a cabo las determinaciones siguientes: los óxidos alcalinos son valorados por fotometría de llama; los óxidos de calcio y magnesio por complexometría; los óxidos de hierro y aluminio por absorción atómica; el óxido de titanio por fotocolorimetría con agua oxigenada y finalmente la sílice por gravimetría, previa doble insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica. Además se ha determinado la pérdida por calcinación a 1.100°C.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Difracción de rayos X

Los resultados obtenidos por este método en nuestra desorientada aparecen en la fig. 3. Por brevedad no se incluyen los hallados en muestra orientada seca al aire, tratada con glicerina y calentada a 500° C.

Para su interpretación se han usado las fichas ASTM, así como los criterios de MacEwan (4), Brown (5) y Brindley et al (6).

En el diagrama de difracción de rayos X, por el método de polvo cristalino correspondiente a la muestra denominada Cast-186-P10 se observan los dos efectos más intensos y agudos a 7,12 Q y 3,58 Å; que corresponden respectivamente a las reflexiones basales (001) y



Fig. 3. Diagramas de difracción de rayos X de las cinco muestras estudiadas mediante el método de polvo.

(002) de la caolinita, acompañados de otros picos más pequeños a 4,48; 4,36; 4,16; 3,85 y 3,73 Å y los dos tripletes a 2,16-2,49-2,53 Å y 2,38-2,34-2,24 Å; ello indica según las ideas de Brindley y Robinson (7) y de Murray y Lyons (8) que la caolinita de esta muestra está bien cristalizada. Presenta también las reflexiones de los minerales micáceos a 10,10; (001); 4,99 (002); 3,34 (003) y 1,99 Å (005) y del cuarzo 3,34 Å que se superpone con el efecto de la mica.

En el agregado orientado seco al aire se han reforzado las reflexiones basales de los minerales de la arcilla, por ser éstos laminares y se confirma la gran proporción de minerales caoliníticos que contiene la muestra. Los minerales micáceos aparecen en pequeña proporción.

En el agregado tratado con glicerina no se observa modificación alguna con respecto al agregado orientado seco al aire, lo que pone de manifiesto que en todas estas muestras no existen minerales hinchables del tipo de las esmectitas.

En el diagrama de la muestra calcinada a 500°C durante dos horas, los efectos (001) de los minerales caoliníticos han desaparecido, dato que elimina la posibilidad de existencia de minerales que pudieran poseer este espaciado como de segundo orden (clorita o vermiculita). Las demás reflexiones de estos minerales caoliníticos también desaparecen por destrucción de la red de estos filosilicatos, como se observa en el ATD, confirmando la existencia de estos minerales. En este diagrama se ve que se conserva el efecto a 10,10 Å debido a que el mineral micáceo no se destruye a esta temperatura. El fondo de la muestra aumenta por el material amorfo que se está formando. En esta muestra aparece la reflexión (060) a 1,49 Å, lo que pone de manifiesto que estos filosilicatos están constituidos fundamentalmente por minerales dioctaédrios.

En las muestras Cast-184-P30, Burela y Caobar se observan los mismos minerales que en la Cast-186-P10 aunque la intensidad y agudeza de los efectos son distintos según la proporción de minerales que tienen, como se ve en la tabla 11.

En el diagrama de difracción de rayos X, por el método de polvo cristalino, en la muestra de La Fontina se observan las difracciones características de los minerales caoliníticos 7,12 (001) y 3,58 Å (002) junto con un grupo de pequeños picos. Hay que hacer notar la presencia de clorita por la reflexión 3,53 Å típica de este mineral, pues el efecto a 7,12 Å se solapa con el de los minerales caoliníticos. Existe también cuarzo: 4,26; 3,34 y 1,81 Å.

En el agragado seco al aire aparece un efecto a 10,10 Å característico de los minerales micáceos, que no se observaba en el diagrama anterior. Esta reflexión está muy ensanchada, lo que pone de manifiesto que el mineral micáceo está muy degradado y se piensa que se está formando un interestratificado.

