

2 Ej. No. 13.



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

MANUFACTURA DE PIEZAS CERAMICAS POR EL METODO
DE VACIADO A PARTIR DE ARCILLAS DESFLOCULADAS

T E S I S

PEDRO LEZAMA MARIN

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

México, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

"CONTENIDO"

INTRODUCCION.

	Paginas
Capitulo I. Origen y ocurrencia de las arcillas.	9 - 17
Capitulo II Principios estructurales	21
a) Arcillas de doble carga.	21 - 24
b) Origen de la carga eléctrica de las partículas.	28 - 30
c) Estructura de la doble capa eléctrica.	32 - 35
d) Intercambio ionico, ionico opuesto.	36 - 38
e) Fenómenos de adsorción.	39 - 40
Capitulo III Clasificación de sistemas coloidales.	48
a) Hidrofóbicos.	48 - 49
b) Hidrofílicos.	48 - 49
Capitulo IV. Vaciado de arcillas.	57 - 59
a) Propiedades de flujo de las arcillas.	59 - 60
b) Mecanismo de la desfloculación.	61 - 63
c) Vaciado de pastas.	63 - 65
Capitulo V. Manufactura a escala industrial.	72 - 75
Capitulo VI. Desarrollo experimental.	78 - 81
Capitulo VII Resultados y discusión.	84
Capitulo VIII Conclusión.	118
Capitulo IX Bibliografía.	119

"LISTA DE FIGURAS"

<u>FIGURA</u>	<u>TITULO</u>	<u>PAGINA</u>
Figura 1	Estructura del conjunto tetraédrico.	24
Figura 2	Modelos de los conjuntos tetraédricos v octaédricos.	25
Figura 3	Conjunto octaédrico.	26
Figura 4	Arreglo atómico en la celda unitaria de mineral de dos capas.	27
Figura 5	Formación de doble capa eléctrica.	31
Figura 6	Capacidad de intercambio iónico.	38
Figura 7	Superficies fracturadas.	40
Figura 8	Cristal fracturado de caolinita.	42
Figura 9	Micela de caolinita fragmentada.	44
Figura 10	Atomos de oxígeno insaturado en el tetraédro Si-O	45
Figura 11	Viscosidad aparente en suspensiones.	55
Figura 12	Floculación de placas coloidales.	55
Figura 13	Viscosidad contra esfuerzo cortante	55
Figura 14	Viscosidad contra pH en partículas de caolinita.	66
Figura 15	Tipos de flujo.	66
Figura 16	Líquido newtoniano.	67
Figura 17	Flujo Bingham	67
Figura 18	Flujo tixotrópico.	68
Figura 19	Flujo dilatante.	68
Figura 20	Suspensión de coloides.	69
Figura 21	Estado floculado.	69
Figura 22	Curvas de viscosidad electrolito.	70

<u>Figura</u>	<u>T i t u l o</u>	<u>Pagina</u>
Figura 23	Rango de adsorción.	70
Figura 24	Diagrama de flujo del proceso.	76
Figura 25	Curva de quemado del producto.	82

"LISTA DE TABLAS"

<u>Tabla</u>	<u>Titulo</u>	<u>Pagina</u>
Tabla 1	Análisis de Arcillas	18
Tabla 2	Relación Agua-Arcilla	19
Tabla 3	Comportamiento de pastas vs contenido de líquido de arcillas	54
Tabla 4	Propiedades obtenidas con el defloculante Na_2CO_3	87
Tabla 5	Propiedades obtenidas con el defloculante $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	97
Tabla 6	Propiedades obtenidas con el defloculante Na_2SiO_3	106

"LISTA DE FIGURAS"

<u>GRAFICA</u>	<u>TITULO</u>	<u>PAGINA</u>
Gráfica 1A	Fluidez (Na_2CO_3)	88
Gráfica 2A	Densidad (Na_2CO_3)	89
Gráfica 3A	Porosidad (Na_2CO_3)	90
Gráfica 4A	Densidad de placa quemada. (Na_2CO_3)	91
Gráfica 5A	Resistencia a la flexión (Na_2CO_3)	92
Gráfica 1B	Fluidez ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	98
Gráfica 2B	Densidad ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	99
Gráfica 3B	Porosidad ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	100
Gráfica 4B	Densidad de placa quemada ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	101
Gráfica 5B	Resistencia a la flexión. ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	102
Gráfica 1C	Fluidez (Na_2SiO_3)	107
Gráfica 2C	Densidad (Na_2SiO_3)	108
Gráfica 3C	Porosidad (Na_2SiO_3)	109
Gráfica 4C	Densidad de placa quemada. (Na_2SiO_3)	110
Gráfica 5C	Resistencia a la flexión (Na_2SiO_3)	111

**" MANUFACTURA DE PIEZAS CERAMICAS POR EL METODO
DE VACIADO A PARTIR DE ARCILLAS DESFLOCULADAS"**

INTRODUCCION.

En la industria de los materiales refractarios hay productos que requieren de procesos especiales debido a la configuración del producto o al uso a que va a ser destinado.

Uno de estos casos es el de los materiales refractarios que se utilizan en el proceso de vaciado.

El utilizar este método es un tanto difícil ya que se emplean pastas que contienen arcillas y que tienen que ser desfloculadas y sobre esto no pueden establecerse reglas o métodos determinados ya que no sólo es diferente cada arcilla, sino que la misma, junto con las restantes materias primas y en particular con el agua sufren constantes variaciones. Esto significa que la reacción frente a los productos químicos que se añaden será también variable.

El problema principal en éste método y del cual nos ocuparemos en este trabajo es la desfloculación de las pastas, y como varía ésta con diferentes productos químicos y diferentes concentraciones de estos productos desfloculantes.

CAPITULO I

"ORIGEN Y OCURRENCIA DE LAS ARCILLAS"

Este aspecto de las arcillas es esencial para el entendimiento de la variación en sus propiedades y el valor de los depósitos.

ORIGEN DE LAS ARCILLAS:

Las arcillas originalmente fueron parte de rocas feldespáticas - tales como "Albita" ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Muchas impurezas contenidas en los depósitos de arcilla pueden haber estado en los feldespatos originales, tales como: calcio, hierro, magnesio y moléculas ca--
tiónicas.

Las fuerzas de la naturaleza a través de cientos de años rompieron tales rocas ígneas y las depositaron en pequeñísimos fragmentos. Exactamente, como la roca feldespática es cambiada a minerales de arcilla, es desconocida, pero hay muchas teorías posibles para la fractura física o mecánica. Agua CO_2 , H_2CO_3 y ácidos orgánicos están todos presentes y juegan un papel en la descomposición de la roca. En el siguiente cuadro se sugieren algunos de los procesos de descomposición. Estos son grandemente simplificados y por lo tanto probablemente no sean reales y completos y -- pueden ocurrir todos simultáneamente. El proceso de desintegración y cambio de roca a arcilla, requiere, como dijimos anteriormente, de muchos años. Y tales reacciones es posible que nosotros no podamos aplicarlas realmente a reacciones directas y esperar entender completamente el proceso.

-
- 1) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O + 2KOH$ (Hidrolisis)
Feldespató
 - 2) $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 2SiO_2$ (Desilización)
Pirofilita
 - 3) $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 4SiO_2$ (Desilización)
 - 4) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (Hidratación.)
Caolinita.
 - 5) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O + 2SiO_2$ (Desilización)
Diaspora
 - 6) $Al_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Hidratación)
Gibbsita.
-

FORMACION DE ARCILLAS RESIDUALES.

Cualquiera que sea el proceso y camino de la descomposición de feldespató a arcilla, esto ocurre y en algún momento la arcilla es encontrada en grietas de las rocas. Esta es la mejor evidencia que se tiene del origen. Tales depósitos de arcilla no están en zonas o franjas, muestran un proceso de descomposición gradual en la interfase roca-arcilla, y parece ser realmente creado en el lugar.

Ellos son nombrados depósitos primarios o residuales. Algunos de estos depósitos están abajo de una capa de algún otro material, pero debe creerse que los depósitos fueron formados cuando las ro-

cas que estaban en la superficie fueron expuestas a la acción del viento, agua y erosión y otras fuerzas de la naturaleza.

DEPOSITOS DE ARCILLA SEDIMENTARIA.

Después que la descomposición inicial se ha completado, las partículas de arcilla son removidas fácilmente por la acción del agua y del viento. Tal acción ha creado muchos depósitos de arcilla sedimentaria o secundaria. La acción del agua es fácilmente comprendida. La roca descompuesta y el lavado de las partículas finas son llevadas hasta depositarse por el agua, en lagos ó mares. Los depósitos de este tipo muestran franjas hechas en los cambios de eras, o grandes franjas hechas para mayores cambios en condiciones climáticas. Estas arcillas son usualmente depositadas no tan puras como los depósitos residuales y son normalmente de tamaño de grano más pequeño que el residual. Estos pueden estar en extensiones muy grandes.

OCURRENCIA DE ARCILLAS.

Los depósitos residuales de gran importancia son los de caolín en Carolina del Norte. Otros caolínes residuales son encontrados desde Delaware Georgia pero los de Carolina del Norte son los mejores. Todos los depósitos residuales son de alta pureza, conteniendo sólo feldespatos, cuarzo o minerales similares en adición para el mejor mineral de arcilla. Los depósitos sedimentarios (Secundarios) de arcilla de caolín del Sureste de los EE.UU. son muy grandes y al menos tan puros como los depósitos residuales mencionados arriba, recibiendo el nombre de China Clay.

El siguiente en orden de pureza son los "Ball Clays", los cuales son encontrados en formaciones terciarias en Kentucky y Tennessee. El termino de "Ball Clay" viene del método de extracción en el cual la arcilla fué tomada del foso y reducida por una bola de tal tamaño que le daban vueltas hombre y mulas.

Los métodos modernos han reemplazado esta técnica, pero el nombre permanece. Las arcillas "ball clay" se encuentran en viejos lagos cuando están frescas. Pero estas impurezas son quemadas cuando se ponen en un horno. A parte de las impurezas, las arcillas "ball clay" son al menos tan puras como las arcillas sedimentarias "China Clays" y son formadas de minerales caoliniticos que tienen propiedades plásticas.

La siguiente en orden de decremento de impureza, son las "Fire -- Clays" o arcillas calcinadas, los materiales más importantes de los cuales se hacen muchos refractarios. Estas arcillas son sedimentarias, pero no tan puras como las "Ball Clay". Ellas pueden contener bastante cantidad de Silica y suficientes hierro para hacer a los productos de color cobrizo.

Los minerales de arcilla "Fire Clay" estan dentro del grupo de la caolinita. Las variaciones de sus propiedades ocurren dependiendo de la presión a la cual los depósitos han estado sujetos. Las arcillas altamente comprimidas son nombradas "Flint", son aproximadamente semejantes a las rocas mostrando poca plasticidad en agua.

"PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS"

=====

Las propiedades de los minerales de arcilla han sido el factor determinante entre el éxito y la incapacidad para utilizar un material adecuado en muchos momentos en el proceso cerámico. Las propiedades, en la mayoría de los casos, están sujetas a la correlación directa con la estructura cristalina de las arcillas, siendo ellas mismas un ejemplo perfectamente cercano de la aplicación de la química cristalina.

Agregando a la influencia de la estructura sobre las propiedades los depósitos reales de arcilla tienen impurezas. Estas pueden ser pequeñas del 1 - 2% ó tan grandes como del 50%. Estas impurezas a menudo influyen las propiedades de una materia prima natural, tan grandes o más que el mayor mineral de arcilla. La composición de algunas arcillas típicas son mostradas en la Tabla No. 1.

Consideramos primero las propiedades intrínsecas de los minerales de arcilla y entonces discutiremos el efecto e influencia de las impurezas.

TAMAÑO DE PARTICULA Y TEXTURA DE LAS ARCILLAS.

Las propiedades de las arcillas pueden ser estimadas, a menudo bastante exacto, por pruebas cualitativas como: tacto, olor y apariencia visual. La textura de un mineral de arcilla cae dentro de la clasificación cualitativa. Las partículas de arcillas que son visibles al ojo humano son agregados y no simples cristales. Los cristales individuales son más pequeños que el tamaño visible bajo un microscopio (0.2μ). Así como la textura de las arcillas pueden ser descritas como granular, suave y tersa, fino

como en arcillas "FLINT", arenoso y otros adjetivos, todos de altamente ambigua naturaleza.

Solo los métodos cuantitativos establecen el tamaño de la partícula involucrada. Uno de los más simples es el "tamizado", - donde el peso del material retenido en una malla 200 (74 μ) o una 325 (44 μ) es reportado.

Estas establecen la cantidad de material grueso, pero no establecen la finura de la distribución del tamaño de partícula, - el cual es realmente la mayor influencia para fijar propiedades.

Es instructivo considerar la cantidad extrema de superficies envueltas con tales partículas pequeñas. Si imaginamos un cubo de 1 cm. este tendrá 6 cm² de superficie. Si este cubo es cortado a la mitad en cada una de sus direcciones, las piezas tendrán 12 cm² de superficie. Cortando estas piezas otra vez, resultarán 24 cm² y así sucesivamente. Por el tiempo, las partículas de 1 ó de tal diámetro son logradas, la superficie será entonces del orden de 100 mts². Esta es una cantidad muy grande de superficie para reaccionar para sólo 1 cm³ de material que pesa entre 2 y 4 gramos.

CONTRACCION Y RESISTENCIA EN SECO

Estas propiedades interrelacionadas son muy importantes en todas las industrias cerámicas. Una arcilla contraerá de 0 - 20% por secado. La cantidad de contracción debe ser conocida cuando los moldes son dimensionados para producir el tamaño propio del producto. La contracción ideal deberá ser tan baja y uniforme como sea posible para reducir el agrietamiento y el alabeo. La finura de la arcilla, hace más grande la contracción

debido a que más agua de las capas son removidas durante el se cado en una arcilla fina. También debido a la finura se necesitará más agua para producir una masa plástica. Tabla No. 2.

Este mejor empaquetamiento a menudo sucede por la gran resistencia llevada a cabo en el estado seco por una fina arcilla. Las arcillas "Ball Clay", vienen muy finas, son a menudo usadas para dar la resistencia en seco o en "VERDE", pero no pueden ser usadas solas debido a su alta contracción.

DISGREGACION, ENVEJECIMIENTO Y EFECTOS DEL AIRE.

La habilidad de disgregación se refiere a la tendencia que tiene el agua para penetrar en las partículas agregadas de arcilla y romperlas en pequeños grupos. Algunas arcillas como las denomi nadas "Ball Clay" que son muy finas, se disgregan muy rapidamente y otras tales como las "Flint" no se disgregan todas. Eato es usualmente relacionado al grado de compactación al cualhan estado sujetos en la naturaleza y a las impurezas presentes para unir los cristales.

Envejecimiento es otro aspecto y no es completamente entendido, si dejamos la arcilla apilada a la intemperie, o si es puestaen una fosa por períodos de meses, la acción del aire y del -- agua y los cambios de humedad de las temporadas es notable. - Aún una arcilla que se hace plástica con agua y que se deja por varias horas en un recipiente exhibirá mejoramiento de plastici dad. Tales efectos son relacionados indudablemente a la materia orgánica presente, la aproximación al equilibrio de soluci ón de los alkalies presentes y el rompimiento mecánico de -- agregados.

La plasticidad es marcadamente mejorada por una práctica llamada aereación. Un vacío es hecho en las arcillas cuando son mezcladas. El removimiento de aire resultante produce un contacto más íntimo entre las partículas y el agua, creando un material más plástico y trabajable.

IMPUREZAS:

Es difícil decir que es impureza y que no es, cuando el mineral de arcilla sea menor de la mitad de la composición y la impureza puede ser más grande que la mitad. Entonces podemos decir arbitrariamente que el mineral de arcilla es el material que está impartiendo las propiedades deseadas y los minerales no arcillosos son las impurezas.

La "Sílica", está libre en forma de (SiO_2), es la impureza más común en arcillas. Esto no es en la estructura, pero es una mezcla mecánica en forma de finos cristales. Es común encontrarla como una estructura de \sphericalangle cuarzo (SiO_2) en arcillas primarias, pero puede ser encontrada como sílica amorfa o gel sílica en arcillas secundarias. Esta es mucho más reactiva en el último estado que como \sphericalangle cuarzo. La sílica existe de 0 - 60% en peso en depósitos de arcilla comercial. Esto reduce la plasticidad, contracción y en pequeña cantidad reduce la resistencia en seco y resistencia en quemado.

La "Alúmina" es encontrada como diasporo o bauxita, en forma hidratada, y en tanto que reduce la plasticidad esto frecuentemente da las propiedades refractarias de una arcilla.

Los compuestos de hierro son ampliamente distribuidos, y son los responsables del color rojo obscuro o amarillo en los productos cerámicos tales como ladrillos. Las impurezas no tienen mucha influencia en las propiedades del material, pero son muy importantes en el quemado.

Tabla 1 Análisis de Arcillas

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	46.3	45.78	57.62	59.92	68.62	82.45	54.64	38.07	47.92	49.56	53.12	90.00	53.96	61.47
Al ₂ O ₃	39.8	36.46	24.00	27.56	14.98	10.92	14.62	9.46	14.40	15.08	18.72	4.60	29.34	22.17
Fe ₂ O ₃		0.28	1.90	1.03	4.16	1.08	5.69	2.70	3.60	3.44	1.12	1.44	0.98	4.32
FeO		1.08	1.20											
CaO		0.50	0.70	Tr	1.48	0.22	5.16	15.84	12.30	1.08	1.40	0.10	0.37	0.14
MgO		0.04	0.30	Tr	1.09	0.96	2.90	8.50	1.08	7.84	6.92	0.10	0.30	2.73
K ₂ O		0.25	0.50	0.64	3.36		5.89	2.76	1.20		5.72	Tr	0.28	0.03
Na ₂ O			0.20						1.50		Tr	Tr	0.12	3.18
TiO ₂						1.00			1.22	0.40		0.70	1.64	0.99
H ₂ O	13.9	13.4	10.5	9.7	3.55	2.40	3.74	2.49	4.85	22.96	12.04		12.82	6.02
Humedad		2.05	2.7	1.12	2.78		0.85					3.04		
CO ₂							4.80	20.46	9.50					
SO ₃			0.35						1.44				0.03	

Bibliografía tomada de: Referencia V

- | | |
|---|---|
| <p>1.- Caolinita.
 2.- Caolín lavado. Webster, N.C.
 3.- Arcilla plástica Calc. St. Louis Mo.
 4.- Arcilla Calc. baja plasticidad. Salineville. Ohio.
 5.- Arcilla, Guthrie Center, Iowa.
 6.- Arcilla Sílica, Rusk, Texas.
 7.- Pizarra, Mason City, Iowa.</p> | <p>8.- Ladrillo de Arcilla Milwaukee, Wis.
 9.- Arcilla de pizarra., Ferriz Texas.
 10.- Bentonita, Otay, California.
 11.- Bentonita Potásica, High Bridge, Ky.
 12.-Sandy brick clay, Comesnell, Texas.
 13.-Arcilla de bola, Tennessee.
 14.-Arcilla Bentonítica, Wyoming.</p> |
|---|---|

TABLE No. 2

Arcilla	% Agua
Arcilla de bola	20 - 45
Ladrillo de arcilla	15 - 30
Arcilla China	15 - 50
Arcilla Calcinada	15 - 35
Arcilla de Alfareria	15 - 45

Referencia V

" CAPITULO II "

" PRINCIPIOS ESTRUCTURALES "

a) Arcillas de doble capa.

Los principales elementos de formación de los minerales de arcilla son de órdenes dimensionales. Primera, tetraédricos oxígeno-silicio, segunda arreglos dimensionales octaédricos de aluminio ó - - hidroxio-oxígeno-magnesio. En la mayoría de los minerales de arcilla, tales conjuntos de tetraédros y octaédros estan superpuestos en diferentes formas.

En los conjuntos de oxígeno-silicio, los átomos de silicio están coordinados con cuatro átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno estan localizados en las cuatro esquinas del tetraédro regular, con los átomos de silicio en el centro (Fig. 1-a).

En el conjunto tres de los cuatro átomos de oxígeno de cada tetraédro estan compartidos por tres tetraédros vecinos. Los cuatro átomos de oxígeno de cada tetraédro están apuntando hacia abajo en el arreglo de la (Fig. 1-b). Las proyecciones de estos arreglos son -- mostrados en la (Fig. 1-c y 1-d). Estas figuras demuestran la simetría hexagonal de tales conjuntos en los cuales aparecen anillos - de seis átomos de oxígeno. Los espacios vacios en estos anillos -- son claramente visibles en el dibujo de un modelo tridimensional - de la (Fig. 2-a). El conjunto oxígeno-silicio es llamado conjunto "Tetraédrico".

En los conjuntos Al, Mg-O-OH, los átomos de Al ó Mg están coordinados con seis átomos de oxígeno o grupos de OH, los cuales están localizados alrededor del átomo de Al ó Mg sus centros sobre las - - seis esquinas de un octaédro regular (Fig. 3-a)

Las vecindades de los átomos de oxígeno por los octaedros vecinos resultan en un conjunto tal como el que se muestra en la perspectiva de la (Fig. 3-b). Los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilos están ubicados en dos planos paralelos con átomos de Al ó Mg entre esos dos planos. La proyección del conjunto (Fig. 3-d) muestra que los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilos forman un empaque hexagonal cerrado. Este conjunto es llamado al conjunto "OCTAEDRICO". Un modelo es mostrado en la (Fig. 2-b).

