

# INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES Y DEL TAMAÑO DE PARTICULAS EN LA REACCION DE DESHIDROXILACION TERMICA DE LA CAOLINITA EN PROGRAMA LINEAL DE CALENTAMIENTO<sup>(1)</sup>

J. M. CRIADO  
A. ORTEGA  
C. REAL  
E. TORRES DE TORRES

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química de la Universidad de Sevilla. Departamento de Investigaciones Físicas y Químicas, Centro Coordinado del C.S.I.C (Sevilla).

## RESUMEN

Se ha puesto de manifiesto que la energía de activación de la deshidratación térmica de la caolinita determinada a partir de curvas termogravimétricas es independiente tanto del peso inicial de muestra como de la velocidad de calentamiento utilizada en el caso de que estos parámetros sean inferiores a 30 mg y 6°C/min, respectivamente. No obstante, los parámetros cinéticos obtenidos en atmósferas de helio son independientes de la velocidad de calentamiento hasta valores del orden de 10°C/min. Este comportamiento se ha explicado teniendo en cuenta la mayor conductividad térmica de dicho gas con respecto al vacío lo que conduce a una influencia menor de los fenómenos de transferencia de calor en el primer caso.

Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que la energía de activación de deshidroxilación térmica de la caolinita independiente del tamaño de partículas de la muestra en el intervalo  $1.12 \leq \phi \leq 35.84 \mu$ , contrariamente a lo establecido en la bibliografía.

## Influence of experimental conditions and particles size on the thermal deshydroxilation of kaolinite in a lineal heating program

It is pointed out that the activation energy of the thermal dehydroxilation of kaolinite calculated from TG curves is independent of both the starting sample weight and the heating rate provided that these parameters are lower than about 30 mg and  $6 \text{ k min}^{-1}$ . This behaviour has been explained by considering the higher thermal conductivity of helium with respect to vacuum what minimize the influence of the heat transport phenomena on the reaction under helium gas atmosphere.

On the other hand it is shown that the activation energy of the thermal dehydroxilation of kaolinite is largely independent of the particle size of the sample in the range  $1.12 \leq \phi \leq 35.84 \mu$  in spite of previous statements in the literature.

## Influence des conditions d'experimentation et de la taille des particules sur la reaction de déshydroxylation thermique de la kaolinite dans un programme lineaire de chauffage

Il s'avère que l'énergie d'activation de la déshydroxylation thermique de la kaolinite, déterminée grace à des courbes thermogravimétriques, est indépendante aussi bien du poids initial de l'échantillon que de la vitesse de chauffage utilisée, pour autant que ces paramètres soient respectivement inférieurs à 30 mg et à 6°C/min. Néanmoins, les paramètres cinétiques obtenus dans une atmosphère d'hélium sont indépendants de la vitesse de chauffage jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10°C/min. Ce comportement s'explique si on tient compte de la plus grande conductivité thermique de ce gaz par rapport au vide, ce qui entraîne une moindre influence des phénomènes de transfert de chaleur dans le premier cas.

Par ailleurs, il ressort de l'étude que l'énergie d'activation de la déshydroxylation thermique de la kaolinite est indépendante de la taille des particules de l'échantillon dans l'intervalle  $1.12 \leq \phi \leq 35.84 \mu$ , contrairement à ce qui est établi dans la bibliographie.

## Einfluß der Versuchsbedingungen und Teilchengröße auf die thermische Dehydroxylierungsreaktion von Kaolinit bei linearem Erhitzungsprogram

Es konnte festgestellt werden, daß die aufgrund der thermogravimetrischen Kurven ermittelte Aktivierungsenergie der thermischen Dehydrierung von Kaolinit sowohl von dem Gewicht der Probe als auch von der angewendeten Erhitzungsgeschwindigkeit unabhängig ist, vorausgesetzt, daß diese Parameter kleiner als 30 mg bzw. 6°C/min. sind. Dagegen sind die in heliumatmosphäre erhaltenen kinetischen Parameter bis zu Werten von ca. 10°C/min. von der Erhitzungsgeschwindigkeit unabhängig. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, daß Helium gegenüber Vakuum eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt, was einen geringeren Einfluß der Wärmeübertragungserscheinungen im ersteren Fall zur Folge hat.

Zum ändern konnte nachgewiesen werden, daß die Aktivierungsenergie der thermischen Dehydroxylierung von Kaolinit im Bereich von  $1.12 \leq \phi \leq 35.84 \mu$  von der Teilchengröße der Probe unabhängig ist, ein Befund, der den Angaben im einschlägigen Schrifttum widerspricht.

(1) Original recibido el 15 de julio de 1985.

## 1. INTRODUCCION

El proceso de deshidroxilación de los minerales del grupo de la caolinita ha sido objeto de numerosas publicaciones (1) (2) dirigidas a establecer el mecanismo de la reacción citada. En general, se ha concluido que sólo es posible ajustar los datos experimentales a las diferentes ecuaciones cinéticas desarrolladas en la bibliografía para reaccionar en estado sólido en el intervalo de valores de fracción descompuesta  $\alpha$  comprendido entre 0 y 0,6.

Es necesario señalar, sin embargo, que en las publicaciones antes mencionadas no se han empleado muestras de caolinita de un tamaño uniforme de partículas por lo que no puede establecerse a partir de ellos si existe o no alguna dependencia entre el tamaño de partículas y los parámetros cinéticos de la deshidratación térmica del citado mineral. En publicaciones muy recientes Stoch y Waclawska (3) y Eddleston y Cabrera (4) ha observado que la energía de activación de la caolinita, calculada a partir de datos obtenidos en programa lineal del calentamiento, disminuye a medida que lo hace el grado de cristalinidad o el tamaño de partículas. A partir de estos resultados los investigadores citados (3)(4) han concluido que los parámetros cinéticos calculados mediante termogravimetría no-isoterma permiten establecer la textura de la caolinita lo que sería de gran interés para la caracterización de materiales procedentes de diferentes yacimientos.