Al calentar la muestra a 500° C durante dos horas, el mineral de 10 Å se ha destruido completamente por ser esta temperatura muy elevada y el tiempo de tratamiento también.

Con los resultados de difracción de rayos X se realiza el análisis mineralógico estimativo teniendo en cuenta los poderes reflectantes de cada mineral, según se indicó anteriormente. En el método de polvo cristalino se han cuantificado los minerales laminares y el cuarzo, previa corrección de la intensidad de la difracción utilizada del cuarzo 3,34 Å con la de 10 Å de los minerales micáceos.

Para la estimación de la proporción de los minerales laminares se utilizaron los diagramas de los agregados orientados secos al aire; se utilizaron las siguientes reflexiones: 10 Å para los minerales micáceos, 7,12 Å para los caoliníticos y 3,53 Å para la clorita. Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla II.

TABLA II Determinación estimativa de los minerales (%) por DRX.					
Muestra	Cast-186-P10	Cast-184-P30	Burela	Caobar	La Fontina
Cuarzo Minerales Laminares	2 98	1 99	10 90	4 96	6 94
Caolinita Minerales Micaceos Clorita	84 14	82 17	75 15	94 2	85 9 9

SEPTIEMBRE-OCTUBRE 1984

Para tener una idea de la ordenación de las redes kandíticas se han hallado los *índices de cristalinidad* de Hinckley (9), teniendo en cuenta las alturas de los efectos de difracción (110) y (111), y el fondo de los mismos. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 111.

TABLA III Indices de Cristalinidad de la Caolinita según Hinckley, (1969)			
Muestra	Indice de Cristalinidad		
Cast-186-P10 Cast-184-P30 Burela Caobar La Fontina	1,05 1,17 0,83 1,19 1,00		

4.2. Análisis térmico

4.2.1. CURVAS DE ATD

Las figuras 4-8 recogen los resultados obtenidos por este método.

Como puede verse, las curvas de las muestras que se estudian presentan efectos a las temperaturas que a continuación se indican:

Cast-186-P10:	1. ^{er} pico 2. ^o pico 3. ^{er} pico	 55° C 550° C 978° C	(fig. 4)
Cast-184-P30:	1. ^{er} pico 2. ⁰ pico 3. ^{er} pico	 39° C 540° C 975° C	(fig. 5)
Burela:	1. ^{er} pico 2. ⁰ pico 3. ^{er} pico	 90° C 560° C 975° C	(fig. 6)
Caobar:	1. ^{er} pico 2.º pico	 543° C 993° C	(fig. 7)
La Fontina:	1. ^{er} pico 2. ⁰ pico 3. ^{er} pico	 85° C 588° C 980° C	(fig. 8)

La interpretación de los resultados de los métodos térmicos se realiza con la ayuda de diversas publicaciones (10) y (11).

Las curvas de todas las muestras, excepto la de Caobar, presentan un ligero efecto endotérmico entre 20 y 100°C, correspondiendo las temperaturas máxima y mínima a las muestras de Burela (90°C) y Cast-184-P30 (39°C); este efecto puede deberse a la presencia de minerales micáceos en pequeña proporción, que aportarían su agua de hidratación. Entre 550 y 600°C aparece un segundo pico endotérmico, fuerte, que se atribuye a la deshidroxilación de las muestras, con destrucción de redes cristalinas; en este caso las temperaturas máxima y mínima corresponden a las muestras de La Fontina (588°C) y de Caobar (543°C).



Fig. 4. Curvas de ATD, TG y DTG de la muestra Cast-186-P10.

Finalmente, se observa un efecto exotérmico claro entre 900 y 1.000°C; la temperatura máxima del mismo, 993°C corresponde al caolín de Caobar y la mínima 975°C a las de Burela y Cast-184-P30. La presencia de este fuerte pico exotérmico demuestra que los minerales kandíticos de las muestras se hallan, en general, bien cristalizados; este efecto es producido por la reorganización cristalina que precede a la formación de silicatos estables a alta temperatura. El pico de alta temperatura de estas muestras, que no va acompañado de pérdida de peso, como luego se verá, se comprueba que aparece a temperatura tanto más alta cuanto menor es el contenido de óxido de hierro de la muestra.