La simetría análoga y las dimensiones casi idénticas en los conjuntos tetraédricos y octaédricos permiten la vecindad de los átomos de oxígeno entre estos conjuntos.

Los cuatro átomos de oxígeno que sobresalen del conjunto tetraédrico son compartidos por el conjunto octaédrico. Esta compartición de átomos puede ocurrir entre un conjunto de "sílica" y uno de "alúmina", como es el caso de los llamados minerales de "dos capas" o "doble capa".

La combinación de un conjunto octaédrico y uno o dos conjuntos tetraédricos es llamada "capa unitaria". La mayoría de los minerales de arcilla consisten de "capas unitarias". Las cuales están colocadas unas paralelas a otras.

Dentro de cada capa unitaria una cierta unidad de estructura se repite ella misma en una dirección lateral. Para una fácil referencia, esta unidad estructural será llamada "celda unitaria". Una representación esquemática de los arreglos de los átomos en una "celda unitaria" es mostrada en la (Fig. 4) para una arcilla de doble capa.

Las matrices perfectas de arcillas de doble capa, se realizan en minerales de arcillas del grupo de las caolinitas. La diferencia más importante entre las diversas especies está en la geometría del conjunto de capa unitaria.

Los nombres del grupo de la caolinita son: caolinita, dickita, nacrita y haloisita.

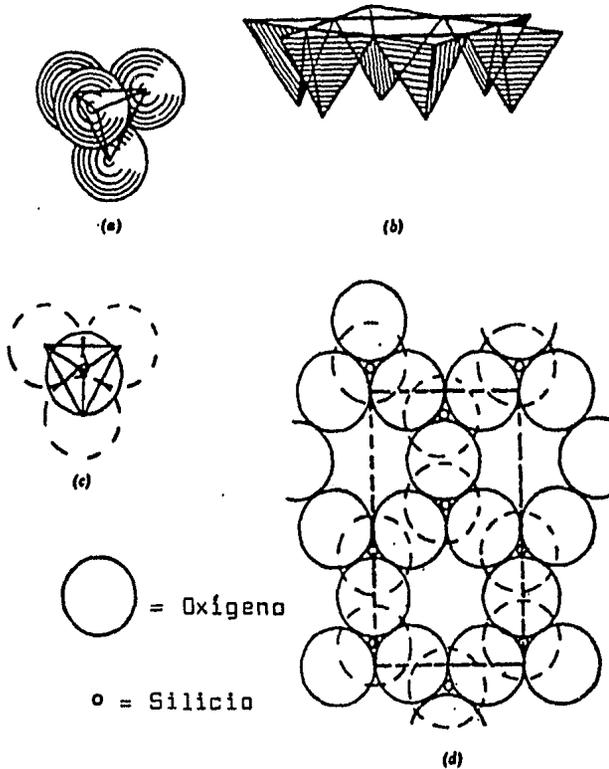
En general, estos minerales son no expandibles, la haloisita contiene agua en las intercapas que con calentamiento es irreversiblemente deshidratada. La forma deshidratada es llamada "METAHALOISITA".

Ha sido sugerido que el intercambio de iones es localizado sobre las esquinas rotas de las placas de caolinita, donde ellas compensarán las deficiencias de cargas debido a las ligas rotas. Sin embargo, no es probable que las esquinas rotas tengan sitios de intercambio de cationes. Es más razonable asumir que, como en las montmorillonitas y en las ilitas el intercambio de cationes esta localizado en las superficies de las capas planas y compensa una matriz de carga negativa, la cual es ocasionada por un pequeño grado de substitución isomorfa.

Puesto que el espacio entre dos capas de las caolinitas no deja espacios para cationes de intercapas, todos los compensadores de carga pueden ser adsorbidos en las superficies exteriores del conjunto de capas unitarias representando una partícula.

Debido a que es extremadamente pequeño el grado de substitución isomorfa requerido para explicar la capacidad de cambios de catión, es difícil proveer analíticamente la equivalencia del intercambio de carga cationica y la carga de matriz, puesto que

pequeñas cantidades de impurezas desajustaran el cálculo.



Referencia I Pag. 60

Figura 1.- Estructura del conjunto tetraédrico: a) Arreglo tetraédrico de Si y O. b) Perspectiva de ligadura tetraédrica. c) Proyección del tetraédro sobre un plano del conjunto. d) Vista frontal del conjunto tetraédrico (línea punteada área de celda unitaria). Círculos grandes representan oxígeno, círculos pequeños, silicio.

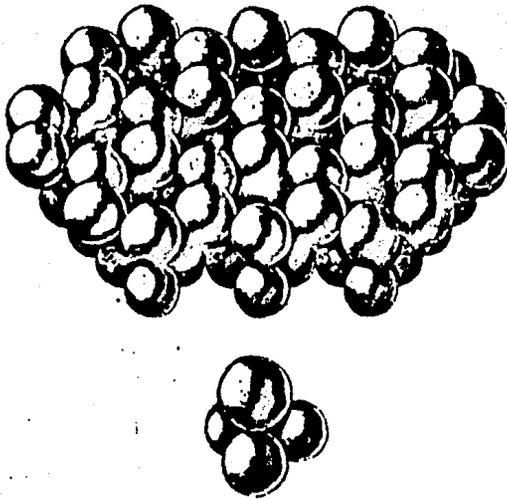


Figura 2-a. Modelo de tetraedro oxígeno-silicio y del conjunto tetraédrico Referencia (I). Pag. 63

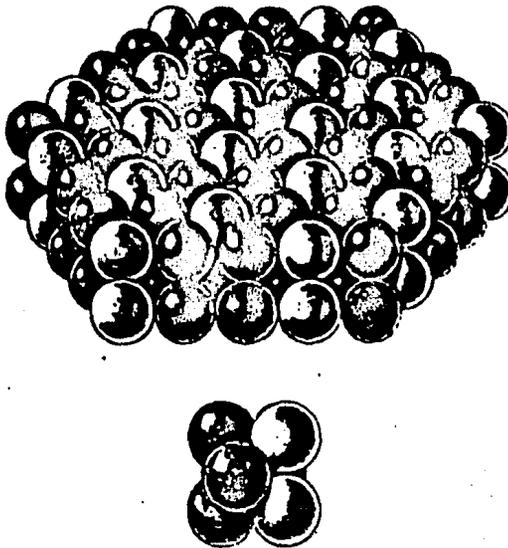


Figura 2b.- Modelo de octaedro de aluminio-oxígeno y el conjunto

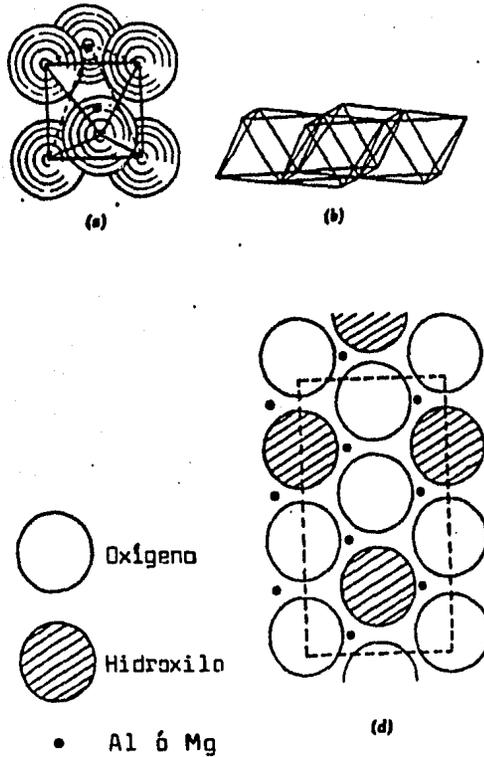
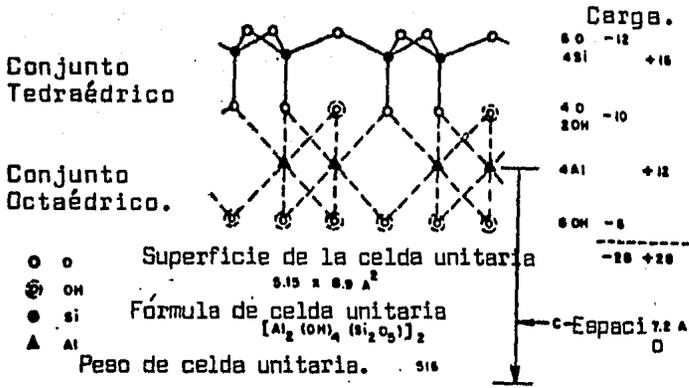


Figura 3.- (a) Arreglo octaédrico de Al ó Mg con O ó OH.
(b) Perspectiva de ligadura octaédrica.
(d) Vista del conjunto octaédrico (línea punteada: área de celda unitaria).
Referencia (I) Pag. 61



Referencia I Pag. 60

Figura 4.- Arreglo atómico en la celda unitaria de mineral de dos capas.

b) ORIGEN DE LA CARGA ELECTRICA DE LAS PARTICULAS.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a una solución "HIDROFOBICA", la observación ultrami-croscópica muestra que las partículas se mueven alrededor de los electrodos. Cuando la polaridad del campo se cambia, las partículas inmediatamente cambian de dirección y se mueven al otro lado del electrodo. En algún tipo de soluciones, las partículas se mueven alrededor del electrodo positivo, en otras, se mueven alrededor del electrodo negativo. Aparentemente, existen ambas soluciones positiva y negativa. -- Por ejemplo, las partículas en soluciones de arcilla, son cargadas negativamente, entonces ellas se mueven alrededor del electrodo positivo.

El transporte de las partículas coloidales en un campo eléctrico es llamado "ELECTROFORESIS", el cual es llamado más estrictamente como "CATAFORESIS". Similar a una solución iónica, la solución hidrofóbica no tiene una carga neta eléctrica, por lo tanto, la carga de la partícula puede ser intensamente compensada en la solución. El balance interno de cargas en una solución es incorporado en el concepto de la "doble carga eléctrica". La doble capa consiste de la carga de la partícula y una cantidad equivalente de carga iónica la cual es acumulada en el líquido, cerca de la superficie de la partícula. Los iones acumulados de signo opuesto son llamados iones-opuestos.

Una pregunta importante en química coloidal es como la partícula obtiene sus cargas, y aparece, que la carga de la partícula puede ser creada de dos formas diferentes:

1.- Imperfecciones dentro de la matriz del cristal de la partí-

cula puede ser la causa de una matriz con carga neta positiva o negativa. Tal carga neta será compensada por la acumulación de una cantidad equivalente de iones de signo opuesto en el líquido en los alrededores de la partícula, manteniendo completo el congregado electroneutral (Fig. 5-a).

Este origen de una doble capa eléctrica, es raro en coloides hidrofóbicos, pero actualmente, la partícula de arcilla es un ejemplo, en la cual una doble capa eléctrica es originada a partir de las imperfecciones de la matriz. Este hecho es responsable de ciertas propiedades no usuales de soluciones de arcilla y suspensiones las cuáles no son generalmente encontradas en coloides -- hidrofóbicos.

2.- En la mayoría de soluciones hidrofóbicas, la carga de la partícula es creada por la adsorción preferencial de ciertos iones específicos sobre la superficie de la partícula.- Tales iones -- son llamados "Iones Peptizantes" para la solución, puesto que -- ellos crean la carga "Peptizante" (Estabilizadora). Los iones -- peptizantes adsorbidos constituyen la capa "interior" de la doble capa eléctrica.

Una cantidad equivalente de iones-opuestos es acumulada cerca de la superficie cargada, constituyendo la capa "exterior" de la doble capa. El proceso de carga requiere la presencia de una cantidad suficiente de un electrolito conteniendo la clase de iones -- los cuales son específicamente adsorbidos sobre la superficie de la partícula. Tal electrolito es llamado electrolito "Peptizante" Los otros iones de los electrolitos suministran la carga de iones opuestos en la capa exterior de la doble capa.

Para aquellas soluciones, las cuales adquieren su carga de partícula por adsorción del ión peptizante, la afirmación previa de una solución en agua pura es estable puede ser rectificada, una cierta cantidad de electrolito peptizante puede estar presente.-

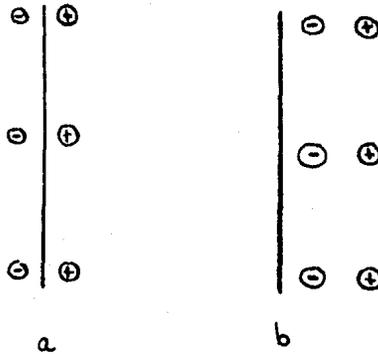
No obstante no es necesario agregar un electrolito peptizante, puesto que los productos de disolución del material coloidal o de los productos de disociación de agua, a veces actúan como electrolitos peptizantes. Las cantidades requeridas para la peptización son usualmente pequeñas, frecuentemente menores de 1 meq/lt.

Las superficies de partículas cristalinas usualmente presentan adsorción activa, debido a que las valencias de los átomos de la matriz los cuales están expuestos en la superficie, no están completamente compensados, como lo están en el interior de la matriz.

Estas superficies son llamadas "superficies de ligas-rotas". Dos tipos de mecanismos de adsorción de iones peptizantes pueden ser distinguidos.

1.- Los iones peptizantes específicos pueden ser adsorbidos sobre la superficie por ligas químicas (quimiadsorción), particularmente en el caso de adsorción de iones orgánicos, las ligas de hidrógeno y las fuerzas de atracción pueden ser responsables de la adsorción. La creación de la doble capa se muestra en la (Fig. 5-b)

2.- Otro mecanismo de adsorción el cual es muy común en soluciones hidrofóbicas existe cuando los iones con carga son idénticos con aquellos que constituyen la partícula de la matriz.



Referencia (I) Pag. 19

Figura 5.- Formación de una doble capa eléctrica.

a) Carga Interior de la matriz.

b) Adsorción del ión específico.

c) ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA.

Se dijo que las matrices de arcilla llevan una carga neta negativa como resultado de substituciones isomorfas de ciertos elementos electropositivos por tales elementos de baja valencia. La carga neta negativa de la matriz es compensada por cationes, los cuales son localizados sobre las superficies de la capa unitaria. En presencia de agua, esta compensación de cationes tienen una tendencia a difundirse desde la superficie de la capa, puesto que su concentración será más pequeña en el volumen de la solución. De otro modo, ellos son atraídos electrostáticamente a la matriz cargada. El resultado de estos giros de oposición es la creación de una distribución atmosférica de los cationes compensadores en una doble capa eléctrica difundida sobre la superficie de la capa exterior de las partículas de arcilla. La compensación de cationes entre las capas unitarias del conjunto son confinadas al espacio limitado entre superficies opuestas de capas unitarias. Los cationes compensadores actúan como los iones opuestos de las dobles capas y equivalen todos a iones opuestos.

La capacidad de cambio de la doble capa tiene un valor bastante alto cuando es expresado por unidad de peso de la arcilla, la capacidad de cambio es una propiedad de la arcilla bastante más entendible. Por lo tanto, se acostumbra referirse a los iones opuestos como el intercambio de cationes de la arcilla.

La doble capa eléctrica sobre las superficies de la arcilla tiene una carga constante la cuál es solamente determinada por el tipo y grado de substituciones isomorfas en la matriz. Por lo tanto, la densidad de carga de la superficie de capa unitaria es indepen

diente de la presencia de electrolitos en la suspensión. Tal doble capa es poco común en coloides hidrofóbicos. La doble capa en tales sistemas es usualmente creada por la adsorción de iones de aquí que el potencial de superficie es una constante, y la carga varía con la concentración volumétrica del electrolito. Hay indicaciones que en muchas arcillas, las fuerzas de adsorción entre la matriz y los iones-opuestos, existen, de aquí que una fracción normal más grande que los iones-opuestos serán localizados sobre la superficie y una fracción más pequeña estará en la capa en forma difusa.

"LA DOBLE CAPA SOBRE EL BORDE DE LAS SUPERFICIES DE PLACAS DE ARCILLAS"

Las superficies planas de las capas unitarias, no son sólo superficies de las placas a partículas de arcilla, ellas también exponen una superficie de área de borde. La estructura atómica de las superficies de borde es enteramente diferente de aquellas superficies de capa plana. Por lo tanto, la pregunta será resaltada ya que posiblemente exista una doble capa eléctrica sobre la superficie del borde. En los bordes de las placas, los conjuntos tetraédricos de sílica y los conjuntos octaédricos de alúmina son rotos y por lo tanto las ligas primarias son rotas.

La situación es análoga a aquella sobre las superficies de las partículas de sílica y alúmina en soluciones de sílica y alúmina. Sobre tales superficies una doble capa eléctrica es creada por la adsorción de iones de potencial determinado. Cuando se especula -

acerca de la estructura posible de un borde de doble capa se debe tener en cuenta que la estructura de la matriz en los bordes rotos de las arcillas no es completamente idéntica con las de la superficie de cualquiera de las dos partículas de sílica o alúmina. La parte de la superficie del borde en la cual el conjunto octaédrico es roto, puede ser comparado con la superficie de una partícula de alúmina, se ha visto que tal superficie lleva una doble capa positiva en solución ácida con iones "Al" que actúan como iones de potencial determinante y una doble capa negativa en solución alcalina con iones "OH" actuando como iones de potencial determinante. El punto "CERO" de carga, no necesariamente ocurre en un "pH" neutral, se sabe que varía con la estructura del cristal de la partícula de la alúmina. Entonces hay la posibilidad definida que en una suspensión neutra de arcilla, una doble capa positiva es creada sobre la superficie de los bordes mismos al conjunto de alúmina expuesto. Esta doble capa puede ser más positiva con el decremento del "pH" y este signo puede ser reversible con el incremento del "pH". No obstante el hecho de que la carga neta electroforética de las partículas de arcilla es a veces negativa, la existencia de una doble capa de borde positiva, puede no ser excluida a priori, puesto que la doble capa negativa sobre las grandes superficies planas pueden bien predominar en el experimento electroforético.

La parte de la superficie de los bordes en la cual el conjunto tetraédrico roto, es expuesto, puede ser comparado con la superficie de una partícula de sílica. No obstante las superficies de sílica normalmente llevan una doble capa y su carga se forma en

presencia de muy pequeñas cantidades de iones de aluminio en suspensión.

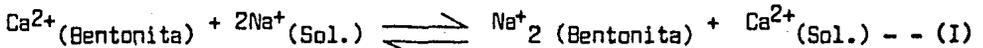
Puesto que tales pequeñas concentraciones de iones de aluminio ocurrirán en el equilibrio líquido de una suspensión de arcilla a la solubilidad mínima de la arcilla, es completamente posible tener una doble capa positiva sobre la superficie rota del borde de la sílica. es posible que los conjuntos de sílica sean -- preferencialmente rotos en los lugares donde los iones de aluminio tienen iones de silicio substituídos, de modo que una superficie esta expuesta. La cual es comparable con una superficie de alúmina antes que con una superficie de sílica. Bajo condiciones apropiadas el área entera de la superficie de borde puede muy bien llevar una doble capa positiva.

Para reafirmar el concepto de las cargas positivas en los bordes está el hecho de que las arcillas muestran una cierta capacidad de adsorción de iones bajo ciertas condiciones, aunque esta capacidad es pequeña, por ejemplo, una caolinita muestra una pequeña capacidad de adsorción de anión en un medio ligeramente ácido, pero no en una suspensión alcalina. Se ha visto que una doble capa de borde positivo es responsable de la adsorción de aniones actuando como iones-opuestos. Entonces la pequeña capacidad simultanea de cambio de catión observada puede ser atribuída a una doble capa negativa sobre las superficies planas, las cuales resultan de substituciones pequeñas isomorfas en la matriz caolinitica. Esto es más razonable que la teoría en la cual la capacidad de cambio de catión de las caolinitas es -- atribuída a una doble capa con signo negativo en los bordes de superficie de las ligas rotas.

d) "Intercambio Iónico"

Cuando se habló del cambio de ión, se mencionó el hecho de que los iones de un sólo tipo pueden ser reemplazados por iones de otro elemento. La montmorillonita la cuál es el mineral prevaeciente de la bentonita dá un ejemplo de cambio de base entre capas, estas estructuras contienen cationes, los cuales producen un completo balance de cargas. Si los iones que ocupan estas posiciones -- son de Sodio (Na⁺), la estructura se hinchará por que adsorberá agua. Pero si los iones son Calcio (Ca⁺⁺) y ocupan estas posiciones, la bentonita no se hinchará.

Ambos tipos de estructura son encontrados en la naturaleza y pueden ser cambiados de un tipo a otro dependiendo de la utilización deseada. Si deseamos convertir una bentonita cálcica (Ca²⁺), tenemos que exponerla a una solución fuerte de soda, lo cual nos dá:



Referencia (II) pag. 74

Con ésta reacción, como con otras se puede establecer un equilibrio.

$$K = \frac{(Q_{\text{Na}^+_2}(\text{Bent.})) (Q_{\text{Ca}^{2+}}(\text{Sol.}))}{(Q_{\text{Ca}^{2+}}(\text{Bent.})) (Q_{\text{Na}^+}(\text{Sol.}))^2} \quad \text{----- (II)}$$

Referencia II pag. 74

Si la concentración de la solución de soda, es alta, la reacción (I) se mueve hacia la derecha, la reacción puede ser regresada por incremento de la concentración del ión Ca²⁺ en la solución.