No obstante, es preciso indicar que los parámetros cinéticos de la deshidratación de la caolinita incluidos en las referencias (3)(4) se han determinado a partir del diagramas termogravimétricos obtenidos en atmósfera de aire y utilizando una velocidad de calentamiento y un peso inicial de muestra arbitrariamente elegidos. En diversas publicaciones anteriores (5)(6) se ha puesto de manifiesto que sólo es posible obtener parámetros cinéticos representativos de reacciones de descomposición térmica de sólidos si se efectúa un control muy preciso de las condiciones experimentales al objeto de evitar la influencia tanto de fenómenos de transporte de los gases generados en la reacción como de transporte de energía desde la fuente calorífica a la muestra con la creación consiguiente de gradientes térmicos a lo largo de esta última. En el caso de que no se haya eliminado la influencia de ambos fenómenos en el curso de la reacción los parámetros cinéticos obtenidos pueden depender considerablemente de factores experimentales tales como presión y naturaleza del gas que rodea la muestra, peso inicial de ésta, velocidad de calentamiento, etc.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se ha creído de interés reexaminar la influencia ejercida por el tamaño de partículas en la cinética de deshidroxilación de la caolinita empleando diversas condiciones experimentales. Con ello se pretende determinar si las energías de activación determinadas por Eddleston y Cabrera (4) y Stoch y Waclawska (3) son realmente representativas del tamaño de partículas de la caolinita o bien son consecuencia del efecto secundario ejercido por las condiciones experimentales empleadas.

## 2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Se ha utilizado una muestra de caolinita de Vivero (Lugo) (7). Se seleccionaron fracciones de diferente

tamaño de partículas por sedimentación en agua a la que se añadió unas gotas de disolución amoniaca al 35% como dispersante. Estas fracciones son:  $\phi < 0,5$ ;  $0,5 \leq \phi \leq 1,12$ ;  $1,12 \leq \phi \leq 2,24$ ;  $2,24 \leq \phi \leq 4,48$ ;  $4,48 \leq \phi \leq 8,96$ ;  $8,96 \leq \phi \leq 17,92$ ;  $17,92 \leq \phi \leq 35,84 \mu$ .

La pérdida de peso por calcinación a  $1.000^\circ \text{C}$  para las fracciones de menor tamaño es de 14,05% muy próxima al valor de 13,96% que es de esperar para muestras de caolinita pura. Para las fracciones de mayor tamaño de partículas ( $\phi > 8,96$ ) la pérdida es ligeramente menor debido a la presencia de cuarzo que ha quedado detectado mediante análisis por difracción de rayos-X.

Las curvas termogravimétricas correspondientes a la fracción descompuesta en función de la temperatura se han obtenido empleando una electrobalanza CAHN modelo RG, cuya sensibilidad límite es de  $2 \times 10^{-7}$  g. La balanza se encuentra conectada a un sistema convencional de vacío que permite alcanzar hasta  $10^{-7}$  Torr y a otro de almacenamiento de gases que permite trabajar en atmósferas controladas. La presión máxima de trabajo es de 150 Torr dado que a presiones superiores la componente horizontal de las corrientes de convección da lugar a un alto ruido de fondo que dificulta la interpretación de los resultados obtenidos. El sistema de calentamiento de la muestra está constituido por un horno vertical cerrado controlado por un programador de temperatura STANTON-REDCROFT modelo LVP/CA 40/R que permite estabilizar temperaturas de hasta  $1.000^\circ \text{C}$  con una precisión de  $\pm 1^\circ \text{C}$  y seleccionar cualquier velocidad de calentamiento en el intervalo  $0-40^\circ \text{C}/\text{min}$ .

Para medir la temperatura se utilizó un termopar de cromel-alumel situado en la proximidad de la muestra.

El cálculo de los parámetros cinéticos: energía de activación, E, y factor pre-exponencial de Arrhenius, A, se ha llevado a cabo mediante el análisis cinético de los diagramas termogravimétricos obtenidos en programa lineal de calentamiento utilizando el método integral de Coats y Redfern (8) cuya expresión es:

$$\ln g(\alpha) - 2 \ln T = \ln \frac{AR}{E\beta} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

siendo  $\beta$  la velocidad de calentamiento y R la constante universal de los gases. De la representación gráfica del primer miembro de la ec. (1) en función del inverso de la temperatura se obtiene una línea recta, de cuya pendiente se calcula el valor de la energía de activación y de la ordenada en el origen el factor preexponencial de Arrhenius.

Las expresiones algebraicas de la función  $g(\alpha)$  representativa de los distintos mecanismos de reacción propuestos en la bibliografía para describir la cinética de las reacciones en estado sólido se incluyen en la tabla I.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En las figs. 1 y 2 se representan los diagramas termogravimétricos registrados para las siete fracciones de caolinita descritas anteriormente utilizando pesos iniciales próximos a 15 mg y velocidades de calentamiento de 6 y  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ , respectivamente. En general puede observarse un desplazamiento de las curvas a zonas de temperaturas más elevadas a medida que crece el tamaño de partículas.

Puesto que en diversas publicaciones (9) (10) se ha señalado que los datos termogravimétricos de la deshidroxilación térmica de la caolinita no se adaptan a ningún modelo cinético para valores de  $\alpha$  superiores a 0,6 se ha considerado de interés efectuar el análisis cinético de los datos incluidos en las figs. 1 y 2 seleccionando todo el rango de  $\alpha$  como el intervalo  $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$ . A título de ejemplo se incluyen en las tablas II y III los parámetros cinéticos de la deshidroxilación térmica de la muestra de caolinita fraccionada en el intervalo:  $2,24 \leq \phi \leq 4,48 \mu$  calculados a partir de la correspondiente curva de ATG incluida en la fig. 1, mediante los diferentes modelos cinéticos de a tabla I.

Puede observarse en las tablas II y III que sólo si se utilizan valores de  $\alpha$  inferiores a 0.6 se obtiene un buen coeficiente de regresión lineal; para valores superiores de este parámetro tiene lugar una desviación de la linealidad según pone claramente de manifiesto la representación gráfica de la fig. 3, calculada suponiendo un modelo cinético de difusión  $D_2$ . Una desviación análoga de la linealidad para valores de  $\alpha$  superiores a 0.6 se observaría cualquiera que fuese el modelo cinético seleccionado para efectuar los cálculos.