Fig. 5. Curvas de ATD, TG y DTG de la muestra Cast-184-P30.

4.2.2. CURVAS TG

Las curvas termogravimétricas se dan en las figuras anteriores, recogiéndose en la tabla IV los valores de pérdida de peso en porcentaje, a diferentes intervalos de temperatura.

Todas las muestras, excepto la de Caobar, experimentan una ligera pérdida de peso entre la temperatura

TABLA IV Pérdida de peso mediante TG (%)						
Intervalo de Cast-186-P10Cast-184-P30 Burela Caobar La Fontin Temperatura (°C)						
20-400°	0,38	0,67	0,34	0,00	0,51	
400-1.100° Pérdida Total	9,13 9,51	6,43 7,10	5,82 6,16	12,33 12,33	9,86 10,37	

ambiente (20°C) y 100°C, que oscila entre 0,34 (Burela) y 0,67 (Cast-184-P30). Esta pérdida corresponde al agua de hidratación de la muestra que, como se ha dicho anteriormente, se debe a la presencia de minerales micáceos.

Entre 400 y 1.000°C todas las muestras experimentan una fuerte pérdida de peso, que oscila entre 5,82 (Burela) y 12,33 (Caobar). Esta pérdida corresponde a los grupos hidroxilos de la caolinita, pero en general es más baja que los citados en la bibliografía, como ya veremos en el análisis químico, debido a los minerales minoritarios de las muestras en estudio.



Fig. 6. Curvas de ATD, TG y DTG de la muestra Burela.

4.2.3. CURVAS DTG

Como puede verse en las figs. 4-8, en todas las muestras estudiadas coinciden el primer efecto del DTG y del ATD. El segundo efecto se presenta aproximadamente a la misma temperatura en las curvas de DTG y ATD.

El último efecto exotérmico de ATD, a más de 900°C, no queda reflejado en el DTG por no existir pérdida de peso y deberse a la reorganización cristalina a que antes se aludía.

4.3. Espectroscopia de absorción infrarroja

La región del espectro comprendida entre 4.000 y 2.800 cm⁻¹ se registró empleando la técnica de fluoroluble



Fig. 7. Curvas de ATD, TG y DTG de la muestra Caobar.

con el fin de eliminar las interferencias con el agua que absorbe el KBr. Para obtener con mayor precisión las cuatro primeras bandas que aparecen en esta parte del espectro, éstos se han registrado en escala expandida por cinco. Los valores de dichas bandas pueden verse en la tabla V.

TABLA V Bandas de absorción infrarroja de las muestras estudiadas (cm ⁻¹)					
Caolinita de Zettlitz Checoslo- vaquia (1)	Cast-186-P10	Cast-184-P30	Burela	Caobar	La Fontina
3695	3691	3690	3692	3690	3690
3668	3666	3666	3666	3666	3666 (b)
3652	3646	3648	3650	3646	3648
3621	3616	3618	3616	3614	3615
1630	1635		1635		1635
1102	1100	1100	1105	1105	1100
1032	1035	1030	1035	1030	1032
1008	1012	1010	1015	1008	1008
936	940	940	940	940	937
912	915	912	915	912	912
793	795	795	798	795	795
			780	—	
754	750	753	753	753	753
696	695	688	695	690	695
541	538	535	538	535	535
472	472	470	472	470	470
432	432	432	435	430	430
—		-	398		
-	370	370	372	372	370
—	345	340	347	340	340
—	275	273	—	276	275

(1) H.W. Van der Marel y H. Beutelspacher (22)

En todas las muestras se observan las cuatro bandas bien definidas debidas a las tensiones de los grupos OH, aunque en la muestra de La Fontina la segunda banda aparece sólo como un hombro, al igual que le pasa a la caolinita francesa de Provenze y a la alemana de Groszalmeroden (12).