Un dato más cuantitativo esta dado en la (Fig. 6) Las dos arcillas, montmorillonita y caolinita son tratadas con una solución ácida de tal manera que, esencialmente todos los cationes intercambiables -

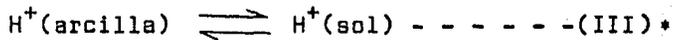
sean repuestos con iones H⁺.

Una suspensión de cada arcilla fué tratada con NaOH, y el pH fué medido como una función de los miliequivalentes de NaOH por 100 grs. de arcilla.

La cantidad de (NaOH) requerida para neutralizar la suspensión - (pH=7), es una medida de la capacidad de CAMBIO-BASE de la arcilla. Aquí el promedio de actividad química de los iones (H⁺) con la arcilla es la misma como su actividad química en agua pura.

Tres características son notables.

1.- Los sigs. reacciones son apropiadas.



* Referencia II Pag.75

Antes que el (NaOH) sea agregado, la arcilla contribuye con iones H⁺ a la solución. Cuando los iones Na⁺ tienen que ser agregados para reemplazar los iones H⁺ adsorbidos, la concentración del ión H⁺ de la solución es baja y el (pH) es alto. La arcilla actua como un ácido muy débil (Fig. 6-c).

2.- El punto de neutralización para arcillas no es tan abrupto como para ácidos, debido a que los iones (H⁺), adsorbidos son retenidos con ligas de energía de diferentes fuerzas. Este factor es predecible, puesto que hay una variedad de sitios de adsorción.

3.- La capacidad de cambio de base de la montmorillonita es - mucho más grande que para la caolinita, lo cual es lógico si consideramos la estructura de las dos arcillas. La montmorillonita puede contener iones que son cambiables entre capas, pero la caolinita

no tiene este requerimiento.

Los iones de estas estructuras reaccionan con sus vecinos más cercanos a través de sus superficies, esto es:



Puesto que los sitios estructurales no son todos equivalentes, las actividades químicas para componentes de la reacción de arriba varía

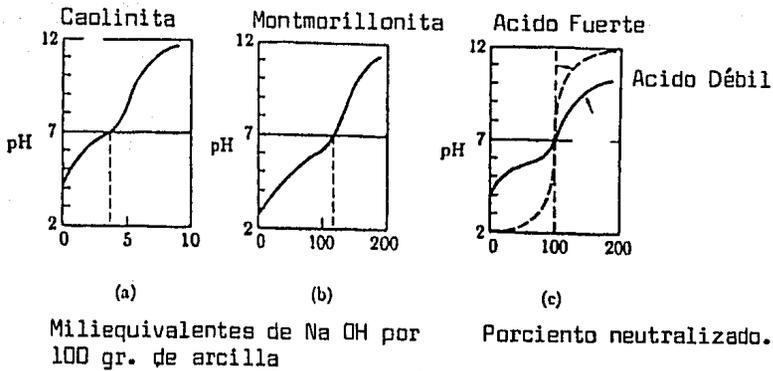


Figura 6.- Capacidad de intercambio básico. El punto neutral (pH=7) es la medida usada. Las arcillas (y otras estructuras - de ión intercambiable) reaccionan como soluciones de -- acidos muy débiles.

Referencia II Pag. 75

"FENOMENOS DE ADSORCION DE ARCILLAS COLOIDALES."

Las partículas extremadamente pequeñas de minerales de arcilla - exhiben propiedades coloidales derivadas de la carga (eléctrica) natural de sus superficies. Muchas de las propiedades cerámicas de las arcillas son relacionadas al fenómeno de superficie procedente de esas cargas en las partículas.

Para empezar a entender la adsorción, consideremos la naturaleza de las superficies fracturadas. La (Fig. 7) muestra 2 ejemplos - de superficies fracturadas, cada una de las cuales posee sitios donde las atracciones de superficie pueden atraer iones o moléculas. Hay dos tipos de adsorción: Química y Física. Partes (a) y (b) (Fig. 7), muestran como la adsorción química puede tomar lugar donde hay iones positivos o negativos resultantes de las fracturas. Los átomos que son químicamente absorbidos vienen como parte de la estructura de superficie, puesto que son retenidos por ligas fuertes covalentes o iónicas. Entonces se dice -- que, en esencia, hay una reacción química entre la superficie - del cristal expuesta y el átomo absorbido químicamente.

De otra forma, la adsorción química es un resultado de atracciones secundarias de Van Der Waals y ésta adsorción depende de -- esas interacciones dipolares débiles, las cuales tienen una energía de liga de sólo unas cuantas Keals/mol.

El tipo de adsorción varía con la estructura del cristal y pueden ser cualquiera de las dos o ambas. Por ejemplo: con NaCl -- (Fig. 7-a) cualquiera adsorción química o física puede ocurrir. Puesto que las ligas son formadas por adsorción química son más estables que aquellas formadas por adsorción física, es usual -

que para algún átomo o molécula adsorbidas físicamente esta sea reemplazada subsecuentemente por átomos adsorbidos químicamente lo cual produce ligas primarias y libera más energía.

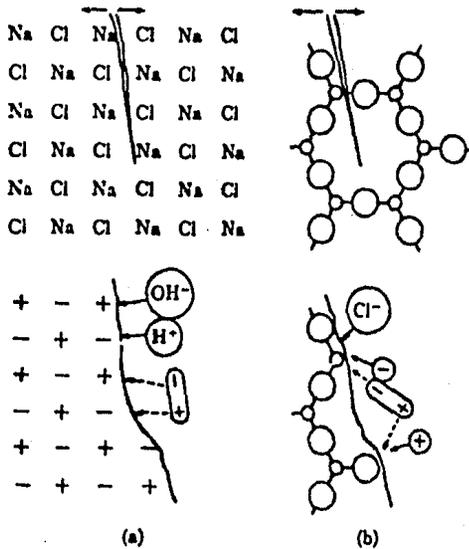


Figura 7.- Dibujo esquemático de superficies fracturadas. Las atracciones débiles de Van Der Walls, las líneas - que semejan fractura, pueden estar situadas entre moléculas polares, + -, o sitios positivos o negativos sobre la superficie fracturada. Si ligas primarias fracturadas son expuestas, una liga química actual (iónica ó covalente) puede ser establecida entre el átomo absorbido y el átomo de superficie. Las partes (a) y (b) muestran adsorción física y química.

Referencia (II) Pag. 72

INTERCAMBIO DEL ION OPUESTO

Los iones opuestos de la doble capa, pueden ser cambiados por -- otras especies de iones del mismo signo si se aprovechan en la solución. En presencia de dos especies de iones, una distribución de equilibrio es establecida, la cual puede ser descrita por la rela ción entre el rango de la concentración de las dos especies de -- iones en la solución volumétrica y sus rangos en la capa del ión_ opuesto. Escribiendo la relación como sigue:

$$\frac{[A]_i}{[B]_i} = K \frac{[A]_e}{[B]_e} \quad 6$$

$$K = \frac{[A]_i [B]_e}{[B]_i [A]_e}$$

Referencia I Pag. 27

donde A y B son dos clases de iones monovalentes del mismo signo y $[]_i$, denotan sus concentraciones (o actividades) en la capa del ión-opuesto y en el equilibrio de la solución volumétrica res pectivamente.

En esta formulación el factor "K" será llamado "constante de equi librio"

Si no hay preferencia de la doble capa por cualquiera de las cla ses de iones la constante de equilibrio será la unidad. La desvia ción de la unidad, indicará una cierta preferencia de la doble ca pa por una de las clases de iones.

Cuando dos iones de diferente valencia están envueltos en la reac ción, hay en general, una preferencia de la capa de ión-opuesto - por los iones de alta valencia.

Las cargas procedentes de las partículas de arcilla provienen al menos por dos causas:

- 1) Ligaduras rotas, hacen una subdivisión del cristal grande.
- 2) Cargas residuales en la matriz, hacen que la estructura se desordene conteniendo iones de valencia incorrecta.

La primera causa está sujeta a ocurrir en todos los minerales de arcilla, aunque esto no es a menudo lo más importante cuantitativamente. Se ha demostrado que los minerales tienen estructura de capas con laminas de silicato. Las fracturas entre laminas no rompen las ligaduras químicas y es por lo tanto más fácil que las fracturas de las capas mismas. Lo primero predomina y predominan partículas en formas de placa. Lo segundo involucra rompimiento de ligaduras y deja a estas no saturadas (Fig. 8)

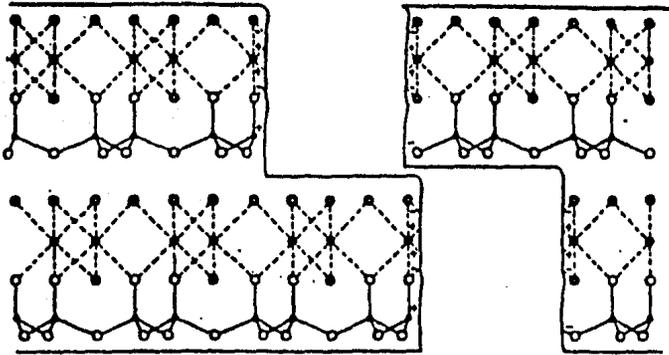


Figura 8.- Cristal fracturado de Caolinita mostrando áreas no saturadas, que hacen que las ligaduras de -- valencia se rompan.

Referencia III Pag. 53

Donde hay ligaduras no saturadas o cargas eléctricas hay iones - de signo opuesto que pueden ser absorbidos. Este efecto deberá - ser dependiente del tamaño de partícula. La segunda causa de las partículas de arcilla cargadas es el desorden estructural encontrado en las montmorillonitas donde una sustitución isomorfa de Al^{+3} por Si^{+4} y Mg^{+2} por Al^{+3} ocurre, dando una elevación inherente a las cargas negativas. Esto es independientemente del tamaño de partícula.

Estos efectos de superficie existen en todas las arcillas, pero conforme el tamaño de partícula decrece, la importancia relativa de las propiedades de la superficie se incrementa hasta que se lleva a cabo un tamaño de partícula en el cual las fuerzas de la superficie predominan y son inafectadas por cualquier fuerza debida a la masa de la partícula. Estas partículas exhiben propiedades coloidales y esto es sobre ellas mismas que las propiedades de las arcillas dependen totalmente.

Cualquier partícula cargada tenderá absorber partículas cargadas usualmente iones, en orden para neutralizar la carga. Las partículas de arcillas cargadas son a menudo consideradas que están en contacto con agua, con o sin materia disuelta ionizada.

Donde la superficie de carga es positiva (rara ocurrencia) se piensa que los iones (OH) son absorbidos del agua. Como el exceso de cargas sobre las partículas ocurre en unidades fraccionales electrónicas, la adsorción de los hidroxilos en primer lugar deja una carga neta total negativa, la cual es entonces balanceada por una capa de cationes exterior (Fig. 9) estos cationes son intercambiables los hidroxilos usualmente no son intercambiables

por otros aniones.

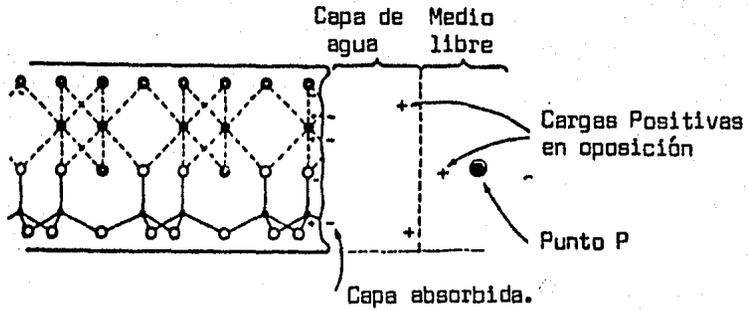


Figura 9.- Micela de caolinita fragmentada, mostrando la posición de cationes absorbidos.

Referencia (III) Pag. 54.

Más frecuentemente la partícula de arcilla está cargada negativamente y adsorbe cationes directamente. El arreglo de los cationes en el agua, cubre los alrededores de las partículas de arcilla dependiendo de su tamaño, la carga y el agua de hidratación cambian el campo eléctrico alrededor de las partículas (Fig. 10).

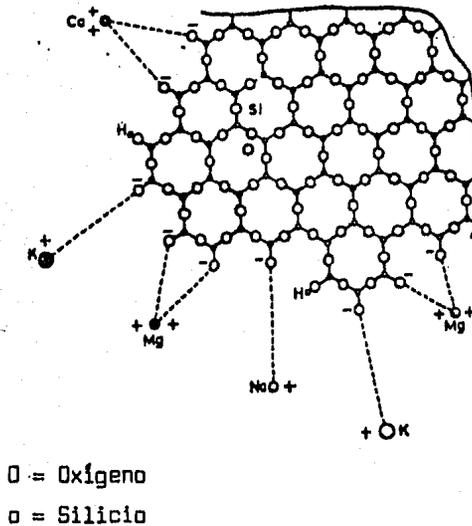


Figura 10.- Átomos de oxígeno insaturados en el tetraédro Si-O, o mostrando distancia de equilibrio de cationes.

Referencia (III) Pag. 55

La distancia de la partícula en la cual su influencia del campo eléctrico se vuelve cero a una concentración dada de cationes es gobernada por el tamaño y carga de esos cationes. Cationes pequeños pueden empacarse tan grandes y tan juntos, que neutralicen el campo cerca de la superficie. Similarmente, cationes de carga grande son requeridos en números más pequeños que aquellos de carga pequeña y pueden empacarse en un espacio más pequeño. El tipo de ca-

tión puede por lo tanto influenciar considerablemente la importancia relativa de las dos fuerzas opuestas actuando sobre las partículas de arcilla.

1) Una fuerza mutua de atracción parecida a la de gravedad pero de tamaño muy pequeño actuando sólo cuando las partículas están muy juntas.

2) Una fuerza de repulsión procedente de la carga negativa sobre cada partícula.

De acuerdo a esto, si dos partículas en una suspensión de arcilla se aproximan una a otra, ellas tenderán a repelerse a menos que estén suficientemente juntas para que la fuerza atractiva predomine si los iones de carga opuesta son grandes. Ejem.: K^+ y Na^+ , ocurre la repulsión y puede hacerse una solución estable (Desfloculación). Si los iones de carga opuesta son pequeños y/o altamente cargados ejem: Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , la aglomeración ocurre (floculación).

Los efectos relativos de cationes son dados:

Desfloculantes

Li^+ , Na^+

Intermedios

K^+ , Rb^+ , NH^+ , Ca^+

Floculantes

Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+3} , H^+

La naturaleza de las cargas de superficie sobre las partículas de arcilla y por lo tanto de su estado de desfloculación ó floculación son también afectados por aniones en solución y/o acidez o alcalinidad relativa.

" CAPITULO III "

"CLASIFICACION DE SISTEMAS COLOIDALES."

Las dos clases de sistemas coloidales acuosos son: Coloidales - Hidrofóbicos e Hidrofílicos. Y los cuales son llamados, suspensoides y emulsoides respectivamente. Un ejemplo típico de un coloide hidrofóbico es una solución de oro, la cual es una dispersión de partículas submicroscópicas en agua. Coloides hidrofílicos típicos, son soluciones coloidales de gomas.

La terminología coloide "HIDROFOBICO" es un poco falso. El objetivo hidrofóbico, (ó en general liofóbico), muestra que un material repele al agua (ó en general al solvente). Un material, el cual siente afinidad por el agua (ó solvente), es descrita como hidrofílico (liofílico). En el presente, estos términos son en común usados para describir las propiedades de humedad de las superficies. Por ejem. una superficie sólida la cuál es preferencialmente humedecida por agua en competencia con aceite, es llamada una superficie hidrofílica y al mismo tiempo, superficie oleofóbica.

Obviamente, las partículas en solución hidrofóbica no son totalmente hidrofóbicas, ellas son ciertamente humedecidas por agua y usualmente una ó dos monocapas de agua son más o menos adsorbidas fuertemente sobre la superficie de la partícula.

PROPIEDADES DE SOLUCIONES HIDROFOBICAS

Hemos visto que en soluciones hidrofóbicas coloidalmente estables tales como en soluciones de arcilla en agua, las partículas individuales son dispersadas homogéneamente en el líquido. Tal dispersión

puede permanecer virtualmente sin cambiar por un tiempo largo. No obstante, varios cambios ocurren en tales sistemas, aunque en muy bajo grado, indicando que el sistema no es realmente estable en sentido termo dinámico.

Si las partículas son más pesadas que el líquido, pueden asentarse lentamente, y la homogeneidad de la solución es perturbada. -- Además la lenta perturbación de las partículas toma lugar (envejecimiento).

Finalmente, también en una solución estable, una muy pequeña aglomeración de partículas puede ocurrir.

ASENTAMIENTO: El grado de asentamiento de las partículas en una dispersión coloidal estable depende del tamaño y forma de las partículas y de la diferencia entre la densidad de las partículas y del líquido.

Las partículas grandes de suspensiones y de soluciones gruesas, se sedimentan dejando una partícula libre flotando en un líquido. En soluciones dispersadas finamente, el asentamiento puede ser efectivamente contrarrestado por difusión de fuerzas.

ENVEJECIMIENTO.- La gran interfase entre partículas y líquido es la base de la energía libre interfacial. Puesto que un sistema tiende a bajar sus energías libres, hay una tendencia para una reducción espontánea de la superficie de área de las partículas.

REOLOGIA DE ESTRUCTURAS COLOIDALES.

La deformación viscosa puede ser modificada como sigue:

$$\sigma_c = \eta \frac{dv}{dx} \quad \dots \quad I$$

Donde, τ_s es la fuerza de corte por unidad de área, η es el coeficiente de viscosidad y d/dx es el gradiente de velocidad.

SUSPENSIONES.- Una suspensión tiene una más alta viscosidad que el líquido suspensor. En suspensiones diluidas el efecto es relativamente pequeño y puede ser considerado simplemente una consecuencia de un incremento d/dx entre partículas en el líquido, como contraste al promedio del gradiente de velocidad (d/dx) promedio del volumen de la suspensión. En otras palabras, debido a la presencia de los sólidos, el valor de s de la ecuación (I) debe ser incrementado, aún cuando la viscosidad del líquido permanezca igual.

Referencia (II) Pagina 134

$$\text{Entonces } \eta^b / \eta^L = \left(\frac{dv}{dx} \right) / \left(\frac{dv}{dx} \right) \text{ promedio}$$

Los índices b , L y promedio, se refieren al volumen, líquido y promedio respectivamente. En suspensiones más concentradas hay una interferencia mutua de las partículas suspendidas, tal que la viscosidad volumétrica se incrementa rápidamente. Norton da la relación empírica para suspensiones desfloculadas como:

$$\eta^b = \eta \left[(1-c) + 0.08c + 7.5c^3 \right] \text{ - - - (II)}$$

donde C es la fracción de volumen de sólidos presentes.

$$\text{Michaels, presenta } \eta^b / \eta^L = 1 + \left[1.25c / (1-c/0.74) \right]^2 \text{ - - - (III)}$$

Cada ecuación indica un rápido incremento en la viscosidad en la manera en que el contenido de sólidos se incrementa para producir una suspensión concentrada. La elección entre estas dos relaciones empíricas es menos importante que la definición de la fracción del

volúmen que actua como un sólido en suspensión. Esto puede ser un volúmen efectivo e incluye no sólo el sólido propio sino también la capa de la superficie adsorbida, la cual incrementa significativamente el volúmen en dimensiones coloidales. Entonces el grado y naturaleza de la floculación son variables importantes, las cuales no son incorporadas dentro de las ecuaciones (II) y (III). Estas ecuaciones son mostradas gráficamente en la (Fig. 11) para partículas floculadas del tipo "arista-superficie" (Fig. 12-a). De otro modo si la floculación es "cara-cara" (Fig. 12-b) el volúmen efectivo de los sólidos es mucho más pequeño y de hecho es menor que una suspensión desfloculada.

El efecto de la "Floculación" sobre la viscosidad es mostrado en la (Fig. 11). A valores de pH menores de 6, hay una floculación "orilla-cara", de las partículas lisas de arcilla coloidal. Cuando se agrega una "base", y el "pH" se incrementa, ocurre la desfloculación, y la viscosidad decrece hasta 1% del valor floculado. Tales cambios son de mayor significancia en los procesos de formación de materiales cerámicos.

La viscosidad de una suspensión es también sensitiva al grado del esfuerzo cortante. Esto es mostrado en la (Fig. 13) el cual nos da viscosidad contra el recíproco del grado del esfuerzo cortante. En las suspensiones más concentradas, la viscosidad decrece en la manera como los rangos de deformación cortante se incrementa (y el recíproco del grado de deformación cortante decrece). Esta propiedad reológica no ideal es llamada "Tixotropia" y es común a barbotinas y pastas.