Por otra parte, los resultados de la tabla III ponen de manifiesto la imposibilidad de discriminar el modelo cinético seguido por la reacción a partir del análisis de

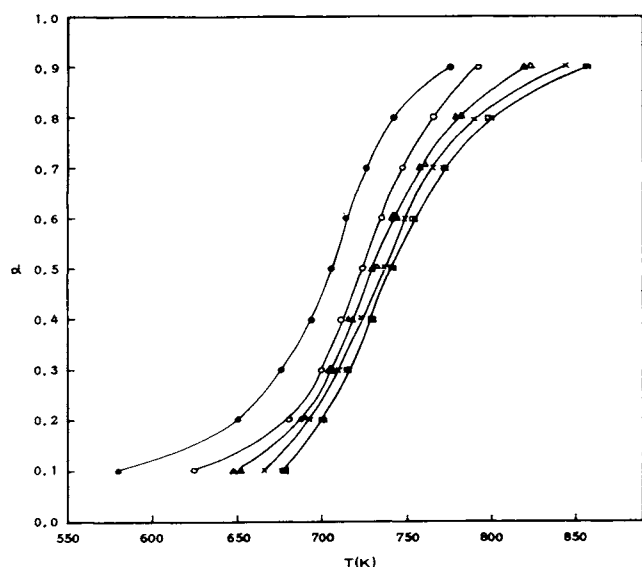


Fig. 1.—Curvas TG de la deshidroxilación de la caolinita obtenidas en vacío a una velocidad de calentamiento de 6°C/min, peso de muestra = 15 mg, para los diferentes tamaños de partículas. • < 0,5; ○ 0,5 ≤ φ ≤ 1,12; ▲ 1,12 ≤ φ ≤ 2,24; × 2,24 ≤ φ ≤ 4,48; ■ 4,48 ≤ φ ≤ 8,96; □ 8,96 ≤ φ ≤ 17,92; △ 17,92 ≤ φ ≤ 35,84 μm.

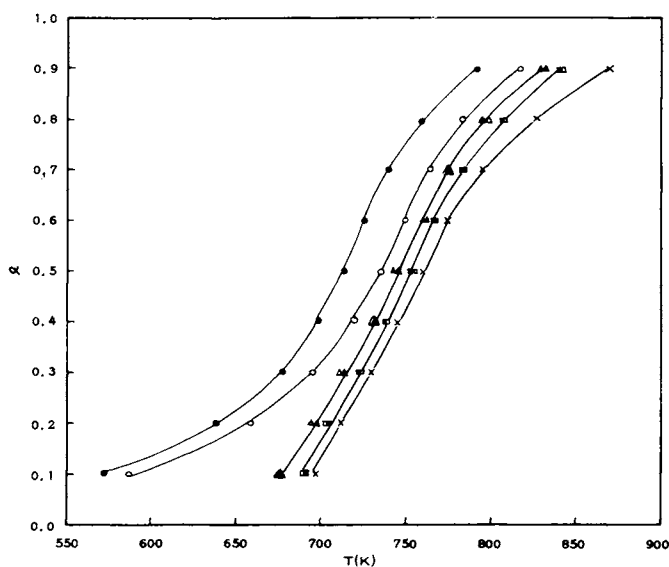


Fig. 2.—Curvas TG de la deshidroxilación de la caolinita obtenidas en vacío a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, peso de muestra = 15 mg, para los diferentes tamaños de partículas: • < 0,5; ○ 0,5 ≤ φ ≤ 1,12; ▲ 1,12 ≤ φ ≤ 2,24; ■ 2,24 ≤ φ ≤ 4,48; △ 4,48 ≤ φ ≤ 8,96; □ 8,96 ≤ φ ≤ 17,92; × 17,92 ≤ φ ≤ 35,84.

TABLA I  
EXPRESIONES ALGEBRAICAS DE LAS FUNCIONES G (α)  
PARA DIFERENTES MECANISMOS DE REACCION

Mecanismo de reacción	Función G (α)
Orden cero	α
R <sub>2</sub>	1 - (1 - α) 1/2
R <sub>3</sub>	1 - (1 - α) 1/3
F <sub>1</sub>	- Ln (1 - α)
A <sub>2</sub>	(- Ln(1 - α)) 1/2
A <sub>3</sub>	(- Ln(1 - α)) 1/3
D <sub>1</sub>	α <sup>2</sup>
D <sub>2</sub>	(1 - α)Ln(1 - α) + α
D <sub>3</sub>	(1 - (1 - α) <sup>1/3</sup> ) <sup>2</sup>
D <sub>4</sub>	1 - 2 α/3 - (1 - α) <sup>2/3</sup>

TABLA II  
VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS  
DE LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA  
PARA LOS DISTINTOS MECANISMOS EN EL INTERVALO  
0,1 ≤ α ≤ 0,9; 2,24 ≤ φ ≤ 4,48 μ, β = 6°C/min,  
PESO DE MUESTRA = 15 mg, VACIO 10<sup>-4</sup> TORR

Mecanismo	E (kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	r
orden cero	11,2	6,2 × 10 <sup>1</sup>	0,8991
R <sub>2</sub>	13,9	5,9 × 10 <sup>2</sup>	0,9363
R <sub>3</sub>	14,9	1,4 × 10 <sup>3</sup>	0,9469
F <sub>1</sub>	17,2	8,8 × 10 <sup>3</sup>	0,9646
A <sub>2</sub>	7,1	4,7 × 10 <sup>0</sup>	0,9473
A <sub>3</sub>	3,8	0,27	0,9167
D <sub>1</sub>	25,3	9,3 × 10 <sup>5</sup>	0,9202
D <sub>2</sub>	28,5	6,0 × 10 <sup>6</sup>	0,9376
D <sub>3</sub>	32,8	3,0 × 10 <sup>7</sup>	0,9564
D <sub>4</sub>	30,0	4,0 × 10 <sup>6</sup>	0,9446