SEPTIEMBRE-OCTUBRE 1984

La banda en el intervalo $3.695-3.690 \text{ cm}^{-1}$ es indicativa de los OH «libres» con el hidrógeno apuntando hacia el agujero hexaédrico de los oxígenos de la capa tetraédrica, su componente principal es perpendicular al plano basal (tabla V).

La banda a 3.666 cm^{-1} se debe a los puentes de hidrógeno entre las láminas en la cual el componente principal es perpendicular al plano basal y la banda a 3.650-3.646cm⁻¹ se abribuye también a puentes de hidrógeno de un hidroxilo que yace muy cerca de la lámina.

La banda a 3.618-3.614 cm⁻¹ es característica de los enlaces OH en el cual el hidrógeno está apuntando a los huecos octaédricos vacíos, resultando una orientación del enlace para el cual, el componente principal es paralelo al plano basal.

Rouxhet et al (13) deuterando la caolinita con distintas grados de sustitución ha contribuido a aclarar las bandas mencionadas anteriormente.



Fig. 8. Curvas de ATD, TG y DTG de la muestra La Fontina.

La parte del espectro comprendida entre 1.800 y200 cm⁻¹ se ha registrado en todas las muestras, empleando como células de absorción comprimidos de KBr.

La banda que aparece a 1.635 cm^{-1} se debe a la vibración de deformación del agua, pero ésta puede estar como impureza en el bromuro potásico. Las observadas a 1.100-1.105, 1.035-1.030 y $1.015-1.008 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a vibraciones de tensión del grupo Si-O-Si. Las bandas a 940-937, 915-912 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de deformación del grupo Al₂OH de la capa octaédrica y la de 538-535 cm⁻¹ es característica de la vibración del grupo Si-O-Al^{VI}. Las intensidades de estas tres últimas bandas son directamente proporcionales a la cantidad de aluminio octaédrico que se encuentra en la muestra. Las bandas a 472-470 y 435-430 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de deformación Si-O.

En la muestra de Burela se observa que contiene cuarzo en mayor proporción que las demás, como se ha visto por difracción de rayos X y aquí queda confirmado por la presencia del doblete típico de este mineral a 798-780 cm⁻¹, así como por la banda a 398 cm⁻¹.

Las bandas debidas a los minerales micáceos no se detectan por solaparse con las de los minerales caoliníticos, que son predominantes. El cuarzo existente en las muestras Cast-186-P10, Cast-184-P30, Caobar y La Fontina no se pone de manifiesto por estar en pequeña proporción en todas ellas, hecho que ha sido confirmado por difracción de rayos X.

Debido a que los aparatos comerciales tienen la facilidad hoy en día de poder registrar los espectros en absorbancia y para cuantificar los minerales deben estar en esta escala, todas las muestras se han registrado de esta manera. El espectro conseguido puede verse en la fig. 9.

Las bandas aparecen al mismo número de ondas que en los espectros obtenidos en transmitancia, aunque se modifican éstas, sobre todo las más intensas que aparecen con mucha más agudeza.



Fig. 9. Espectros de absorción infrarroja en KBr de las cinco muestras estudiadas (registrados en absorbancia entre 4.000 y 200 cm⁻¹).

4.4. Microscopía electrónica

Recordemos que la caolinita presenta forma pseudoexagonal; su dimensión mayor con frecuencia varía entre 0,3 y 5 μ m, con espesores comprendidos entre 0,04 y 2 μ m. Los minerales micáceos se presentan en finas y extensas placas, con diámetros comprendidos entre 20 y 36 μ m (2) (14).

Con frecuencia, una cristalinidad deficiente comporta formas menos perfectas y tamaños menores de cristales.

Recordemos, asimismo, que entre los minerales, caoliníticos el único que no tienen forma laminar es la haloisista; ésta presenta formas tubulares con longitudes máximas no superiores en general a los 2 μ m, abundando los cristales menores de 1 μ m (14) (15).