Nuestra atención ha sido dirigida hacia coloides con dos partículas dimensionales debido a su variación estructural que tiene un notable efecto sobre la floculación y el comportamiento del flujo así como muchos otros materiales exhiben comportamiento coloidal inherente. Por ejemplo en suspensiones con valores bajo de pH la alúmina coloidal desarrolla una superficie positiva, anfotéricamente en suspensiones de alto "pH", esto desarrolla una superficie negativa. En cada caso, la dispersión o desfloculación ocurre como resultado de una mutua repulsión de partículas. En suspensiones neutras, hay un rango intermedio de "pH" donde las partículas pueden ser desfloculadas debido a las adsorciones positiva y negativa que ocurre.

PASTAS. - Las pastas pueden ser definidas como estructuras coloidales (sólido-líquidas) que son plásticas y se comportan como semisólidos. Como tales ellas tienen una fracción de volumen de sólidos bastante grande para que las características de fluidos se pierdan. Por ejemplo las fuerzas gravitacionales no producen de inmediato, un nivel de superficie. De hecho, las pastas tienen a veces, un campo de resistencia finito bajo rangos razonablemente rápidos de resistencia a la deformación.

En general, un incremento en el contenido del líquido de una pasta decrece el campo de resistencia y el módulo de corte, e incrementa la deformación de ruptura (Tabla 3).

Así como una pasta con estructura "orilla-cara" puede ser parcialmente rígida, en tanto que una estructura "cara-cara" permitirá vaciar con poca resistencia el esfuerzo cortante, no obstante que

el contenido de líquido en cada uno es el mismo. Más ampliamente la plasticidad puede ser influenciada por algún factor el cual - afecta la estructura. Por ejemplo, asumamos que la estructura -- "arista-superficie" de la (Fig. 12) es agitada. Las fuerzas externas super-impuestas pueden temporalmente destruir la estructura "orilla-cara" y entonces efectivamente decrece la rigidez produciendo un proceso "TIXOTROPICO" de otro modo, un líquido bajo de estructura coloidal "cara-cara" puede perder algo de plasticidad si la vibración destruye los planos de deslizamiento altamente - orientado. El decrecimiento resultante en plasticidad y "aparente" decrecimiento en contenido de líquido es llamado "Dilatancia ó Reopexia".

Comportamiento de pastas vs contenido de líquido de Arcilla
con un rango de deformación intermedio. *

% H ₂ O	Tensión de esfuerzo cortante Kgs/cm ²	Módulo Elastico de corte. Kgs/cm ²	Tensión % Ruptura
35	7.3	107.4	11
40	3.9	58.5	42
50	0.9	29.3	65

* Adaptada de Norton I.H. Elements of Ceramics,
Reading Mass: Addison-Wesley (1952) pag. 73
Referencia (II) pag. 37

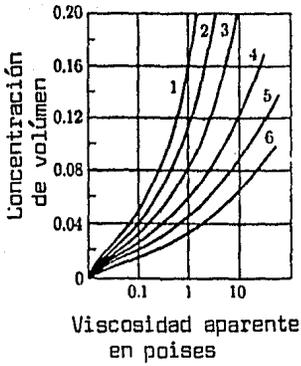


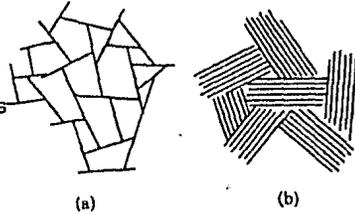
Figura 11.- La viscosidad aparente de algunas suspensiones, con decremento de tamaños de partícula. Los diámetros esféricos equivalentes de las partículas floculadas son:

- (1) 6.4 a 12.8 μ ;
- (2) 3.2 a 6.4 μ ;
- (3) 1.6 a 3.2 μ ;
- (4) 0.8 a 1.6 μ ;
- (5) 0.4 a 0.8 μ ;
- (6) 0.2 a 0.4 μ .

Referencia II Pag. 135.

Figura 12.- Floculación de placas coloidales

- a) Floculación arista - superficie
- b) Floculación cara - cara



Referencia II Pag. 108.

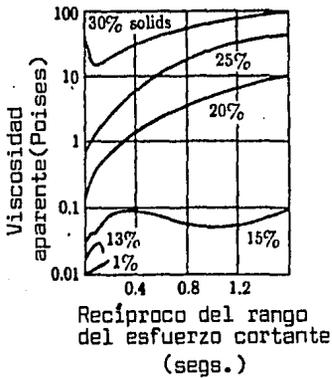


Figura 13.- Viscosidad contra el recíproco del esfuerzo cortante.

Referencia II Pag. 136.

" CAPITULO IV "

"VACIADO DE ARCILLAS"

El vaciado de arcillas es un proceso largamente establecido el cual utiliza una suspensión coloidal. La suspensión coloidal llamada también barbotina, es deshidratada por medio de un molde poroso. Después de la formación de un depósito de un grosor deseado la suspensión remanente es drenada, el depósito deshidratado es todavía más amplio y el molde es removido. En este punto, la mezcla en verde (producto no quemado) tiene propiedades parecidas a una pasta coloidal de baja agua.

La ventaja primaria del vaciado de suspensiones es que se pueden moldear formas intrincadas usando éste método. Más ampliamente, esto tiene sus ventajas económicas por requerimientos de producción limitada, lo cual hace a este una forma de operación industrial cuando, productos de pared delgada tienen que ser formados de materia prima no plástica, como en el caso de piezas de alta alúmina y tubos de termopar.

Podemos discutir los principios que gobiernan el vaciado de suspensiones más convincentemente si comparamos los procesos para filtración. En ambos casos hay diferencias de presión las cuales causan difusión de agua a través de los sólidos acumulados. La filtración utiliza presión positiva sobre el lado de la suspensión o un vacío parcial sobre el lado de la salida ó ambas.

La presión diferencial en vaciado de suspensiones resulta de la acción capilar la cual arrastra el agua dentro del molde. El depósito incrementa su espesor en un grado proporcional a la velocidad en que el agua fluye a través de él. Esto puede ser mostrado

y será aproximadamente

$$dL/dt = \Delta P / 2CL$$

$$t = CL^2 / -\Delta P$$

Referencia II Pag. 245

Donde, t es tiempo, L es grosor del depósito y ΔP es la diferencia de presión. La constante C incluye la viscosidad del líquido el contenido del líquido de la suspensión, el factor de empaque dentro del depósito y el recíproco del coeficiente de permeabilidad. Por lo tanto la atención debe ser dada a:

- 1) La naturaleza de la suspensión coloidal.
- 2) La estructura del depósito.
- 3) El comportamiento de la absorción del molde.

Una suspensión coloidal con un alto contenido de líquido forma un depósito pequeño debido a que el agua considerable puede ser filtrada a través del depósito, y el gradiente de absorción en el molde, puede ser reducido. Conversamente, una suspensión de baja viscosidad es requerida para asegurar el relleno de los contornos del molde y para evitar burbujas de aire atrapadas. Esto por lo tanto es aparente, que en la defloculación es importante que haya un máximo de fluidez con un mínimo contenido de líquido.

Una manera de control es a través de adiciones de Silicato o carbonato de sodio para ajustar el pH (Fig. 14). (Experimento realizado en caolinita).

Las partículas equiaxiales forman un depósito relativamente permeable (en contraste a las capas o dos partículas dimensionales). Es por esta razón entre otras, que es deseable incluir sílica molida,

u otros materiales en suspensiones, si no están desde antes, presentes como impurezas en la arcilla. Sin, la adición de tales materiales, se formará un depósito altamente orientado y no permeable.

EMPAQUETAMIENTOS DE LAS ARCILLAS.

Las partículas, no son esféricas, muchas de ellas tienen forma de placas mientras otras son redondas como rodillos. Debido sólo a las consideraciones geométricas hay una tendencia de ellas a asentarse, empacarse ó deslizarse unas sobre otras en ciertos caminos preferentes. Las placas tienden a apilarse unas con otras en forma paralela. Las arcillas con partículas orientadas muestran diferentes propiedades en la dirección de apilamiento que perpendicular a el, como es visto en permeabilidad diferencial, contracción de secado, resistencia en verde, contracción de quemado y resistencia en quemado.

La orientación de las partículas de arcilla ocurre más rápidamente en el proceso cerámico de vaciado, trabajar con arcillas completamente plásticas elimina tal orientación.

a) PROPIEDADES DE FLUJO DE LAS ARCILLAS.

Las mezclas agua-arcilla muestran varios tipos de flujo, dependiendo de la naturaleza de las arcillas y también de las adiciones solubles realizadas.

A menudo algunas suspensiones de arcilla puede parecer que fluyan como líquido, ellas raramente se comportan como líquidos homogéneos los cuales mostrarán flujo viscoso "Newtoniano". En la (Fig. 15)

se muestran varios tipos de flujo.

El flujo Newtoniano se presenta en líquidos ideales, y es aquel que responde instantáneamente a una tensión y con un grado de -- flujo directamente proporcional a la tensión.

Esto significa que si graficamos tensión contra flujo, obtendremos una línea recta (Fig. 16).

FLUJO BINGHAM. - Como ocurre en la mayoría de las suspensiones -- cerámicas, el flujo no ocurre hasta que se haya acumulada alguna tensión aplicada. Las mezclas las cuales requieren una tensión -- acumulada para fluir y que sin embargo tienen flujo directamente proporcional al nivel de tensión tienen flujo Bingham (Fig. 17). Ambos flujos Newtoniano y Bingham son procesos reversibles. Esto significa que si la tensión es reducida, el flujo responde inmediatamente y decrecerá.

FLUJO TIXOTROPICO. - Este flujo define mezclas las cuales muestran un incremento en flujo no proporcional a la tensión aplicada. - Conforme la tensión es incrementada la mezcla repentinamente fluye mucho más fácil, significando que ocurre un rápido decremento en viscosidad. Mezclas con este tipo de flujo, también necesitan una tensión acumulada para iniciar el flujo. (Fig. 18).

FLUJO DILATANTE. - Este tipo de mezclas muestran un repentino decremento en flujo con el incremento en la tensión. Esto sonará -- improbable, este fenómeno puede ser muy extremo. Suspensiones -- de este tipo son difíciles de mezclar debido a que conforme se -- incrementa el mezclado la suspensión se hace más fluida.

La (Fig. 19) muestra como mezclas dilatantes muestran un repenti -- no decremento en el rango de flujo con el incremento de la ten--

sión.

b) MECANISMOS DE DESFLOCULACION

Se tiene la posibilidad de estabilizar una suspensión de arcilla invirtiendo la carga positiva del borde en una carga negativa, - de este modo ambas asociaciones borde-cara y borde-borde de las placas de arcilla serán eliminadas o al menos altas concentraciones de electrolito serán requeridas para estabilizar tales asociaciones por atracciones de Van Der Waals. Hay razones verdaderas para asumir que los agentes desfloculantes conocidos para suspensiones de arcilla invertirán la carga de la doble capa del borde. Debido a que los aniones de los agentes desfloculantes son conocidos por ser adsorbidos por las arcillas, es probable que la inversión de la carga del borde es el resultado de la adsorción del anión en los bordes. La capacidad de adsorción de la arcilla por los aniones es usualmente un poco más pequeña y a veces difícil de medir. Tal capacidad baja de adsorción, será realmente esperada si la comparativamente pequeña área de borde de superficie -- estuviera en el sitio de la adsorción. Una inversión de la carga positiva del borde está de acuerdo con la observación de que la movilidad electroforética de las partículas de arcilla se incrementa sobre la adición de pequeñas cantidades de desfloculantes químicos.

Estas observaciones tan buenas como otras, soportan el concepto que el invertir la carga del borde por la adsorción del anión, - es el mecanismo de la desfloculación química de la arcilla. De aquí se deriva que esto viene a aclarar que pequeñas cantidades de desfloculantes químicos tienen un gran efecto sobre el compor

tamiento del flujo de suspensiones de arcilla floculada. En primer lugar, solo pequeñas cantidades de desfloculantes son necesarias para construir una doble capa negativa sobre la pequeña superficie del borde y en segundo lugar, la ruptura de la configuración donde borde y cara-borde de las placas de arcilla puedan tener un efecto drástico real sobre la rigidez de la suspensión floculada originalmente.

FLOCULACION.- Asumamos que tenemos una suspensión de arcilla en agua, con dispersión uniforme de las partículas en el volumen -- del líquido (Fig. 20).

Para que ésta condición se torne inestable, las partículas se -- agruparán formando agregados de partículas individuales de arcilla como se muestra en la (Fig. 21)

Este proceso se llama "Floculación" y es acompañado por un marcado incremento en la viscosidad (decremento en flujo). Casos extremos de floculación resultan en total depositación de los sólidos -- en el piso del recipiente.

DESFLOCULACION.- Una condición dispersada y estable, puede ser -- reestablecida de un estado floculado por el proceso de desfloculación. El estado de desfloculación es la condición deseada para -- barbotinas cerámicas vaciadas; los sólidos son dispersados uniformemente en el líquido, formando una suspensión estable. Cuando -- las barbotinas son formuladas, se adicionan electrolitos para asegurar un estado desfloculado. Los electrolitos introducen los cationes necesarios para afectar el intercambio catiónico. El proceso de intercambio catiónico causa que las partículas de arcilla --

obtengan una carga neta negativa, causando la dispersión de los sólidos dentro del líquido.

El factor básico en la desfloculación de una arcilla es, desde luego, la presencia de partículas coloidales de arcilla, las cuales son susceptibles a la acción de adiciones químicas. La fluidez de una barbotina, depende de la repulsión entre estas partículas, la viscosidad mínima es determinada por la cantidad total de arcillas coloidales presentes y su naturaleza.

En la (Fig. 22) se dan curvas para la relación viscosidad-desfloculante de cuerpos con diferentes contenidos de arcilla coloidal. Se puede ver que la barbotina de alto contenido de arcilla coloidal puede ser desfloculada a una baja viscosidad a menudo esto requiere más desfloculante.

En estudios sobre los dos desfloculantes básicos "Carbonato y Silicato de Sodio" se dedujo que la causa fundamental de su diferente acción fué que: la hidrólisis de la soda ash (Carbonato de Sodio), dá desfloculante hidróxido de sodio y ácido carbónico, mientras que la hidrólisis del silicato de sodio dá ambos, álcalis libre y también ácido silícico el cual es un coloide protector.

Se encontró que la desfloculación de ciertos cuerpos de arcilla son fácilmente realizables por la adición de coloides protectivos los cuales decrecen la tendencia a "Flocular", pero que hay una cantidad óptima de tales sustancias después de las cuáles otras adiciones son dañinas.

c) VACIADO DE PASTAS

El vaciado de arcillas es un proceso largamente establecido el cual

utiliza una suspensión coloidal. La suspensión llamada también - Slip, es deshidratada por medio de un molde poroso. Después de - la formación de un depósito de un grosor deseado, la suspensión remanente es drenada y el depósito es todavía más amplio y entonces el molde es removido. En este punto la mezcla en verde (producto no quemado) tiene propiedades parecidas a una pasta coloidal de bajo contenido de agua.

Podemos discutir los principios que gobiernan el vaciado de suspensiones más convincentemente si comparamos los procesos para - filtración. En ambos casos hay diferencias de presión las cuales causan difusión de agua a través de los sólidos acumulados. La - filtración utiliza presión positiva sobre el lado de la suspensión o un vacío parcial sobre el lado de la salida (o ambas). La presión diferencial en vaciado de suspensiones resulta de la - acción capilar la cual arrastra el agua dentro del molde. El depósito incrementa su espesor en un grado proporcional a la velocidad en que el agua fluye a través de él.

MOLDES

Muchas composiciones son materiales potenciales para moldes, pero el yeso de París, es usado para moldes. Sus ventajas son:

- 1.- Relativo bajo costo.
- 2.- Procedimientos simples para producir modelos del molde matriz.
- 3.- El hecho que sus porosidades pueden ser controladas.
- 4.- El hecho de que pueden ser secados y reusados.

Solo el 3er. inciso será atendido. La porosidad de un molde de -

yeso y de aquí sus habilidades para drenar las suspensiones, es en proporción al contenido original de agua en la de yeso (Fig. 23-a) La resistencia de un molde es desde luego disminuída por el alto poder de absorción, así también como el grado de absorción es rápidamente incrementado cuando hay un gran espacio de poros dentro -- del molde (Fig. 23-b)

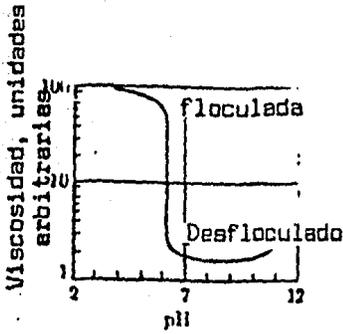


Figura 14.- Viscosidad vs pH en partículas de Caolinita coloidal. La floculación ocurre por las atracciones cara-arista. La defloculación ocurre cuando el cambio en pH remueve las cargas positivas.

Referencia II Pag. 136.

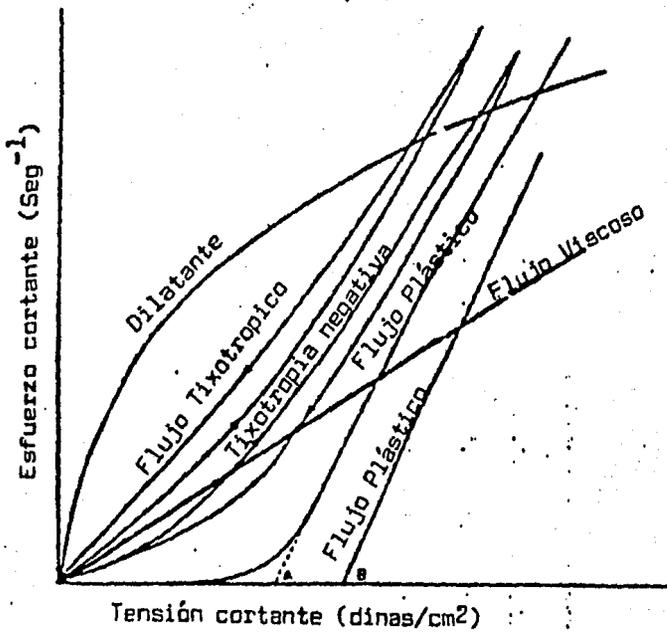


Figura 15.- Tipos de Flujo.

A, punto de cedencia mínimo extrapolado
B, punto de cedencia mínimo.

Referencia III Pag. 58.

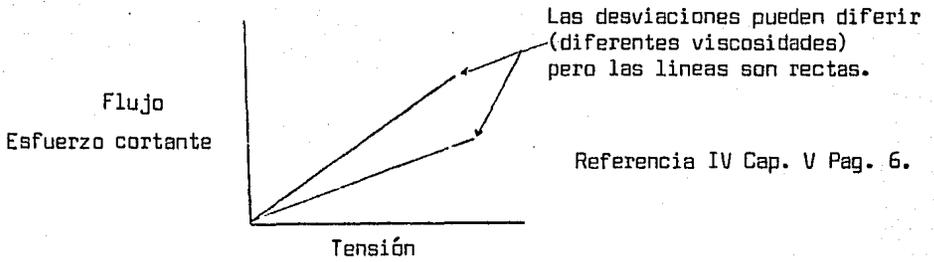


Figura 16.- Líquido newtoniano.

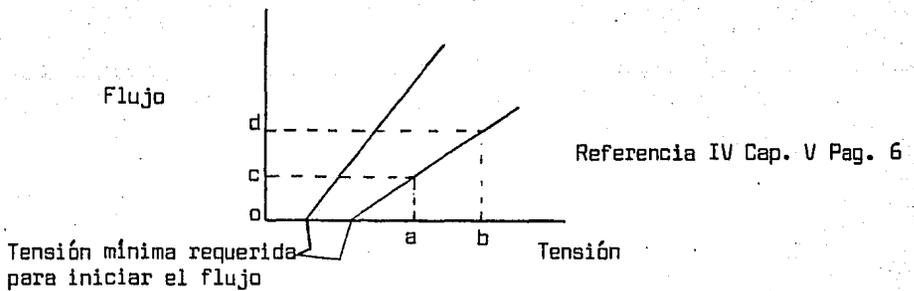


Figura 17.- Flujo Bingham.

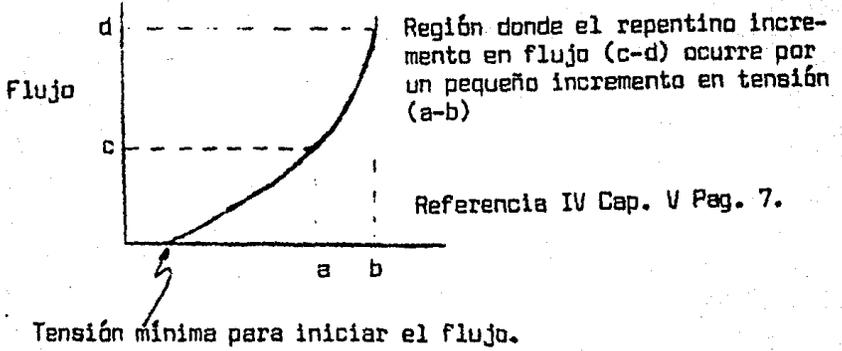


Figura 18.- Flujo Tixotrópico.