TABLA III  
VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS  
DE LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA  
PARA LOS DISTINTOS MECANISMOS EN EL INTERVALO  
0,1 ≤ α ≤ 0,6; 2,24 ≤ φ ≤ 4,48 μ, β = 6°C/min, PESP  
DE MUESTRA = 15 mg, VACIO 10<sup>-4</sup> TORR

Mecanismo	E (kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	r
orden cero	18,9	3,0 × 10 <sup>4</sup>	0,9956
R <sub>2</sub>	21,0	2,0 × 10 <sup>5</sup>	0,9981
R <sub>3</sub>	21,7	3,1 × 10 <sup>5</sup>	0,9986
F <sub>1</sub>	23,2	8,2 × 10 <sup>5</sup>	0,9992
A <sub>2</sub>	10,2	6,0 × 10 <sup>1</sup>	0,9991
A <sub>3</sub>	6,0	2	0,9988
D <sub>1</sub>	40,5	8,0 × 10 <sup>10</sup>	0,9963
D <sub>2</sub>	43,0	6,0 × 10 <sup>10</sup>	0,9977
D <sub>3</sub>	46,2	7,3 × 10 <sup>11</sup>	0,9989
D <sub>4</sub>	44,2	1,5 × 10 <sup>11</sup>	0,9982

una sola curva termogravimétrica. Ello está de acuerdo con algunas consideraciones de tipo teórico realizado en un trabajo nuestro anterior (11). Resultados análogos a este respecto se obtienen al efectuar el análisis de todas las curvas termogravimétricas incluidas en las figs. 1 y 2 en las que igualmente se observa un buen ajuste a los diferentes modelos cinéticos para valores de  $\alpha$  inferiores a 0.6. No obstante, teniendo en cuenta información adicional aportada en publicaciones anteriores (11) (12) que llevan a concluir que la reacción obedece la ley cinética de difusión bidimensional, se ha considerado este mecanismo como el más probable y es el que se ha empleado para determinar mediante la ec. (1) los parámetros cinéticos, calculados a partir de todas las curvas termogravimétricas de las figs. 1 y 2, que se incluyen en las tablas IV y V.

La representación gráfica de las energías de activación incluidas en las tablas IV y V en función del tamaño medio de partículas de la caolinita se muestra en la fig. 4.

Es importante señalar que si bien las energías de activación calculadas a partir de otro modelo cinético que el utilizado para calcular los datos de las tablas IV y V, hubiesen sido diferentes a los incluidos en las mismas, la secuencia seguida por dicho parámetro en función del tamaño de partículas, en cambio, no se hubiese alterado. A título de ejemplo, se incluyen en las tablas VI y VII los parámetros cinéticos calculados suponiendo que los datos termogravimétricos de las figs. 1 y 2 obedecen una ley cinética de primer orden. La representación gráfica de

los valores de la energía de activación, así obtenidas, en función del tamaño de partículas se muestra en la fig. 5, en la que puede observarse una secuencia análoga a la obtenida por el modelo cinético  $D_2$ .

Los resultados incluidos en la fig. 4 ponen de manifiesto que la energía de activación de la deshidroxilación térmica de la caolinita no aumenta al hacerlo el tamaño de partículas, contrariamente a la conclusión alcanzada en las referencias (3) (4). Por otra parte, puede observarse que la secuencia seguida por la energía de activación de la descomposición de la caolinita en función de su tamaño de partículas es fuertemente dependiente de la velocidad

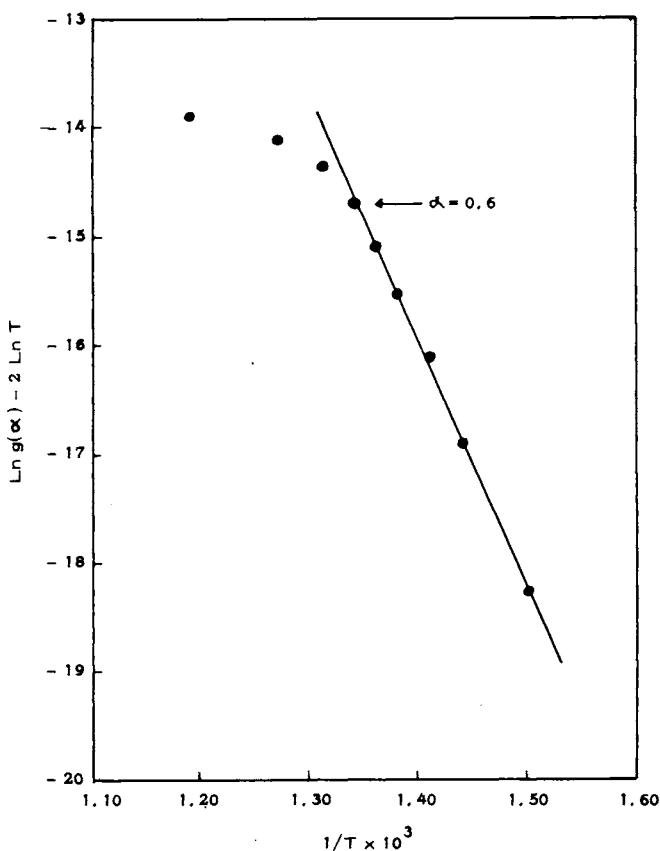


Fig. 3.— Representación del método integral de Coats-Redfern aplicado a la curva TG de la fig. 1, fracción  $2,24 \leq \phi \leq 4,48 \mu\text{m}$ , suponiendo una cinética de difusión  $D^2$ .