Las muestras de que aquí se trata han sido observadas, según antes se dijo, por transmisión, sobre preparaciones obtenidas por el método directo, posteriormente sombreadas con oro-paladio. Sobre microfotografías se han hecho las medidas de longitud y anchura en los cristales caoliníticos en unos 50 individuos para dar datos aproximados de valores medios de los parámetros medidos. A través de la sombra de los cristales, cuando ha sido posible, se han realizado medidas de la tercera dimensión de los mismos. Estas determinaciones se continúan actualmente, realizándose nuevas preparaciones que serán observadas más adelante. Los datos aquí presentados tienen carácter de primera aproximación, pero sirven a la finalidad concreta del trabajo.

En la fig. 10 a) puede verse un campo de la muestra Cast-186-P10. Se observan en la muestra numerosos cristales pseudoexagonales de caolinita, con perfección morfológica estimable, junto a finas y extensas placas características de los minerales micáceos. La muestra Cast-184-P30 presenta características morfológicas similares a la anterior, como era de esperar (fig. 10 b).

El caolín de Burela (fig. 10 b) aparece formado, en su fracción kandítica, por cristales pseudoexagonales, de caolinita y tubulares de haloisita, siendo ésta la única muestra, entre las aquí estudiadas, en la que aparece este último mineral. Pueden verse además cristales micáceos y algunos terminados en punta de lanza, de cuarzo.

En la fig. 10 c) aparece una microfotografía obtenida en la muestra de Caobar. Como puede verse, son enormemente abundantes en ella los cristales de caolinita, con una elevada perfección morfológica.

La fig. 10 d) corresponde a la muestra de La Fontina; sus cristales caoliníticos, ya por simple observación, aparecen con mayor espesor, conservando una buena morfología. En la observación microscópica de la muestra se ven cristales laminares menos regulares, de minerales micáceos y algunos de cuarzo.

Las medias de las dimensiones mayor y menor de los cristales caoliníticos en el plano de la fotografía aparecen en la tabla VI, así como los parámetros estimados como factores de forma y tamaño.

TABLA VI Dimensiones de los cristales según MET (µm)						
Muestra	L Longitud	A Anchura	L/A Factor de forma	√L x A Factor de tamaño		
Cast-186-P10	0,64	0,44	1,45	0,53		
Cast-184-P30	0,46	0,34	1,35	0,40		
Burela	0,50	0,43	1,37	0,50		
Caobar	0,67	0,44	1,52	0,54		
La Fontina	1,36	0,92	1,48	1,12		

Según estos resultados el tamaño de los cristales de caolonita de las muestras gallegas es el más pequeño de de los estudiados, siguiéndole el de Guadalajara (Caobar). Las medidas en el caolín procedente de Asturias dan tamaños de cristal claramente superiores. Respecto a este resultado nos queda una duda razonable en cuanto que ha sido sometido al mismo tratamiento industrial de separación de cristales que los demás, siendo por su naturaleza (*flint*) mucho más dificil de dispersar que el resto. Los resultados que aquí se han obtenido aconsejan ensayar tratamientos más severos para conseguir una separación de cristales laminares que puede incluso conducir a una reconversión de la utilización del tipo de material que se estudia.

En cuanto a los valores obtenidos para el factor de forma (expresado como L/A) puede verse que corres-

Efectos de los procesos de individualización cristalina en las propiedades de caolines españoles con historia geológica diversa: 1) Estudio mineralógico.



Fig. 10. Microfotografías de las muestras que se estudian a) Vimianzo Cast-186-P10, b) Burela, c) Caobar y d) La Fontina.

ponden todos ellos a cristales caoliníticos de gran perfección morfológica.

Las primeras medidas realizadas sobre un número limitado de cristales sombreados dan, para la tercera dimensión de los mismos, valores que se acercan a los $0,05 \ \mu m$ en las muestras gallegas y de Guadalajara y a $0,1 \ \mu m$ en la que procede de Asturias.