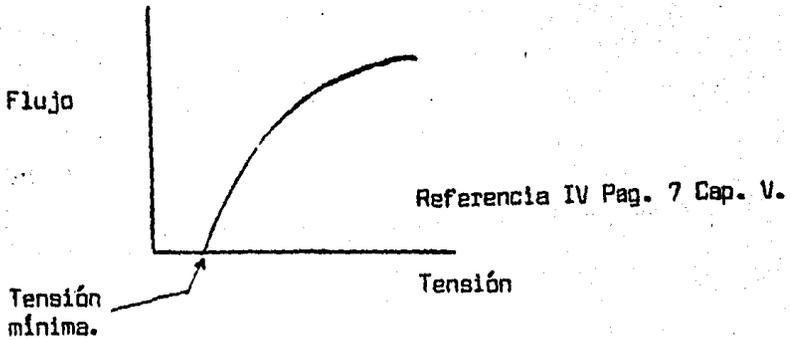


Figura 19.- Flujo Dilatante.

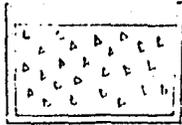


Figura 20.- Coloides suspendidos en agua. Condición estable.

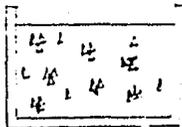
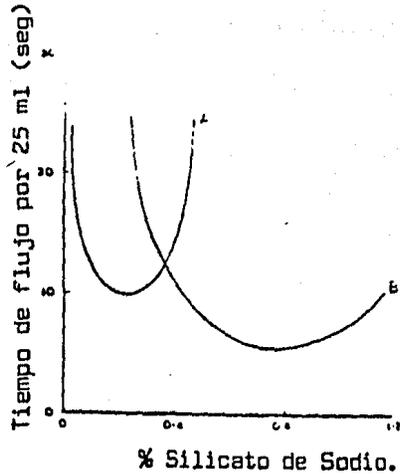


Figura 21.- Estado floculado.



Referencia III Pag. 756.

Figura 22.- Curvas de viscosidad-electrolito mostrando el efecto del contenido de arcilla coloidal sobre el requerimiento y el rango de desfloculación. Barbotina A con 7.5% y Barbotina B con 15% de arcilla coloidal.

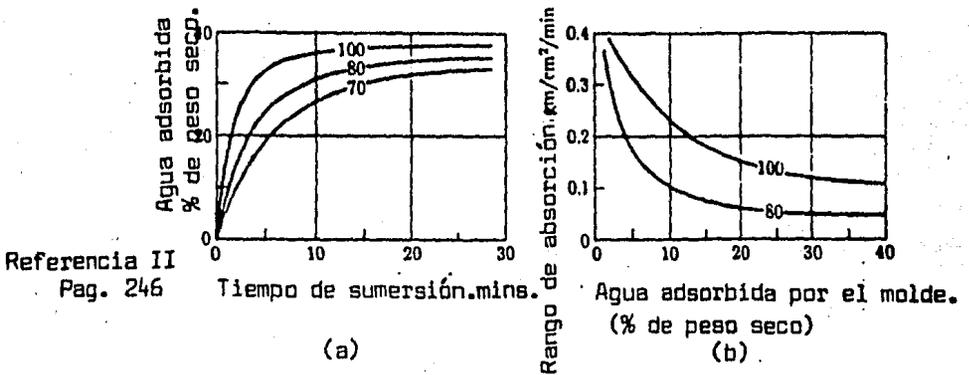


Figura 23.- Rango de absorción contra agua adsorbida. Los números 70, 80 y 100, indican las libras de agua agregada a - 45 Kgs. de yeso en la mezcla original. Mayor cantidad de agua produce un molde más poroso y de ahí la más rápida adsorción en la suspensión en barbotinas vaciadas.

" CAPITULO V "

" MANUFACTURA A ESCALA INDUSTRIAL "

En la manufactura a escala industrial intervienen una serie de factores y equipos que a continuación serán brevemente descritos para llevar a cabo la producción de piezas cerámicas por el método de vaciado de pastas desfloculadas llamadas "Barbotinas".

1.- Materia Prima.- La materia prima se recibe en diferentes tamaños de partícula. Para el proceso a que nos estamos refiriendo, el tamaño de partícula va desde 20 mallas (0.85 mm) hasta menos de 325 mallas (0.045 mm).

2.- Pruebas de Laboratorio.- Antes de sufrir cualquier proceso, la materia prima tiene que ser sometida a un control de calidad por parte del Depto. de Laboratorio e cual consiste en determinar: análisis químico y temperatura de reblandecimiento de cada material.

3.- Molienda.- Para llegar a obtener la granulometría de 20 mallas, la materia prima sufre una reducción de tamaño de partícula en un molino chileno desde 10 cms hasta (4.75 mm), a continuación se pasa por una serie de mallas o tamices, hasta lograr el tamaño de partícula deseada, en este caso de 20 mallas. (0.85 mm)

4.- Tolvas.- La materia prima que tiene el tamaño de partícula adecuado para el proceso, se almacena en recipientes llamados "Tolvas", para de aquí utilizarlo directamente en el proceso.

5.- Pesaje.- Con objeto de que el material sea dosificado correctamente por peso dentro de la mezcla, este es pesado con la mayor exactitud en un carro báscula con exactitud de + 5 kgs., ya

que errores mayores de este peso harán variar la composición química del producto.

6.- Dosificado.- Este se realiza en porcentaje de la sig. forma para una mezcla típica.

- 1.- Agua
- 2.- Agente desfloculante
- 3.- Arcillas (Material - 325 mallas)
- 4.- Caolín (Material 20 mallas)

7.- Mezcladora.- Recipiente para mezclar los materiales que intervienen en el producto y cuyas capacidades dependen de la cantidad de material a mezclar o de la cantidad de piezas a producir, pero que debe tener como características importantes el contar con 2 - velocidades de mezclado. Primera ó inicial de 100-120 rpm, para integrar las arcillas con el agua y el agente que realiza la desfloculación de éstas, la segunda o final de 50 - 60 rpm para integrar los materiales de tamaño partícula mayor y agitar la mezcla durante 12 hrs.

8.- Pruebas de laboratorio y Vaciado.- Después de haberse tenido en agitación por 12 hrs. a la mezcla, se realizan las siguientes pruebas para conocer la calidad de la barbotina: densidad, viscosidad y flúidez, propiedades de suma importancia para obtener una buena calidad en las piezas. Una vez realizadas estas pruebas y - después de efectuar los ajustes necesarios a la mezcla se procede a vaciar.

9.- Moldes.- El vaciado de la barbotina, se realiza en moldes _ de yeso, el yeso con que se hacen los moldes, debe reunir las - características de tener una buena absorción, de este molde de pende que se tengan defectos o no en la pieza. El molde de yeso es el modelo de la pieza que se va a formar. Una vez que se ha_ llenado el molde con la mezcla, esta se deja dentro del molde - por espacio de 6 hrs., en este lapso de tiempo el molde va absorbiendo el agua de la barbotina hasta dejar una pasta.

Al termino de las 6 hrs. se abren los moldes y se dejan las pie_ zas dentro de ellos hasta ser maniobrables sin que sufran defor_ mación.

10.- Secado y Quemado.- El secado se realiza en secadores apropia_ dos donde este pueda ser controlado desde la temperatura ambien_ te hasta la temperatura de secado total a 110°C para evitar grietas internas que puedan desarrollarse en el quemado.

El quemado o cocción de las piezas para desarrollar la liga cerá_ mica se realiza en un horno periódico tipo colmena en el cuál el control de la temperatura puede llevarse a cabo con gran presi_ ción. La temperatura máxima de cocción es de aprox. 1300 - 1400°C según la calidad que se trate.

11.- Selección y Pruebas.- La selección de las piezas se realiza en base al aspecto, medidas y deformación de los mismos. Las prue_ bas de laboratorio consisten en comprobar: la resistencia mecáni_ ca, deformación de las piezas a altas temperaturas soportando car_ ga, resistencia al choque térmico y punto de reblandecimiento a - la máxima temperatura.

12.- Empaque.- El empaque es un aspecto muy importante ya que de este depende que las piezas lleguen a su lugar de destino en buenas condiciones y sin maltratos.

13.- Envíos.- La etapa final es el envío, el cual normalmente se realiza por camiones hasta el destino final que es el cliente.

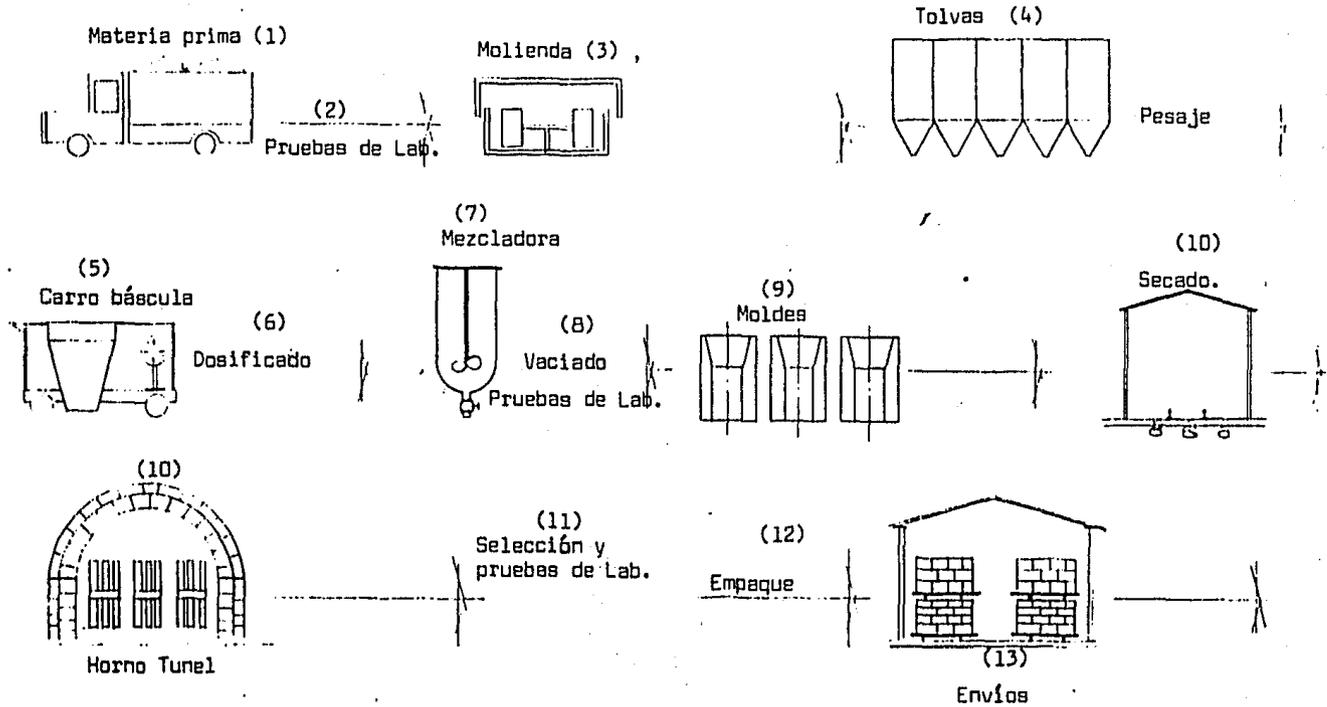


DIAGRAMA DE FLUJO

" CAPITULO VI "

"DESARROLLO EXPERIMENTAL"

A continuación se hará una breve descripción del desarrollo experimental.

En diversas industrias hay procesos que utilizan piezas refractarias las cuales deben ser producidas por el método de vaciado a partir de arcillas desfloculadas.

La desfloculación de arcillas es un tanto difícil ya que no se puede predecir el comportamiento de las mezclas al hacer variaciones en los agentes desfloculantes.

Este estudio se realizó con el objeto de conocer el comportamiento de tres diferentes tipos de desfloculantes y las variaciones sufridas en una mezcla de prueba al variar los porcentajes de estos en un rango determinado.

Para llevar a cabo este estudio se tomó una mezcla hipotética de 60% de Al_2O_3 y 25% de SiO_2 . La cual constó de arcilla, caolín y bauxita conteniendo los sigs. análisis químicos para obtener el porcentaje total de Al_2O_3 y SiO_2 .

Material	%	% Al_2O_3	% Al_2O_3 en mezcla	% SiO_2	% SiO_2 en mezcla
Arcilla	35	38.45	13.45	45.13	15.79
Caolín	15	34.40	5.16	46.70	7.00
Bauxita	<u>50</u>	85.00	<u>42.50</u>	6.00	<u>3.00</u>
	100		61.11		25.79

Es importante conocer el contenido total de Al_2O_3 en las piezas refractarias, ya que de éste parámetro, depende la temperatura de servicio del refractario.

FASE EXPERIMENTAL EN LABORATORIO

La materia prima a granel como el caso de la bauxita y el caolín fué reducida de tamaño de partícula desde 10 cms. como se recibe hasta un tamaño de (0.85 mm) como fué empleada.

Esta reducción se realizó de la siguiente forma: El material con tamaño de 10 cms se pasó por un molino chileno en el cual sufrió una reducción hasta obtener partículas de (5.6 - 4.75 mm) A continuación se pasó por una serie de mallas ó tamices en donde se obtuvo la partícula deseada que fué de 20 mallas ó tamaño de partícula óptima para poder desarrollar la mezcla.

El material a desflocular (arcilla) se recibe en un tamaño de -- partícula de 20.0m.

DESFLOCULANTES

Los desfloculantes empleados fueron:

Carbonato de sodio (Na_2CO_3) en estado sólido con el que se -- abarcó una gama desde 0.01% hasta 0.1% en peso.

Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) en estado sólido, con este des-- floculante se abarcó una gama desde 0.01% hasta 0.1% en peso.

Silicato de sodio (Na_2SiO_3) en estado líquido, con este otro -- desfloculante se abarcó una gama desde 15% hasta 25% en peso.

EQUIPO:

Para pesar los materiales como la arcilla, el caolín y la bauxita se empleó una balanza con exactitud de 0.01 grs.

Para pesar los desfloculantes, se empleó una balanza analítica.

El mezclado se realizó en una mezcladora de propelas de 3 velocidades.

MEZCLA

Se prepararon mezclas de 1500 grs. para cada una de las pruebas realizandose el mezclado de la sig. forma:

- 1.- Se colocó el porcentaje total de agua en un recipiente.
- 2.- Se adicionó el agente desfloculante y se mezcló por tres minutos hasta ser disuelto totalmente en el agua.
- 3.- Se adicionó lentamente el porcentaje de arcilla con objeto de disolver los grumos que se forman por la finura de la misma, al terminar de agregar toda la arcilla se dejó mezclar por 15 minutos en todos los casos para efectuar el desfloculado.
- 4.- A continuación se agregó el caolín con tamaño de partícula de (0.85 mm) en forma lenta para poder ser integrado a la pasta de arcilla.
- 5.- Por último se adicionó la bauxita de tamaño de partículas de (0.85 mm) también en forma lenta.

Después de agregar todos los materiales, se dejó la mezcla en agitación lenta por espacio de una hora. para homogeneizar los materiales y eliminar el aire atrapado con objeto de hacer más denso el refractario. Antes de proceder a llenar los moldes de yeso con la mezcla, se realizan las siguientes adiciones:

a) Fluidéz, esta propiedad es muy importante ya que sirve para conocer si la cavidad del molde va a ser bien llenada.

Esta propiedad se mide en un aspecto llamado copa Ford.

d) Densidad, es la otra propiedad medible e importante ya que

teniendo una densidad alta, la pieza tendrá una alta resistencia mecánica. Esta propiedad se realiza pesando una cantidad de mezcla en un recipiente de volumen conocido y reportando el resultado en grs/cm³.

Una vez que fueron checadas estas propiedades, se procedió a vaciar dentro del molde de yeso con dimensiones de: largo = 20 cms ancho = 11 cms. y grueso = 2 cms., el tiempo de permanencia -- fué de 12 horas con el objeto de que el yeso absorba la mayor cantidad de agua y quede una pasta que pudiera ser maniobrable. Después de las 12 hrs. de permanencia se desmoldeó la placa y se dejó a temperatura ambiente por 12 horas. más para permitir que el agua que no fué absorbida por el molde se eliminara en el medio ambiente evitando con esto tener grietas internas de secado por expulsión violenta del agua.

Aún cuando el material ha eliminado la mayor cantidad de agua en las dos etapas anteriores, todavía queda agua remanente dentro de la placa por lo que se le dió un secado dentro de una estufa con temperatura controlada, desde temperatura ambiente hasta 110°C con incrementos de 50°C/hr y con 4 horas de permanencia a máxima temperatura.

Después del secado, el quemado o cocción de las piezas se realizó en un horno tunel cuya temperatura máxima de quemado fué de 1370°C con un avance de 55 minutos por espacio dentro del horno, temperatura a la cual se realiza la liga cerámica en este tipo de composiciones refractarias.

Por último las piezas quemadas fueron sometidas a las siguientes pruebas: Resistencia mecánica, % de Absorción, % de porosidad y densidad de la placa, construyendo con los datos, una serie de gráficas para ilustrar y concluir mejor el objetivo de este estudio

" CAPITULO VII "

" RESULTADOS Y DISCUSION "

En este capítulo discutiremos las observaciones realizadas en el desarrollo experimental así como los resultados obtenidos, para finalmente llegar a la conclusión de este estudio.

Se habló en capítulos anteriores, que pequeñas adiciones de des--floculantes, sobre pastas de arcillas tienen una gran influencia sobre el comportamiento de estas. por lo que para este estudio se se abarcó una gama pequeña. Comenzaremos analizando los siguientes desfloculantes.

Carbonato de Sodio (Na_2CO_3) sólido.- Con este agente se abarcó -- una gama desde 0.01% en peso, hasta 0.1% en peso, gama en la cual se esperaba tener primeramente a valores bajos una floculación, - pasando por la desfloculación óptima a valores intermedios y final-- mente con los valores altos obtener nuevamente la floculación.

Los resultados obtenidos fueron condensados en la Tabla No. 4 y - pueden observarse en las gráficas 1A, 2A, 3A, 4A, y 5A de las cua-- les realizaremos la descripción.

FLUIDEZ.-

En la gráfica No. 1A observamos que no hay valores de fluidez des-- de 0.01% - 0.05 de agente desfloculante, lo que significa que la arcilla no sufrió la acción del desfloculante. físicamente se ob-- servó una mezcla pastosa que no pudo ser vaciada, lo cual se re-- fleja en las siguientes gráficas 2A. 3A, 4A. y 5A, de las cuales no aparecen datos.

Llegando al valor de 0.06% de desfloculante, se obtuvo una cierta fluidez medida en segundos lo cual nos indica que el efecto de la

fluidez medida en segundos lo cual nos indica que el efecto de la desfloculación comenzaba a hacerse notar.

En el valor de 0.07% de Na_2CO_3 , se encuentra el valor más alto -- de fluidez con 7 segs. lo cual nos indica que la desfloculación -- ha sido realizada y que valores mayores o menores que éste sólo -- llegarán a producir floculación como se nota en los siguientes va -- lores.

De 0.08 - 1.0% de Na_2CO_3 , la fluidez desciende considerablemente -- aún cuando puede ser vaciada la mezcla, se ven afectadas las pro -- piedades del refractario final lo cual es observado en las gráfi -- cas números 2A, 3A, 4A y 5A.

DENSIDAD DE MEZCLA, Gráfica 2A.- Al no tener fluidez la mezcla, - en los valores de 0.01 - 0.05%, el recipiente donde se realizó -- la determinación de la densidad no pudo ser bien llenado, conte -- niendo espacios vacíos lo cual disminuye el valor de la densidad. Llegando a 0.06% de Na_2CO_3 se encuentra un valor de 2.31 grs/cm^3 con 0.07% se encuentra el valor más alto que es de 2.48 grs/cm^3 -- lo que significa que tenemos una suspensión bastante homogénea. - En los valores de 0.08 - 0.1% se ve un decremento en densidad de -- la mezcla por el asentamiento de partículas, observándose dos es -- tratos uno de partículas de arcilla y caolín y otro de agua a con -- secuencia del exceso de desfloculante.

POROSIDAD.- En la gráfica 3A se pueden ver los resultados de poro -- sidad después de haberse realizado la cocción del material viaia -- do.

En el valor de 0.06% encontramos una porosidad de 37% esto debido

a que la defloculación no se hallaban en su punto óptimo, quedando demasiado aire atrapado en la mezcla.

En el valor de 0.07% encontramos 34% de porosidad, valor aceptable donde se realizó la defloculación óptima, y donde la suspensión quedó homogénea.

En los valores de 0.08 - 0.1% de Na_2CO_3 , la porosidad se reduce, y esto es lógico debido al asentamiento de partículas lo cual se traduce en una floculación de la mezcla, quedando una placa sumamente densa.

DENSIDAD.- La Gráfica 4A nos muestra valores de densidad volumétrica de placas que han sido sometidas a una cocción a 1370°C.

Con un porcentaje de 0.06 de Na_2CO_3 se obtuvo una densidad de -- 1.91 grs/cm³, pero que no puede ser tomada como aceptable, ya que si lo relacionamos con el valor de la porosidad podemos ver que hay demasiado aire atrapado.