TABLA IV  
VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS PARA LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS EN EL INTERVALO  $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$ ,  $\beta = 6^\circ\text{C}/\text{min}$ , PESO DE MUESTRA = 15 mg, VACIO  $10^{-4}$  TORR, MECANISMO  $D_2$

Tamaño de partículas ( $\mu$ )	E (kcal/mol)	A ( $\text{min}^{-1}$ )	r
$< 0,5$	29	$2,1 \times 10^5$	0,9956
$0,5 \leq \phi \leq 1,12$	39	$8,9 \times 10^7$	0,9976
$1,12 \leq \phi \leq 2,24$	42	$2,6 \times 10^9$	0,9940
$2,24 \leq \phi \leq 4,48$	43	$3,4 \times 10^{10}$	0,9977
$4,48 \leq \phi \leq 8,96$	48	$7,9 \times 10^{12}$	0,9942
$8,96 \leq \phi \leq 17,92$	43	$1,0 \times 10^{11}$	0,9974
$17,92 \leq \phi \leq 35,84$	42	$9,0 \times 10^7$	0,9919

TABLA V  
VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS PARA LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS EN EL INTERVALO  $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$ ,  $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , PESO DE MUESTRA = 15 mg, VACIO  $10^{-4}$  TORR, MECANISMO  $D^2$

Tamaño de partículas ( $\mu$ )	E (kcal/mol)	A ( $\text{min}^{-1}$ )	r
$< 0,5$	26	$4,0 \times 10^6$	0,9880
$0,5 \leq \phi \leq 1,12$	28	$5,5 \times 10^5$	0,9975
$1,12 \leq \phi \leq 2,24$	49	$4,0 \times 10^{13}$	0,9940
$2,24 \leq \phi \leq 4,48$	45	$1,0 \times 10^{12}$	0,9950
$4,48 \leq \phi \leq 8,96$	26	$1,4 \times 10^6$	0,9830
$8,96 \leq \phi \leq 17,92$	23	$2,0 \times 10^5$	0,9930
$17,92 \leq \phi \leq 35,84$	45	$5,5 \times 10^8$	0,9930

TABLA VI  
VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS PARA LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS EN EL INTERVALO  $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$ ,  $\nu = 6^\circ\text{C}/\text{min}$ , PESO DE MUESTRA = 15 mg, VACIO  $10^{-4}$  TORR, MECANISMO  $F^1$

Tamaño de partículas ( $\mu$ )	E (kcal/mol)	A ( $\text{min}^{-1}$ )	r
$< 0,5$	10	$4,5 \times 10^2$	0,9462
$0,5 \leq \phi \leq 1,12$	15	$1,6 \times 10^4$	0,9653
$1,12 \leq \phi \leq 2,24$	19	$4,8 \times 10^4$	0,9890
$2,24 \leq \phi \leq 4,48$	23	$8,0 \times 10^5$	0,9992
$4,48 \leq \phi \leq 8,96$	26	$5,7 \times 10^6$	0,9970
$8,96 \leq \phi \leq 17,92$	23	$5,0 \times 10^5$	0,9980
$17,92 \leq \phi \leq 35,84$	17	$6,0 \times 10^3$	0,9867

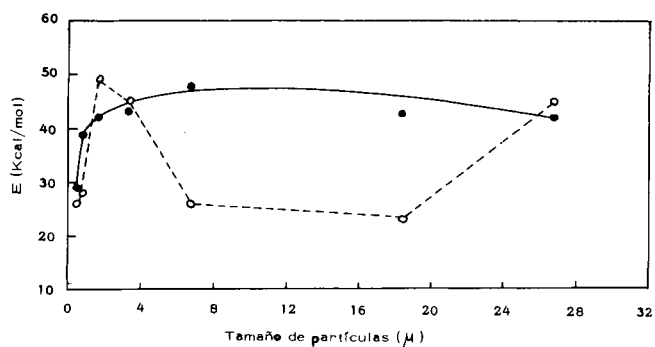


Fig. 4.—Variación de la energía de activación de la deshidroxilación de la caolinita en vacío en función del tamaño de partículas, suponiendo un mecanismo  $D_2$ . ● 6° C/min; ○ 10° C/min.

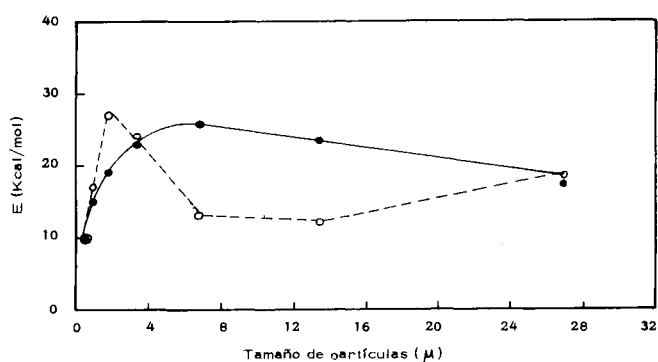


Fig. 5.—Variación de la energía de activación de la deshidroxilación de la caolinita en vacío en función del tamaño de partículas, suponiendo una cinética de primer orden,  $F_1$ . ● 6° C/min; ○ 10° C/min.

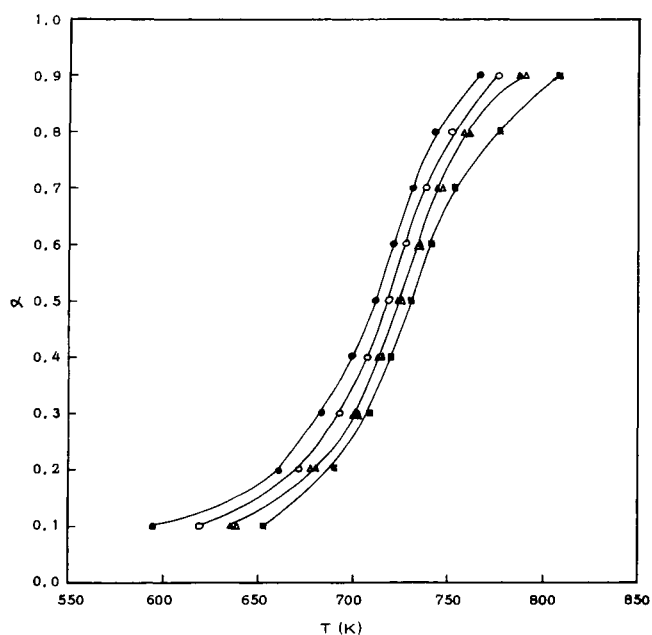


Fig. 6.—Curvas TG de la deshidroxilación de la caolinita obtenidas en atmósferas de helio (150 Torr) a una velocidad de calentamiento de 6° C/min, peso de muestra = 15 mg, para los diferentes tamaños de partículas: □ 0,5 ≤ φ ≤ 1,12; ○ 1,12 ≤ φ ≤ 2,24; ▲ 2,24 ≤ φ ≤ 4,48; △ 4,48 ≤ φ ≤ 8,96; ■ 8,96 ≤ φ ≤ 17,92 μm.