4.5. Análisis químico

Los resultados obtenidos por esta técnica son los que aparecen en la tabla VII. La interpretación de los mismos se ha realizado consultando varios publicaciones, especialmente la obra de Weaver et al (16).

Como puede verse en la tabla citada, en la muestra Cast-186-P10 los contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ avalan la presencia de minerales kandíticos en elevada proporción; a juzgar por los contenidos de CaO y MgO puede pensarse que la muestra no contiene carbonatos; el contenido en Fe₂O₃ es moderado y en TiO₂ nulo; la proporción apreciable de K₂O indica la presencia de minerales micáceos, de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. El análisis químico de la muestra Cast-184-P30 es parecido al de la muestra anterior y puede interpretarse de igual modo.

En los resultados obtenidos en la muestra de Burela se observa que la proporción de SiO_2 es elevada respecto a la que cabría esperar para los minerales arcillosos, lo que indica la presencia de cuarzo libre (como se ve por difracción de rayos X y espectrografía infrarroja); la proporción de óxidos colorantes es muy baja y, a juzgar por las de los óxidos de calcio y magnesio, no cabe esperar la presencia de carbonatos. También en esta muestra la proporción de K_2O puede corresponder a la existencia de minerales micáceos.

TABLA VII Análisis químico					
Muestra	Cast-186-P10	Cast-184-P30	Burela	Caobar	La Fontina
SiO,	46,67	46,82	54,30	48,19	48,35
Fe ₂ O ₃	1,30	0,94	0,68	0,44	0,34
TiO ₂	-	-		-	1,21
Al ₂ O ₃	37,00	38,64	31,87	36,41	36,09
CaO	0,20	0,17	0,14	0,14	0,17
MgO	0.14	0,12	0,20	0,16	0,14
Na ₂ O	0,06	0,05	0,04	0,03	0,05
K_2O Pérdida de	2,43	1,30	1,43	0,45	0,78
Peso por Calcinación	11.87	12,78	10,91	13,06	12,32
TOTAL	99,67	100,82	99,57	98,88	99,45
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,14	2,10	2,90	2,25	2,28
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,10	2,02	2,41	2,23	2,26

El análisis químico del caolín de Caobar muestra un contenido alto en Al_2O_3 y una proporción de SiO_2 algo más elevada que la que correspondería a la sola existencia de silicatos complejos; puede haber una elevada proporción de caolinita y una pequeña cantidad de cuarzo libre. El contenido en Fe₂O₃ es francamente bajo y nulo el de TiO₂, lo que corresponde a un material caolinítico de gran blancura. A juzgar por los contenidos en CaO y MgO, tampoco en esta muestra deben existir carbonatos. La proporción de K₂O sigue siendo algo elevada para un material caolinítico, pero es la más baja de las aquí encontradas; pone de manifiesto, de acuerdo con los resultados de la difracción de rayos X, la presencia de muy pequeñas cantidades de minerales micáceos.

El análisis químico de la muestra de La Fontina corresponde al de un buen caolín con una pequeña proporción de cuarzo libre. Tampoco en esta muestra debe haber carbonatos y sí pequeñas cantidades de minerales micáceos. La proporción de Fe_2O_3 es la más baja de todas las muestras pero en cambio existe en ella un 1,21% de TiO₂. Se sabe que el hierro en esta muestra se halla en forma de sulfuros que al oxidarse en los procesos térmicos manchan las piezas de puntos ocres de óxido de hierro.

Las pérdidas de peso por calcinación son algo menores de las halladas en la literatura; esto se justifica por la presencia de sus principales impurezas, cuarzo y minerales micáceos.

Las razones molares SiO_2/Al_2O_3 y SiO_2/R_2O_3 son un poco elevadas, sobre todo para las muestras de Burela, Caobar y La Fontina en las que las proporciones de cuarzo libre son mayores.

5. CONCLUSIONES

1. Las muestras estudiadas se hallan formadas fundamentalmente por minerales kandíticos acompañados de minerales micáceos y de cuarzo.