A un valor de 0.07% de defloculante, se alcanza una densidad de 2.18 grs/cm³ cuyo valor relacionado con la porosidad nos indica que este valor es el más aceptable.

En los valores de 0.08 - 0.1% del defloculado, se observa un incremento en la densidad, esto como se explicó anteriormente va ligado al asentamiento de partículas por la floculación y se relaciona también con los valores de porosidad quedando placas altamente densas para el tipo de material y el proceso utilizado.

RESISTENCIA A LA FLEXION.- Por último tenemos en la gráfica 5A - graficados los valores de la resistencia a la flexión obtenidos en las placas quemadas.

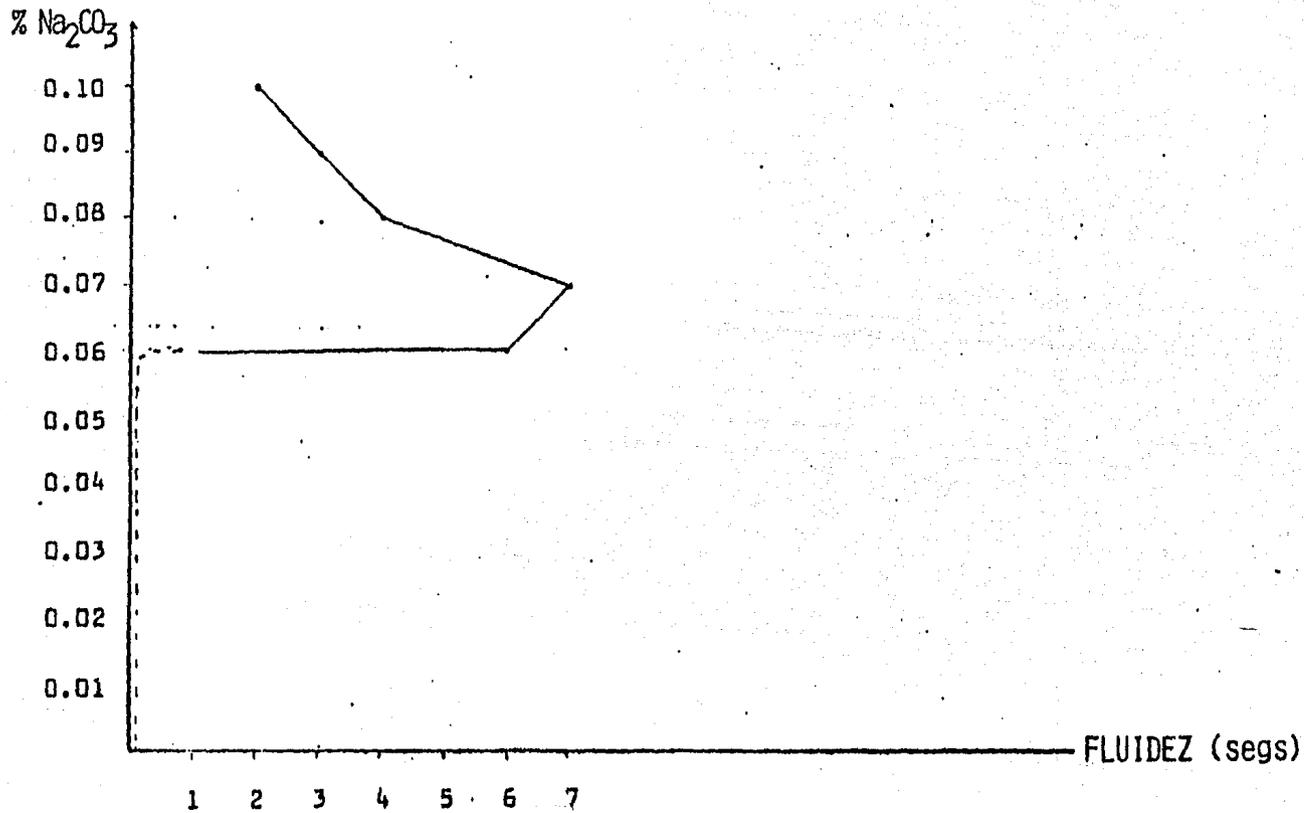
TABLA 4

PROPIEDADES OBTENIDAS CON EL DESFLOCCULANTE Na_2CO_3

MEZCLA	% Na_2CO_3	MEZCLA		PLACA QUEMADA		RESIST. FLEXION Kgs/cm ²
		FLUIDEZ segs.	DENSIDAD grs/cm ³	POROSIDAD %	DENSIDAD grs/cm ³	
I	0.01	---	---	---	---	---
II	0.02	---	---	---	---	---
III	0.03	---	---	---	---	---
IV	0.04	---	---	---	---	---
V	0.05	---	---	---	---	---
VI	0.06	6.0	2.31	37	1.91	1464
VII	<u>0.07</u>	<u>7.0</u>	<u>2.48</u>	<u>34</u>	<u>2.18</u>	<u>1562</u>
VIII	0.08	4.0	2.40	33.5	2.20	1513
IX	0.09	3.0	2.35	32.0	2.30	1489
X	0.10	2.0	2.28	29.0	2.40	693

GRAFICA # 1A

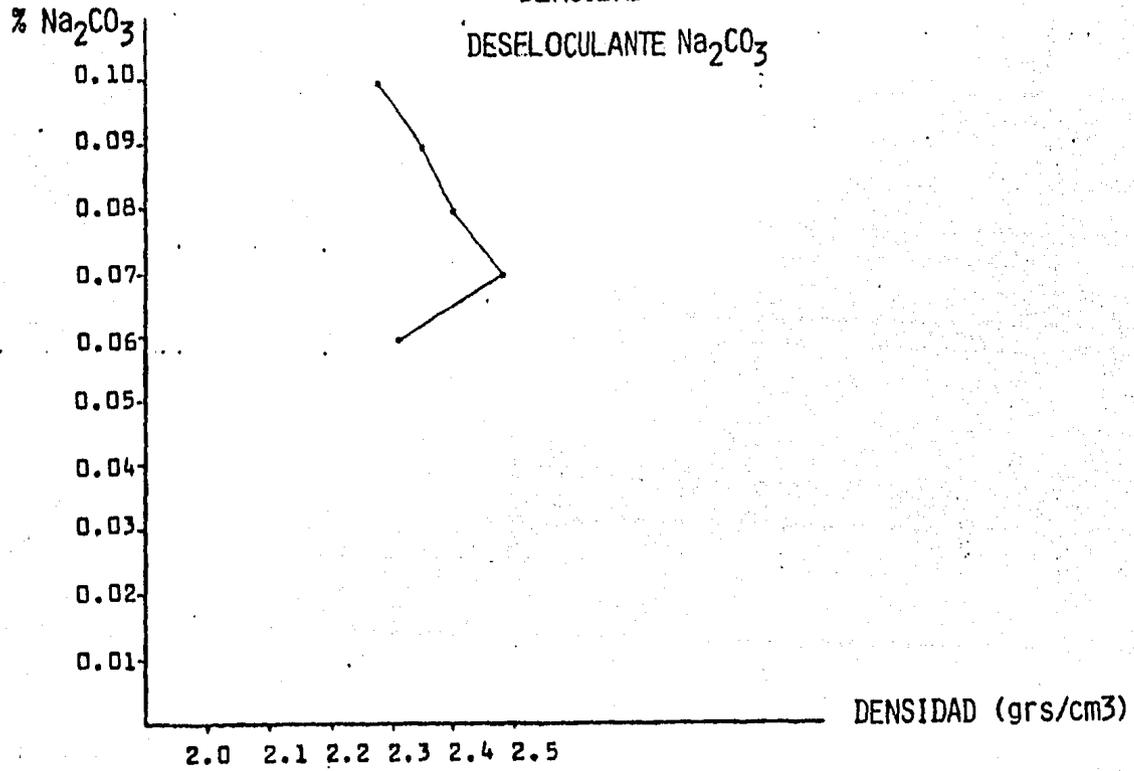
FLUIDEZ
DESFLOCULANTE Na_2CO_3



"GRAFICA 2A"

DENSIDAD

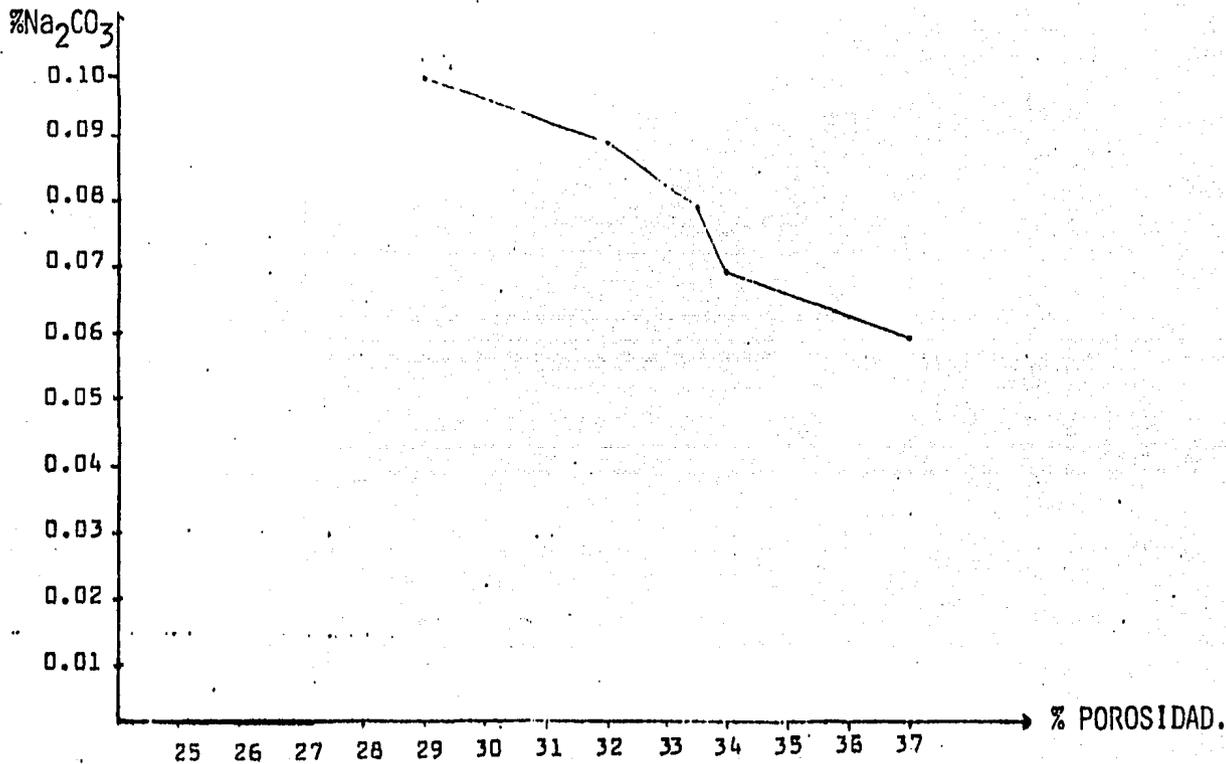
DESELOCULANTE Na_2CO_3



"GRAFICA 3A"

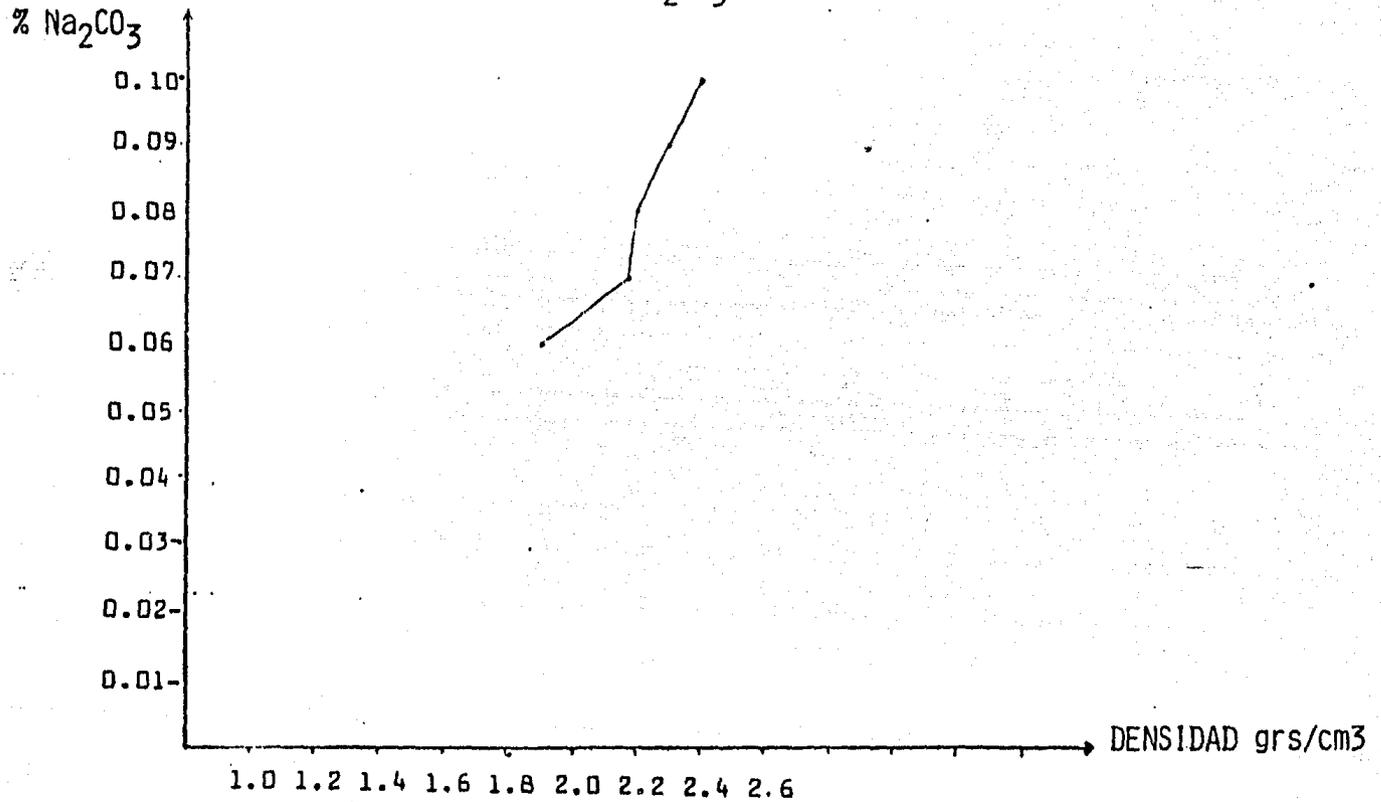
POROSIDAD.

DESFLOCULANTE. Na_2CO_3



GRAFICA 4A

DENSIDAD DE PLACA QUEMADA
DESFLOCULANTE Na_2CO_3



GRAFICA 5A

RESISTENCIA A LA FLEXION

%Na₂CO₃

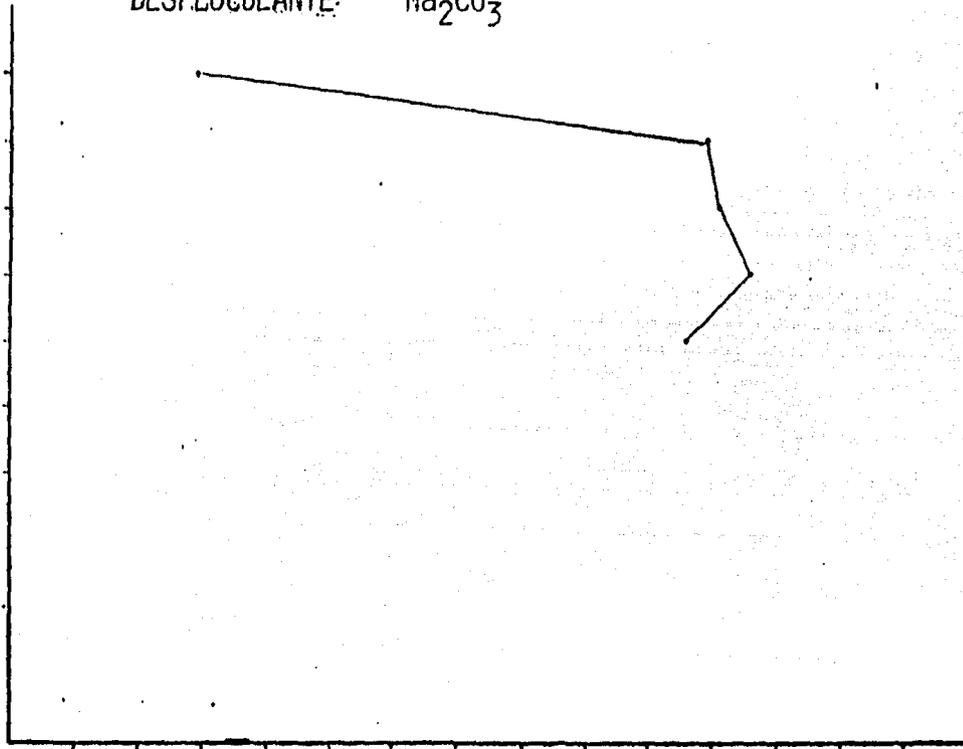
DESFLOCULANTE:

Na₂CO₃

0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01

500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900

RESIST. FLEXION. kgs/cm²



En segundo lugar analizaremos el desfloculante sólido pirofosfato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{O}_7$).

Este desfloculante tiene características semejantes al carbonato de sodio por lo que se abarcó la misma gama que al anterior, - - principiando desde 0.01% en peso hasta 0.10% en peso. Los resultados obtenidos se condensan en la Tabla No. 5 y puede observarse el comportamiento de este desfloculante en las gráficas 1B, 2B 3B 4B y 5B, de las cuales se hará una descripción a continuación.

FLUIDEZ.- Gráfica No. 1B.- En esta gráfica observamos que desde 0.01% en peso de desfloculante hasta 0.04% la arcilla no sufrió el efecto de la desfloculación por lo que físicamente no se pudo vaciar la mezcla en los moldes de aquí que no se aparezcan valores en este rango.

Con este desfloculante se observa que la reacción de desfloculación se realiza con mayor velocidad que con el carbonato, encontrando el primer valor de fluidez con 0.05% y dos segundos, pero observándose una precipitación excesiva de sólidos separándose del líquido lo cual favoreció este tiempo tan corto de fluidez. Sin embargo se efectuó el vaciado de una placa para conocer como se afectaban las propiedades finales del refractario.

Con el valor de 0.06% de desfloculante se vió un menor efecto de precipitación sin embargo la velocidad de 3 segundos nos marcó la pauta para considerar que aún no se lograba la óptima desfloculación.

Al llegar al 0.07% de desfloculación, como se observa en la gráfica se obtiene el mayor tiempo siendo este de 5 segs. y físicamente obteniendo una suspensión homogénea.

A valores mayores como 0.08 - 0.10 la fluidez aumenta rápidamente notándose físicamente una precipitación de sólidos como en el valor de 0.05%. También se observa que de 0.08 a 0.09 no hay variación en fluidez lo que nos indica una estabilidad en la floculación para llegar con 0.10 de Pirofosfato de sodio al valor más alto que fué 1 segundo de velocidad de fluidez.

Densidad de Mezcla.- Gráfica 2B.- Al no realizarse una buena defloculación los valores en densidad se ven afectados de la siguiente forma:

Con 0.05% de defloculante tenemos una densidad de 2.05 grs/cm³ - por no tener una mezcla homogénea, teniendo dos estratos uno de material grueso en el fondo y una semi-mezcla de arcilla agua, lo cual baja la densidad notablemente.

Con 0.06% del Defloculante que estamos analizando, la densidad - permanece sin variación ocurriendo el mismo efecto explicado con 0.05%.

Con 0.07% observamos de acuerdo a la gráfica el valor más alto - siendo este de 2.37 grs/cm³, si la relacionamos con la fluidez - podemos decir que la mezcla se encuentra en suspensión siendo ésta homogénea.

Para los porcentajes de 0.08 - 0.10 de Pirofosfato la densidad - vuelve a bajar, siendo la causa la floculación (asentamiento) de partículas que torna a la mezcla no homogénea volviendo a observarse los dos estratos descritos en la mezcla con 0.05%.

Porosidad, Gráfica 3B. En esta gráfica se observan los valores de

porosidad obtenidos después de la cocción de la placa. Los cuales se constituyen en una de las propiedades del refractario.

Con 0.05% tenemos una porosidad de 41% por la falta de defloculación quedando en la placa huecos por una falta de homogeneización en la suspensión.

A 0.06 la porosidad disminuye hasta 37.2% notándose una mejoría de partículas distribuidas.

Llegando a 0.07 se encuentra una porosidad de 35.5% que relacionada con la fluidez y la densidad de la mezcla nos demuestra que la suspensión llega a su mayor homogeneidad reflejándose en las propiedades de las Gráficas 4B y 5B.

Con porcentajes de 0.08 a 0.09 de defloculante ocurre una floculación de partículas haciendo la placa menos porosa por el conglomerado de estas reflejándose en una menor porosidad como puede observarse en la gráfica que estamos haciendo mención.

Densidad de Placa. Gráfica 4B. En esta gráfica se analizará la densidad de la placa refractaria después de haber sido sometida a la cocción.