de calentamiento empleada. Esta dependencia podría ser interpretada bien en función de cambios en la reacción por fenómenos de transporte de vapor de agua generado en la misma lejos del entorno de la muestra o bien por fenómenos de transporte de calor debido a la poca conductividad térmica del vacío que podría crear gradientes térmicos a lo largo de la muestra. Con objeto de obtener información adicional se ha considerado de interés estudiar la deshidroxilación térmica de la serie de muestras de caolinita anteriormente descritas en atmósfera de helio, dado que este gas posee una elevada conductividad térmica. Los diagramas de ATG obtenidos a las mismas velocidades de calentamiento utilizadas anteriormente, 6 y 10° C/min, respectivamente y bajo una presión de helio de 150 Torr, máxima permitida por el método experimental empleado en el presente trabajo, se incluyen en las figs. 6 y 7.

Los valores de la energía de activación y el factor pre-exponencial de Arrhenius calculados a partir de los diagramas termogravimétricos de las figs. 6 y 7 suponiendo el modelo cinético  $D_2$ , se incluyen en las tablas VIII y IX. La representación gráfica del primero de estos parámetros en función del tamaño medio de partículas de la caolinita se muestra en la fig. 8.

En ella puede observarse que en este caso la energía de activación obtenida es independiente de la velocidad de calentamiento empleada y coincide prácticamente con los valores obtenidos en vacío utilizando la velocidad de calentamiento más pequeña de 6° C/min.

TABLA VII

VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS PARA LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS EN EL INTERVALO 0,1 β α ≤ 0,6, ν = 10° C/min, PESO DE MUESTRA = 15 mg, VACIO 10<sup>4</sup> TORR, MECANISMO F<sup>1</sup>

Tamaño de partículas (μ)	E (kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	r
< 0,5	10	8,0 × 10 <sup>1</sup>	0,9452
0,5 ≤ φ ≤ 1,12	17	3,8 × 10 <sup>1</sup>	0,9670
1,12 ≤ φ ≤ 2,24	27	2,0 × 10 <sup>2</sup>	0,9910
2,24 ≤ φ ≤ 4,48	24	2,0 × 10 <sup>6</sup>	0,9980
4,48 ≤ φ ≤ 8,96	13	7,0 × 10 <sup>2</sup>	0,9722
8,96 ≤ φ ≤ 17,92	12	2,3 × 10 <sup>2</sup>	0,9818
17,92 ≤ φ ≤ 35,84	18	2,4 × 10 <sup>4</sup>	0,9892

TABLA VIII

VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS PARA LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS EN EL INTERVALO 0,1 β α ≤ 0,6, ν = 6° C/min, PESO DE MUESTRA = 15 mg, 150 TORR DE HELIO, MECANISMO D<sup>2</sup>

Tamaño de partículas (μ)	E (kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	r
0,5 ≤ φ ≤ 1,12	36	2,0 × 10 <sup>9</sup>	0,9977
1,12 ≤ φ ≤ 2,24	43	8,1 × 10 <sup>11</sup>	0,9980
2,24 ≤ φ ≤ 4,48	42	5,3 × 10 <sup>11</sup>	0,9970
4,48 ≤ φ ≤ 8,96	43	7,6 × 10 <sup>11</sup>	0,9973
8,96 ≤ φ ≤ 17,92	46	3,0 × 10 <sup>12</sup>	0,9968

Los resultados anteriores parecen indicar que las diferentes secuencias obtenidas a  $\beta = 6$  y  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectivamente, para la energía de activación de la deshidroxilación térmica de la caolinita en vacío en función del tamaño de partículas se debe a que a velocidades de calentamiento elevadas la reacción es al menos controlada parcialmente por el transporte de calor desde el horno a la muestra. Se ha considerado de interés obtener información adicional que permita asegurar la independencia de los valores de la energía de activación obtenidas a una velocidad de calentamiento de  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  de las condiciones experimentales empleadas. A este objeto se ha registrado a dicha velocidad de calentamiento y en alto vacío una nueva serie de diagramas de ATG de las muestras de caolinita descritas en la parte experimental empleando un peso de muestra de 30 mg en lugar de los

TABLA IX  
VALORES DE LOS PARAMETROS CINETICOS PARA LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS EN EL INTERVALO  $0,1 \beta \alpha \leq 0,6$ ,  $\nu = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , PESO DE MUESTRA = 15 mg, 150 TORR DE HELIO, MECANISMO  $D^2$

Tamaño de partículas ( $\mu$ )	E (kcal/mol)	A ( $\text{min}^{-1}$ )	r
$0,5 \leq \phi \leq 1,12$	39	$3,4 \times 10^{10}$	0,9945
$1,12 \leq \phi \leq 2,24$	41	$2,2 \times 10^{11}$	0,9920
$2,24 \leq \phi \leq 4,48$	39	$2,0 \times 10^{10}$	0,9966
$4,48 \leq \phi \leq 8,96$	43	$2,5 \times 10^{11}$	0,9984
$8,96 \leq \phi \leq 17,92$	46	$2,0 \times 10^{12}$	0,9988

15 mg utilizados en todas las experiencias anteriores. Los diagramas obtenidos se incluyen en la fig. 9, a partir de la cual se han obtenido los parámetros cinéticos que se incluyen en la tabla X. La comparación de estos resultados con los incluidos en la tabla IV pone de manifiesto que los parámetros cinéticos obtenidos a  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  son también independientes del peso inicial de caolinita utilizada.