2. Los índices de cristalinidad de los minerales kandíticos son, en general, elevados; su valor es claramente inferior para el caolín de Burela, debido, según se comprueba, a la existencia en él de haloisita.

3. Entre las curvas de ATD de las muestras en estudio, en la única en la que no existe el efecto endotérmico a baja temperatura es en la que corresponde al caolín de Caobar, hecho que se atribuye al pequeño contenido de la muestra en minerales micáceos.

4. Se comprueba que la temperatura del efecto endotérmico principal en las curvas de ATD se eleva al crecer el tamaño de partícula de la muestra; se observa, asimismo, que la del efecto exotérmico se hace mayor al disminuir el contenido en óxidos de hierro.

5. En los espectros de absorción; infrarroja todas las muestras presentan las bandas de absorción típicas de los filosilicatos caoliníticos, no distinguiéndose las de los minerales micáceos y las del cuarzo por estar solapadas con las primeras. Hace excepción la de Burela en cuyo espectro aparece el doble pico del cuarzo.

6. Los resultados del análisis químico confirman los obtenidos por los otros métodos de identificación. Las proporciones algo elevadas de SiO_2 y de K_2O indican la existencia de sílice libre y de minerales micáceos en cantidad apreciable. Las muestras se hallan libres de carbo-

natos y, a excepción de la de La Fontina, de óxidos de titanio. Las cantidades de óxidos de hierro son siempre bajas.

7. Las proporciones de minerales kandíticos, estimadas por difracción de rayos X, oscilan entre 75% en la de Burela y 94% en la de Caobar. Las de cuarzo, entre 1-2% en las de Vimianzo y 10% en la de Burela. Las de los minerales micáceos, entre 2% en la de Caobar y 15-17% en las muestras de Galicia. La de La Fontina contiene, además un 9% de clorita.

8. El mineral kandítico de las muestras de Vimianzo, de Guadalajara y de Asturias es la caolinita; en la de Burela aparece este mineral en mezcla con haloisita.

9. Los tamaños de los cristales de caolinita, expresados por su *factor de tamaño* $\sqrt{L x A}$, oscilan entre 0,4 μ m para el caolín de Vimianzo y 1,12 μ m para el de La Fontina, valores que se pueden considerar entre pequeños y medianos en relación con los de los principales caolines conocidos.

BIBLIOGRAFIA

- 1. BAILEY, S.W.: Summary of recomendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay Minerals* 15 (1980), 85-93.
- 2. WORRALL, W.E.: Clays and ceramic raw materials. *Applied Science Publishers* London (1975).
- 3. BRINDLEY, G.W. y GIBBSON, D.L.: Kaolinite layer silicate structure: Relaxation by deshidroxilation. *Science* (1968), 162, 1.390-1.391.
- 4. MACEWAN, D.M.C.: Identification of the montmorillonite group of mineral by X-rays. *Nature, London* 154 (1944), 577-578.
- 5. BROWN, G.: The X-ray identification and crystal structures of clay mineral. *Edit. Mineralogical Society London* (1961).
- 6. BRINDLEY, G.W. y BROWN, G.: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Edit. G.W. Brindley y G. Brown. Mineralogical Society London* (1980).
- 7. BRINDLEY, G.W. y ROBINSON, H.: Randomnes in the structures of kaolinitic clay minerals. *Trans.* Faraday Soc. 42 B (1946), 198-205.
- 8. MURRAY, H.H. y LYONS, S.C.: Correlation of paper-coating quality with degree of crystal perfection of kaolinite. *Proc. 4 th Nat. Conf. on Clays and clay minerals; Publ. 456, Nat. Acad. of Sci., Nat. Research Council* (1956).
- 9. HINCKLEY, D.N.: Variability in «crystallinity» values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Proc. 11 th National Conference on clays and clay minerals 15 (1968), 229-235.
- 10. MACKENZIE, R.C.: Differential Thermal Analysis. Vol. 1. Edit. Academic Press, London (1970).
- BILBAO, A.; VIZCAYNO, C. y RODRIGUEZ PASCUAL, C.: Bentonitas para la industria de la fundición. I. Análisis térmico, superficie específica y espectroscopia de absorción infrarroja. Anal. Edaf. Agrobiol. Tomo XXXIX, Núms. 5-6 (1980), 859-877.
- 12. VAN DER MAREL, H.W. y BEUTELSPACHER, H.: Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. *Edit. Elsevier, New York* (1976).