El primer valor con 0.05% de defloculante nos da un valor de 1.8 grs/cm³ el cual para este tipo de refractario se considera bajo.

Con 0.06%, se nota un ligero incremento de densidad llegando hasta 1.92 grs/cm³ aún cuando resultó mayor que el anterior, afecta la resistencia mecánica la cual puede observarse en la gráfica 5B.

Otra vez al llegar a 0.07% se encuentra el valor mayor de densidad 2.20 grs/cm³ debido a la mejor y más homogénea distribución granulométrica de las partículas dándonos una resistencia mecánica al-

ta como se observa en la gráfica 58 y de acuerdo con las otras propiedades ya descritas.

Con porcentajes desde 0.08 hasta 0.10 la densidad de la placa quemada aumenta debido a la mayor compactación de partículas flocculadas lo cual se reflejará en la resistencia mecánica.

RESISTENCIA A LA FLEXION Gráfica 58.- En esta gráfica se analizará la resistencia a la flexión, esta prueba esta ligada con la homogeneidad que se tenga en la suspensión y la distribución de la arcilla en la matriz de la placa.

Con valores de 0.05 y 0.06% de desfloculante, los resultados en la resistencia a la flexión son semejantes pero bajos en comparación al valor obtenido con 0.07% y que fué de 1,767 kgs/cm² siendo el más alto debido a que las partículas de Bauxita y caolín quedaron homogéneamente distribuidos en la matriz de arcilla.

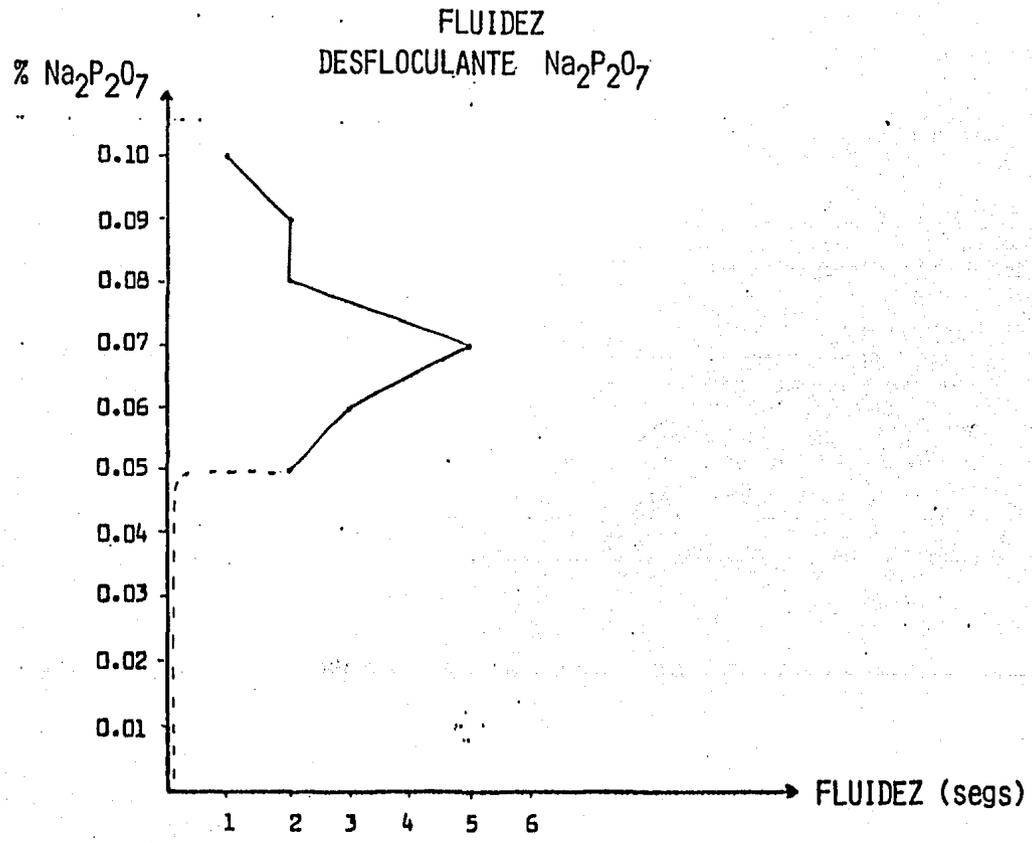
Después de este valor se observa una disminución de la resistencia mecánica con los valores desde 0.08 hasta 0.09% de desfloculante por no tener una matriz homogénea.

Después de este análisis de propiedades podemos concluir que para este tipo de desfloculante el porcentaje de 0.07% es donde se realiza la desfloculación adecuada para este refractario probado.

PROPIEDADES OBTENIDAS CON EL DESFLOCULANTE : $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$

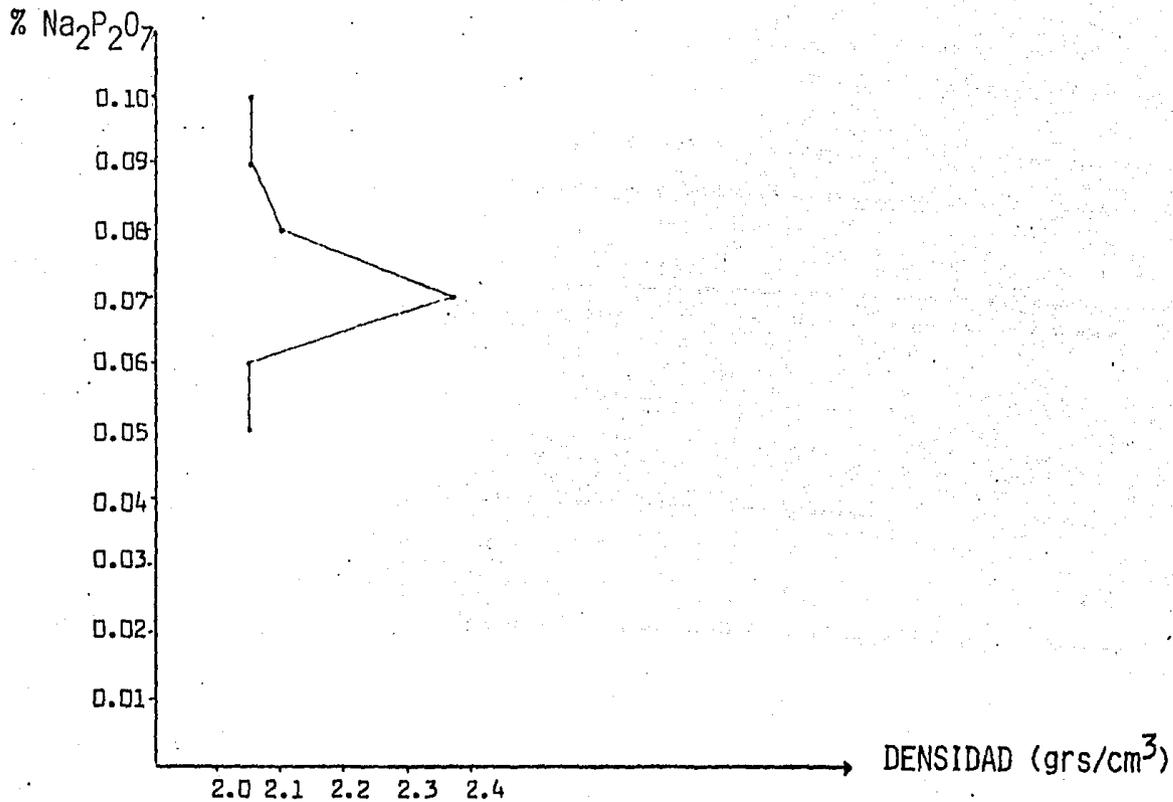
Mezcla	% $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	MEZCLA		PLACA QUEMADA		
		Fluidez Segs.	Densidad gra/cm ³	Porosidad %	Densidad gra/cm ³	Resist. flexión Kgs./cm ²
I	0.01	---	---	---	---	---
II	0.02	---	---	---	---	---
III	0.03	---	---	---	---	---
IV	0.04	---	---	---	---	---
V	0.05	2.0	2.05	41.0	1.80	708
VI	0.06	3.0	2.05	37.2	1.92	703
VII	<u>0.07</u>	<u>5.0</u>	<u>2.37</u>	<u>35.5</u>	<u>2.20</u>	<u>1767</u>
VIII	0.08	2.0	2.10	34.7	2.31	928
IX	0.09	2.0	2.05	35.1	2.41	513
X	0.10	1.0	2.05	34.9	2.40	244

GRAFICA 1 B



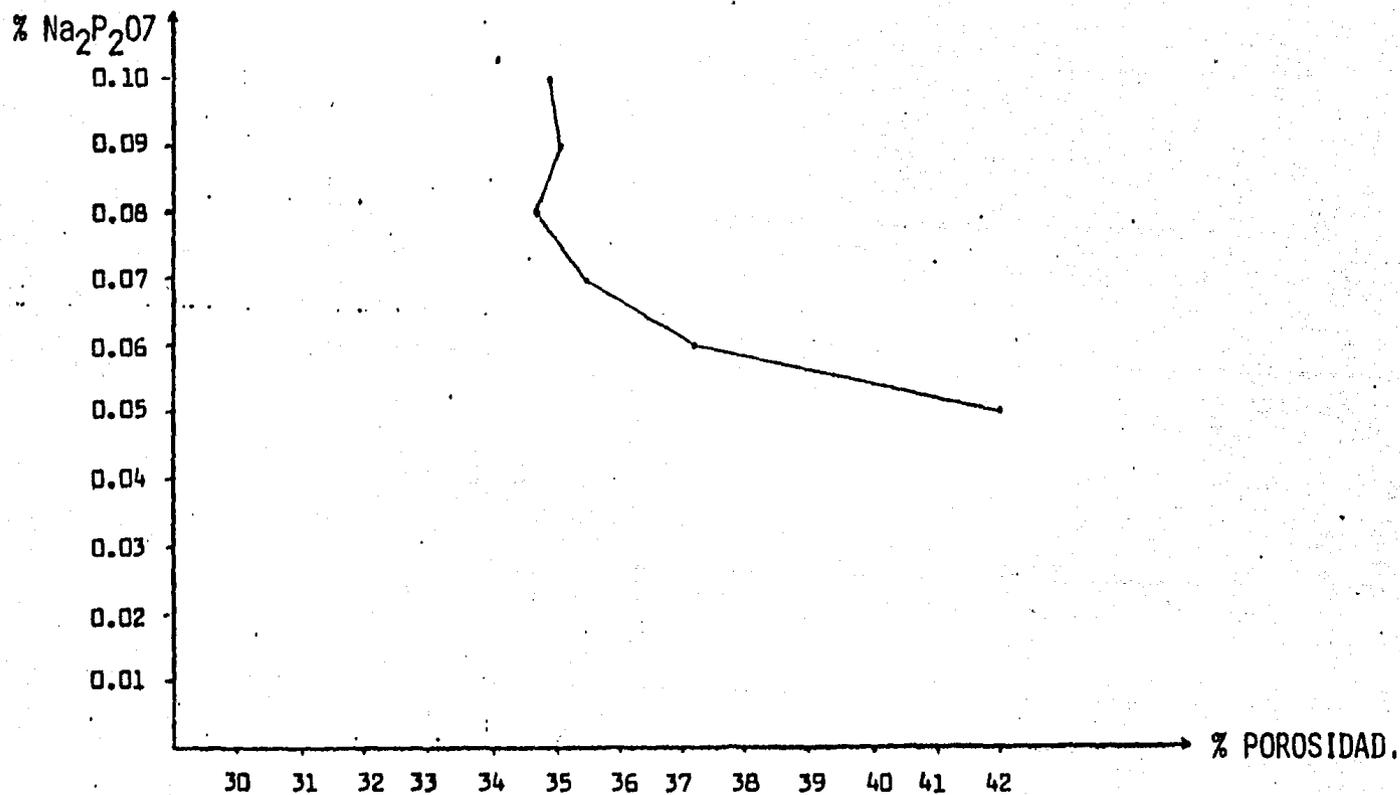
GRAFICA 2 B

DENSIDAD DE MEZCLA
DESFLOCULANTE $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$



GRAFICA 3B

POROSIDAD
DESFLOCULANTE $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$

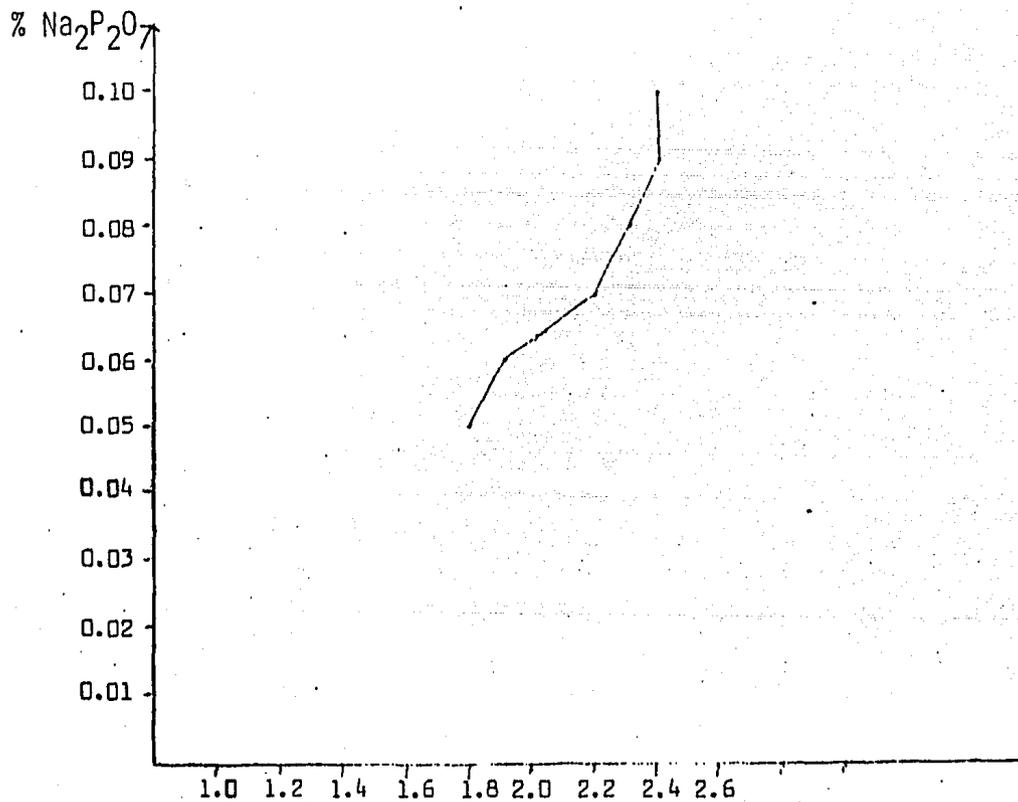


GRAFICA 4B

DENSIDAD DE PLACA QUEMADA

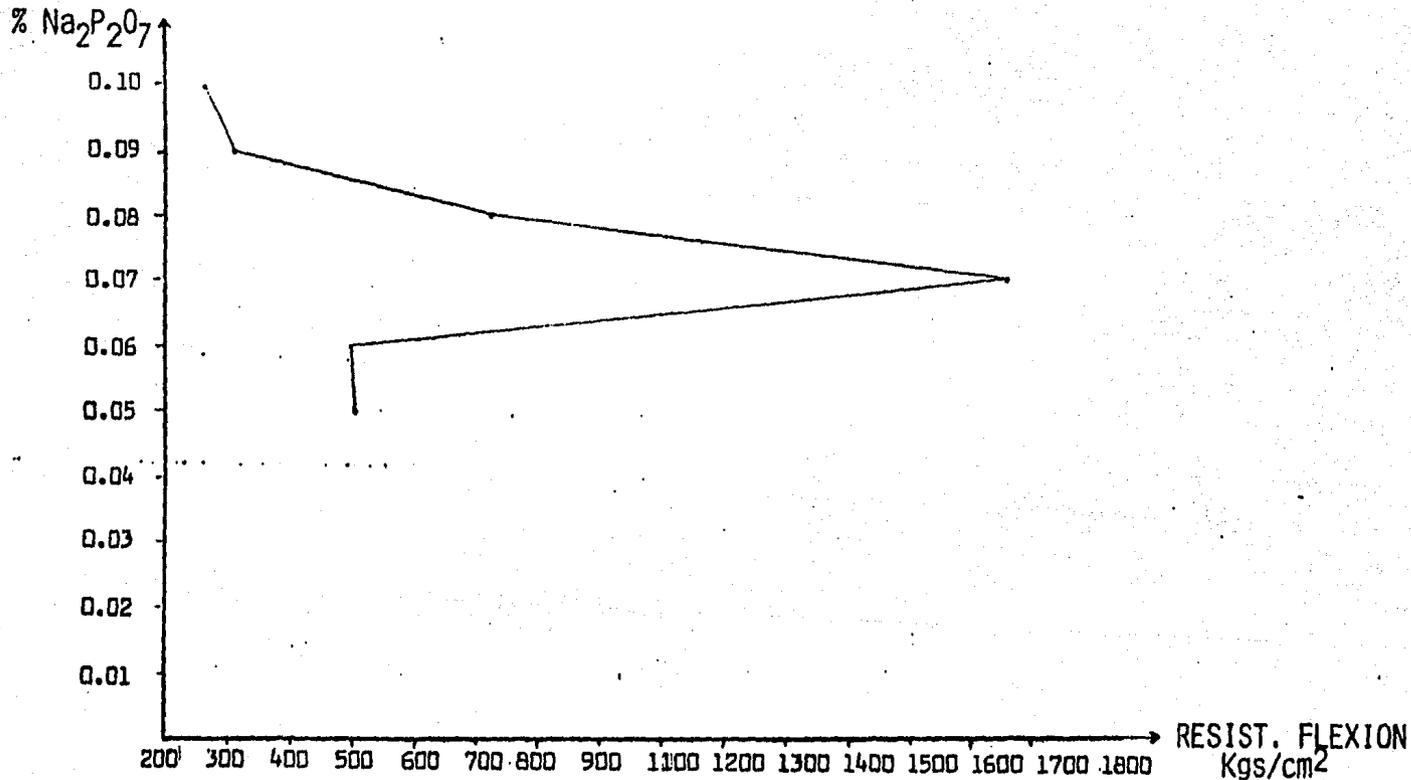
DEFLOCULANTE. $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$

- 101 -



GRAFICA 5B

RESISTENCIA A LA FLEXION.
DESFLOCULANTE $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$



Por último analizaremos el desfloculante líquido Na_2SiO_3 con este desfloculante se abarcó una gama de porcentaje desde 15 hasta 25% en peso debido a que este desfloculante lo tenemos en -- una concentración de 38.7 de sólidos y 61.3% de líquido (agua -- por lo que abarcamos una gama desde 5.8% de Na_2SiO_3 hasta 9.67%. Los resultados son condensados en la Tabla 6.

FLUIDEZ Gráfica 1C.- El primer punto que encontramos con 15% de desfloculante dió una fluidez de 60 segs., aún cuando fluyo la mezcla, no se observó desfloculación en ella, dando placas que no llenaron bien el molde. Esto se observó hasta el 18% de desfloculante punto en el cuál el tiempo de fluidez todavía era muy largo, con las mismas observaciones en las placas vaciadas.

Al llegar al 19% de desfloculante, se observa un cambio sensible en fluidez 9 segs. físicamente se observó una mezcla homogéneamente distribuida en partículas, considerandose este punto como el punto óptimo de desfloculación.

Posteriormente se incrementa el tiempo de fluidez a partir del 20% hasta el 25% llegando hasta 1 seg.

Todos estos datos relacionados con las gráficas 1C, 2C, 3C, 4C, y 5C.

DENSIDAD DE MEZCLA.- Gráfica 2C.- En esta gráfica se relacionan lógicamente los resultados con los datos de la fluidez.

Se observa que con 15% de desfloculante la densidad de la mezcla está en el punto mínimo, debido a que al no tener fluidez el recipiente no fué llevado totalmente, encontrando huecos lo cual hace bajar la densidad.

Como se decía anteriormente los datos de fluidez son observados en esta gráfica por lo que a 19% de desfloculante encontramos el valor máximo de densidad, continuando con el incremento de desfloculante, se observa una disminución en los valores de densidad por que la mezcla sufrió el efecto de la floculación.

POROSIDAD.- Gráfica 3C. Los valores obtenidos en esta gráfica corresponden a material que sufrió el proceso de cocción a 1370°C. Se observan valores altos de porosidad con 15% de desfloculante debido a la cantidad de huecos formados en la placa refractaria por la falta de desfloculación en la mezcla. La porosidad va disminuyendo hasta llegar al 19% de desfloculante donde tenemos un porcentaje de 36.8% de poros donde el efecto de la desfloculación fué el óptimo, posteriormente a 20% de Na_2SiO_3 , la porosidad decrece, para subir bruscamente en los valores de 21 y 22% de desfloculante lo cual nos indica una floculación de la mezcla quedando huecos más grandes en la placa. De 23 - 25% de Na_2SiO_3 se nota un decremento en porosidad por lo denso que quedó el material refractario debido al efecto de la floculación.