De las consideraciones anteriores puede concluirse que la energía de activación de la caolinita aumenta al hacerlo el tamaño de partículas para valores de esta magnitud inferiores a  $3 \mu$ . A valores superiores la energía de activación permanece prácticamente constante, siendo independiente, por tanto, de la morfología de la caolinita. En consecuencia puede concluirse, a nuestro juicio, que los parámetros cinéticos calculados por Eddleston y Cabrera (4), Stoch y Waclawska (3) no son representativos ni del tamaño de partículas ni del grado de cristalinidad de la caolinita. Dichos parámetros pueden ser más bien consecuencia de las particulares condiciones expe-

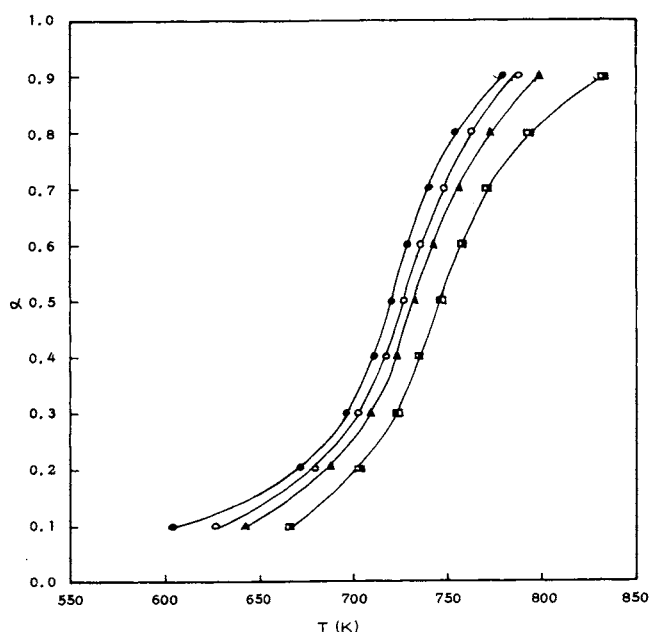


Fig. 7.—Curvas TG de la deshidroxilación de la caolinita obtenidas en atmósfera de helio (150 Torr) a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , peso de muestra = 15 mg, para los diferentes tamaños de partículas:  $\bullet$   $0,5 \leq \phi \leq 1,12$ ;  $\circ$   $1,12 \leq \phi \leq 2,24$ ;  $\blacktriangle$   $2,24 \leq \phi \leq 4,48$ ;  $\triangle$   $4,48 \leq \phi \leq 8,96$ ;  $\blacksquare$   $8,96 \leq \phi \leq 17,92 \mu\text{m}$ .

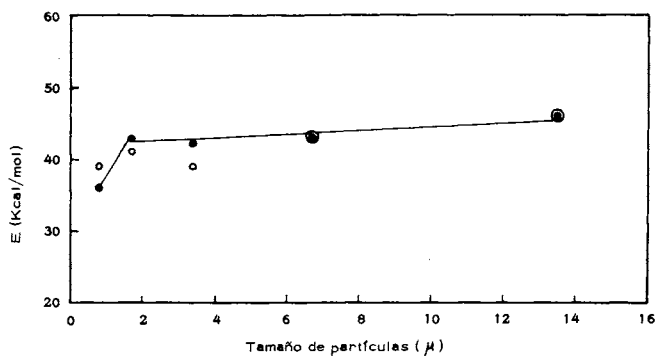


Fig. 8.—Variación de la energía de activación de la deshidroxilación de la caolinita en atmósfera de helio (150 Torr) en función del tamaño de partículas, suponiendo una cinética de difusión  $D^2$   $\bullet$   $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\circ$   $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

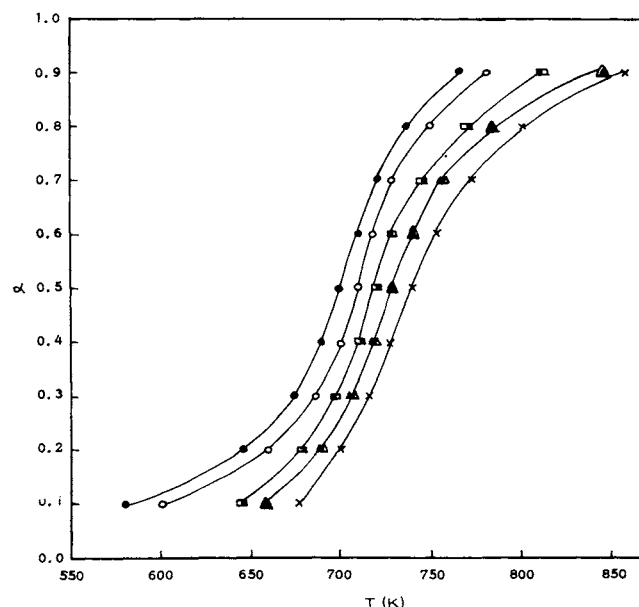


Fig. 9.—Curvas TG de la deshidroxilación de la caolinita obtenidas en vacío o una velocidad de calentamiento de  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ , peso de muestra = 30 mg, para los diferentes tamaños de partículas:  $\bullet$   $< 0,5$ ;  $\circ$   $0,5 \leq \phi \leq 1,12$ ;  $\blacktriangle$   $1,12 \leq \phi \leq 2,24$ ;  $\blacksquare$   $2,24 \leq \phi \leq 4,48$ ;  $\times$   $4,48 \leq \phi \leq 8,96$ ;  $\triangle$   $8,96 \leq \phi \leq 17,92$ ;  $\square$   $17,92 \leq \phi \leq 35,84$ .

rimentales implícitas en los equipos utilizados por estos autores, los cuales se han asociado probablemente de una manera fortuita para generar una conclusión aparente entre la energía de activación de la deshidratación de la caolinita y el tamaño de partículas de la misma hasta rangos superiores a los 40  $\mu\text{m}$ .