- ROUXHET, P.G.; SAMUDACHEATA, N.G.: JACOBS, H. y ANTON, O.: Attribution of the OH stretching bands of kaolinite. *Clay Minerals 12* (1977), 171-179.
- 14. ALEIXANDRE FERRANDIS, V.; GONZALEZ PEÑA, J.M.^a y SANDOVAL DEL RIO, F.: Physical characteristics of kaolins and their influence on the microstructure and properties of some electrical porcelains. *Proc. 8 th. Int. Kaolin Symposium and Meeting on Alunite, Madrid-Rome* (1977), 7-16.
- SANDOVAL DEL RIO, F. y GONZALEZ PEÑA, J.M.^a: Stadistical study of geometrical characteristicas in ceramic kaolins. AIPEA-7 th. Clay Conf. Bolonia-Pavia (Italy) (1981), 6-12.
- 16. WEAVER, C.E. y POLLARD, L.D.: The chemistry of clay minerals. *Edit. Developments in sedimentology* (1973).

PUBLICACIONES EDITADAS POR LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

Materiales Refractarios y Siderurgia

(Jornadas de Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984 CONTENIDO:

I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica. D. Ernesto Badía Atucha, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: *Refractarios para hornos altos* en AHV.

D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: Revestimientos refractarios en Horno Alto de ENSIDESA.

D. Jesús María Valerio, de S.A. Echevarría: Cucharas de tratamiento secundario de acero.

D. Jesús Varela, ENSIDESA-Veriña: Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de ENSIDESA.

D. J.A. Pérez Romualdo, Jefe de Colada Continua de Altos Hornos del Mediterráneo: *Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.*

II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.

Dr. Francisco José Valle Fuentes: Tendencias en el análisis de materiales refractarios.

Dr. Serafín Moya Corral: Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.

Dra. Pilar Pena Castro: Materiales refractarios basados en circón.

D. Angel Caballero Cuesta: Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.

Dr. Rafael Martínez Cáceres: Cementos refractarios.

D. Emilio Criado Herrero: Materiales refractarios de alta alúmina.

160 PAGINAS DE TEXTO MAS GRAFICOS.

PRECIO: 4.500 PESETAS

Materiales refractarios y side	rurgia.
Número de ejemplares	 Adjunto talón. Giro Postal.
Empresa	
Domicilio	
Ciudad	
Fecha	Firma y sello
D.P	

Vocabulario para la Industria de los Materiales Refractarios

CONTENIDO:

- I. Terminología general.
- II. Materias primas y minerales.
- III. Fabricacion.
- IV. Tipos de refractarios.
- V. Los hornos y la utilización de productos refractarios:
 - Metalurgia.
 - Industria del coque y gas.
 - Generadores de vapor. Calderas.
 - Industria vidriera.
 - Cales y cementos.
 - Cerámica.

150/D 926 1069

VI. Características y métodos de ensayo.

- Contiene 4 índices alfabéticos en castellano, francés, inglés y ruso; con un código numérico que permite la localización de cada uno de los términos en los otros tres idiomas.
- Incorpora más de 1.100 términos relativos a la industria de refractarios e industrias consumidoras.

190 PAGINAS CON MAS DE 50 FIGURAS.

PRECIO: 5.000 PESETAS

150/ K 050 1700	
Vocabulario para la industria refractarios.	de los materiales
Número de ejemplares	□ Adjunto talón. □ Giro Postal.
Empresa	
Domicilio	
Ciudad	
Fecha	Firma y sello
D.P	

La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO Ctra. Valencia, Km. 24,300 ARGANDA DEL REY (Madrid)