TABLA X  
VALORES DE LOS PARAMETROS CINÉTICOS  
PARA LA DESHIDROXILACION DE LA CAOLINITA  
EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS  
EN EL INTERVALO  $0,1 \beta \alpha \leq 0,6$ ,  $\nu = 6^\circ \text{C}/\text{min}$ ,  
PESO DE MUESTRA = 30 mg, VACIO  $10^{-4}$  TORR,  
MECANISMO  $D^2$

Tamaño de partículas ( $\mu$ )	E (kcal/mol)	A ( $\text{min}^{-1}$ )	r
$< 0,5$	28	$3,5 \times 10^9$	0,9963
$0,5 \leq \phi \leq 1,12$	40	$3,1 \times 10^{11}$	0,9979
$1,12 \leq \phi \leq 2,24$	37	$2,3 \times 10^9$	0,9980
$2,24 \leq \phi \leq 4,48$	41	$5,0 \times 10^{10}$	0,9985
$4,48 \leq \phi \leq 8,96$	45	$3,8 \times 10^{11}$	0,9908
$8,96 \leq \phi \leq 17,92$	45	$1,8 \times 10^{12}$	0,9982
$17,92 \leq \phi \leq 35,84$	41	$6,3 \times 10^9$	0,9941

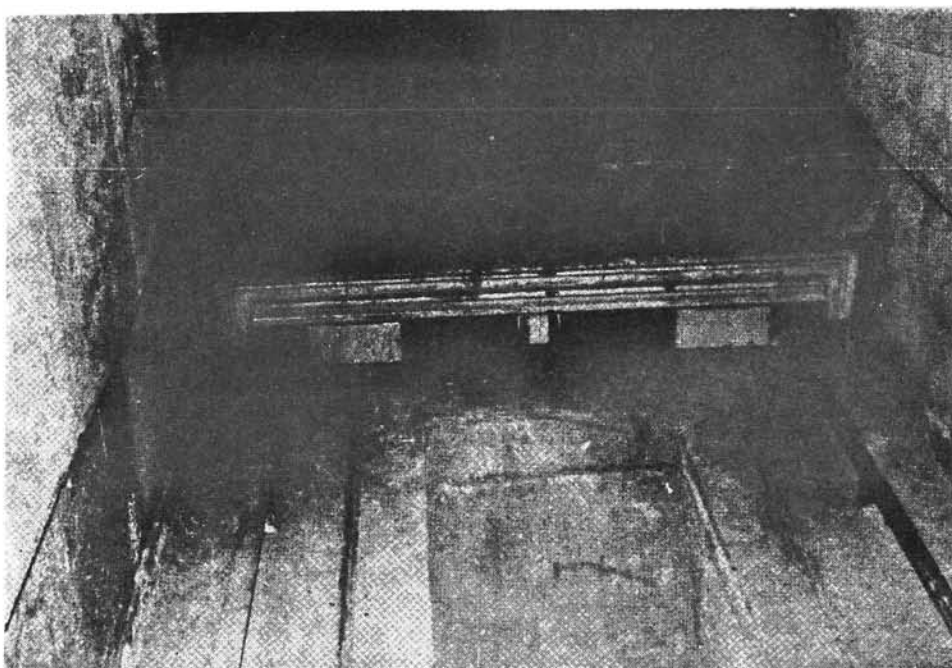
## BIBLIOGRAFIA

- ACHAR, B.N.N.; BRINDLEY, G.W.; SHARP, J.H. Kinetic and mechanism of dehydroxylation processes. III. Applications and limitations of dynamic methods. *Proc. International clay conference*, Jerusalem, Israel, Vol. 1 (1966)67-73.
- BUDNIKOV, P.P.; MCHEOLOV-PEKOSYAN, O.P. The thermodynamics of the changes undergone by kaolinite when heated. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 59 (1960) 479-482.
- STOCH, L.; WACLASKA, I. Dehydroxylation of kaolinite group minerals. I. Kinetic of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. *J. Thermal Anal.* 20 (1981) 291-304.
- EDDLESTON, M.; CABRERA, J.G. Quantitative evaluation of the crystallinity of kaolinite using kinetic parameters derived from non-isothermal thermogravimetry. *Second European Symposium on Thermal analysis* (1979) 464-467.
- HANCOCK, J.D.; SHAPP, J.H. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, Brucite and  $\text{BaCO}_3$ . *J.Am.Ceram. Soc.* 55 (1972) 74-77.
- HOLT, J.B.; CULTER, I.B.; WADSKORTH, M.E. Rate of thermal dehydration of kaolinite in vacuum. *J.Am.Ceram.Soc.* 45 (1962) 133-136.
- KROMER, H. Mineral composition and properties of two North Spanish kaolins from the region of Vivero (Galicia). *Interceram. N.R.* 254 (1972) 259-264.
- COATS, A.W.; REDFERN, J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 201 (1964) 68-69.
- BRINDLEY, G.W.; SHARP, J.H.; PATTERSON, J.H.; NARAHARI, H.N. Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite. *Am. Mineralogist* 52 (1967) 201-211.
- CRiado, J.M.; MORALES, J.; ORTEGA, A.; RIVES-ARNAU, V. Estudio del mecanismo de descomposición térmica de la caolinita. *XVIII Reunión Bienal Burgos Libro H 13,42* (1980).
- CRiado, J.M.; GONZALEZ, M.; ORTEGA, A.; REAL, C. Some considerations regarding the determination of the activation energy of solid-state reaction from a series of isothermal data. *J. Thermal Anal.* 29 (1984) 243-250.
- CRiado, J.M.; GONZALEZ, M.; ORTEGA, A.; REAL, C.; TORRES DE TORRES, E. Re-examination of the kinetic of the thermal dehydroxylation of kaolinite. *Clay Minerals* 19 (1984) 653-661.

CEMENTO ALUMINOSO FUNDIDO

# ELECTROLAND

para usos refractarios



Vagoneta realizada en hormigón refractario de cemento aluminoso, en el interior de un horno túnel, construido asimismo en hormigón refractario.

*Solicite información a:*

**CEMENTOS MOLINS, S. A.**

C.N. - 340 - Km. 329,300 - Teléfono 656 09 11

TELEX. CMOL - E 50166

SAN VICENC DELS HORTS

(BARCELONA)