DENSIDAD.- Gráfica 4C.- En esta gráfica se analizarán los resultados de la densidad volumétrica de placas refractarias quemadas a 1370°C

Con el 15% del desfloculante probado, encontramos un valor de densidad volumétrica de 1.9 grs/cm³ lo cual es un resultado lógico si relacionamos esto con la fluidez ya que al no ser bien llenado el molde y la placa queda con gran cantidad de poros reflejándose en la baja densidad.

El incremento va siendo proporcional hasta llegar al 19% donde obtuvimos el valor óptimo tanto en fluidez como en densidad de mezcla y porosidad.

De 20 - 25% la densidad va en aumento ya que la placa se forma densa por la floculación del material grueso y más denso.

RESISTENCIA A LA FLEXION.- Gráfica 5C.- En esta gráfica tenemos condensados los valores de resistencia a la flexión de material refractario quemado a 1370°C.

El valor máximo de resistencia lo tenemos con 19% de desfloculante que es donde la suspensión tiene todas las partículas homogéneamente distribuidas, y la matriz de arcilla liga a estas partículas.

Hacia los valores mínimos de porcentaje de desfloculación así como a valores altos las resistencias bajan debido a la no desfloculación de la mezcla.

TABLA 6.-

PROPIEDADES OBTENIDAS CON EL DESFLOCULANTE Na_2SiO_3

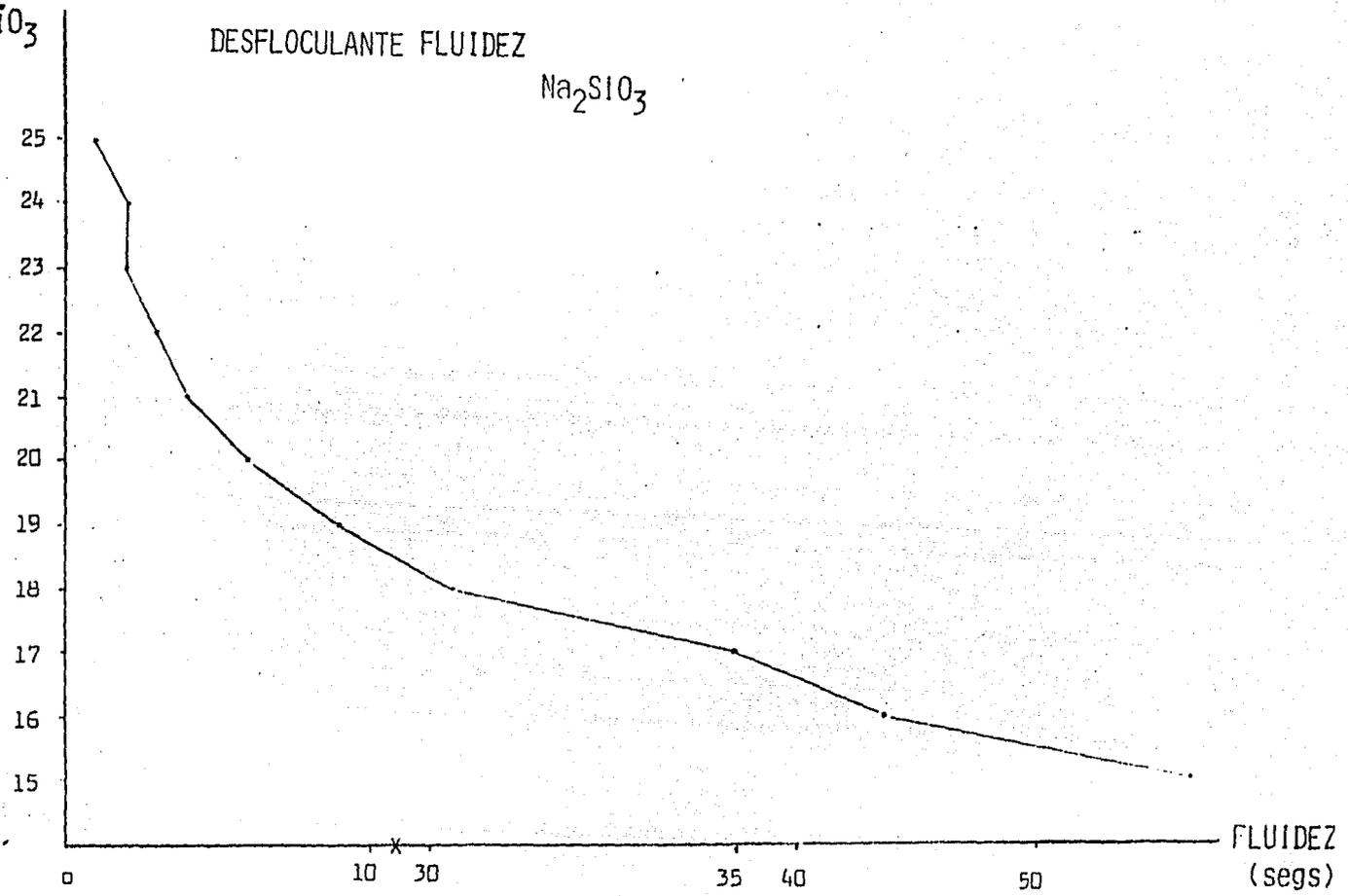
MEZCLA	, % Na_2SiO_3	MEZCLA			PLACA QUEMADA	
		FLUIDEZ, segs	DENSIDAD, grs/cm ³	POROSIDAD, %	DENSIDAD, grs/cm ³	RESIS.FLEXION, Kgs/cm ²
I	15	60.0	2.18	39.5	1.4	654
II	16	50.0	2.34	39.4	1.92	849
III	17	45.0	2.38	38.2	1.94	752
IV	18	35.8	2.42	37.8	2.05	957
V	19	<u>9.0</u>	<u>2.46</u>	<u>36.8</u>	<u>2.16</u>	<u>1513</u>
VI	20	6.0	2.45	36.2	2.14	958
VII	21	4.0	2.37	37.6	2.18	932
VIII	22	3.0	2.33	38.1	2.27	918
IX	23	2.0	2.24	36.1	2.26	859
X	24	2.0	2.15	36.0	2.32	840
XI	25	1.0	2.0	32.5	2.32	790
	

GRAFICA 1C

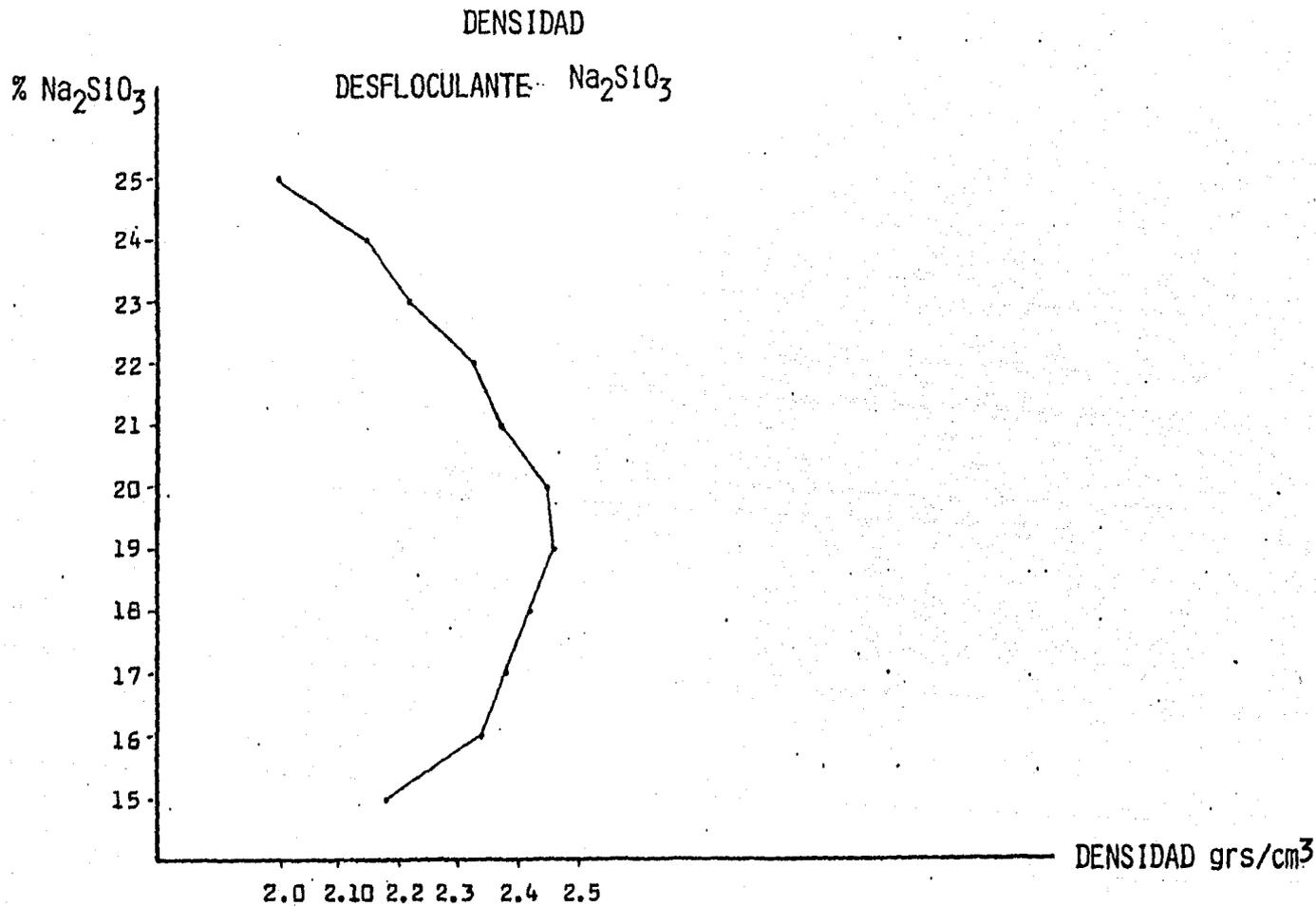
DESFLUCULANTE FLUIDEZ

Na_2SiO_3

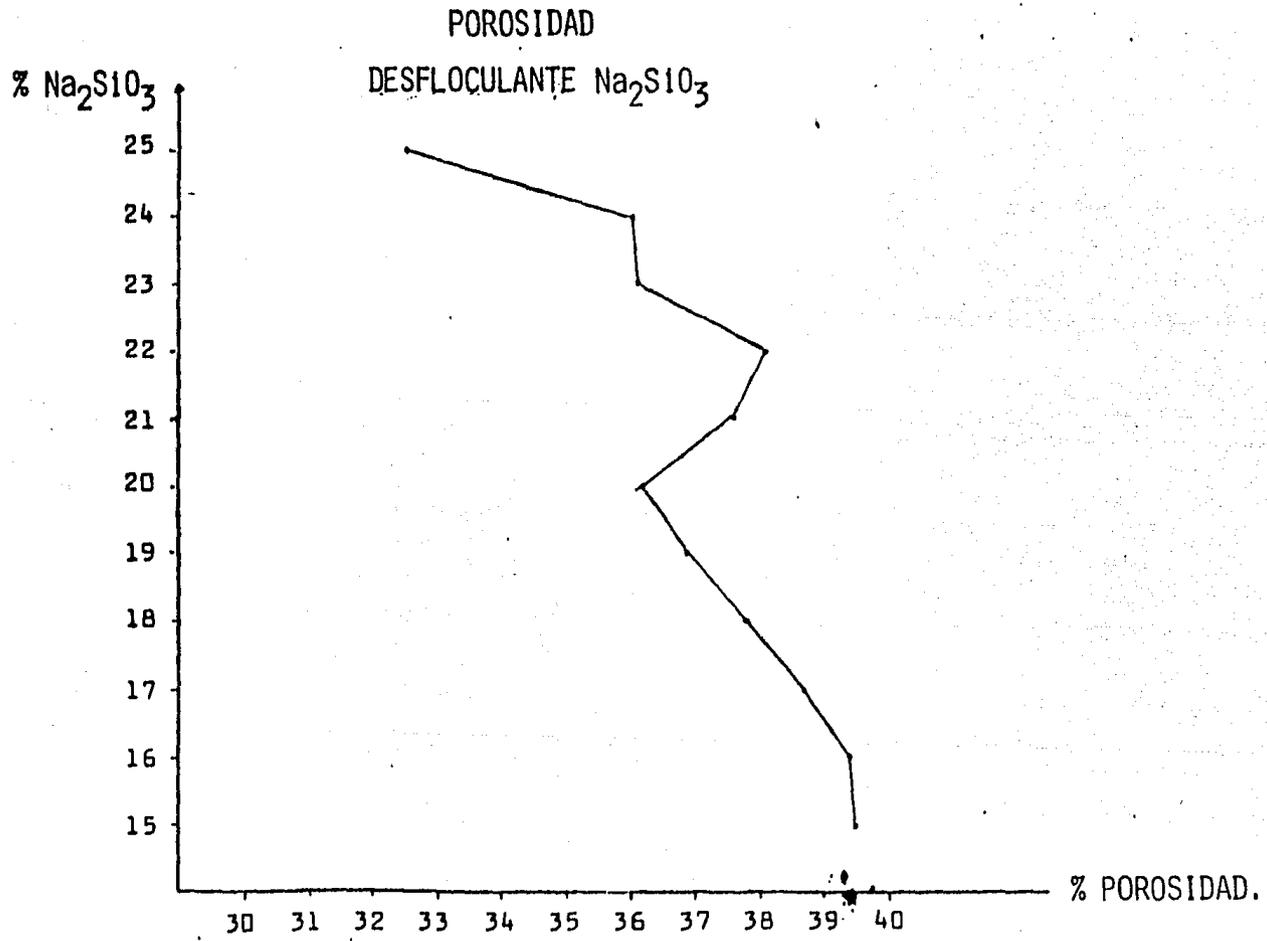
% Na_2SiO_3



GRAFICA 2 C

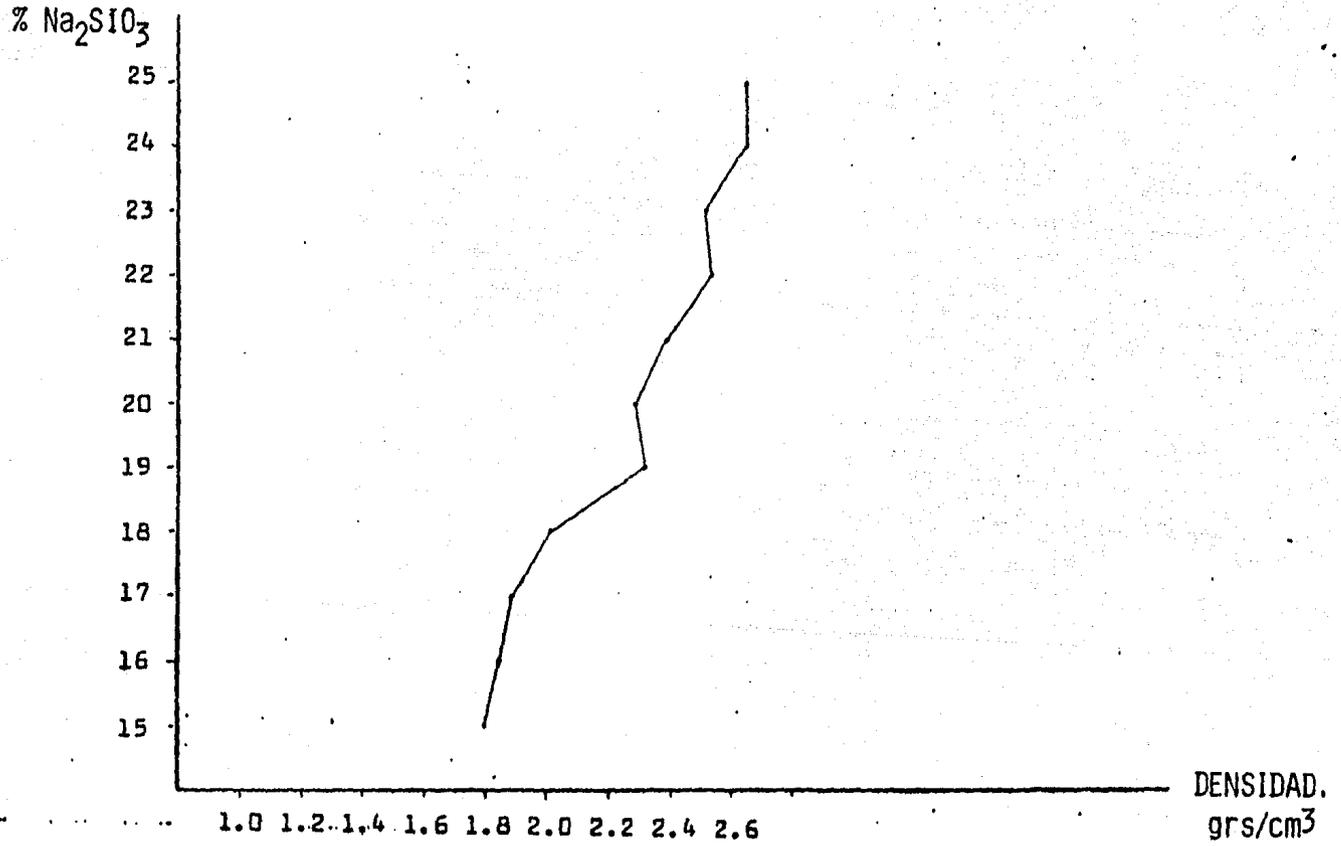


GRAFICA 3C



GRAFICA 4C

DENSIDAD DE PLACA QUEMADA.



GRAFICA 5C

RESISTENCIA A LA FLEXION

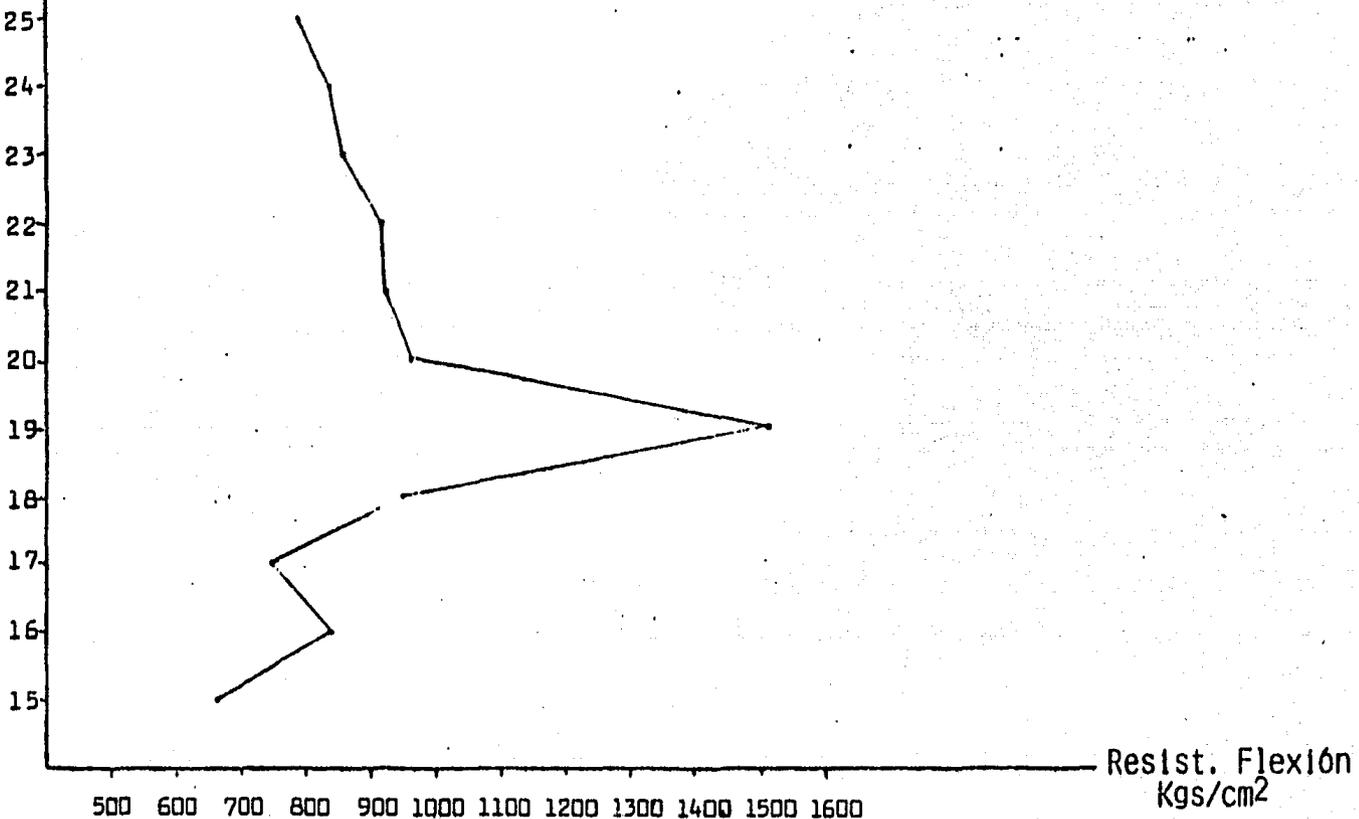
DESFLOCULANTE . Na_2SiO_3

% Na_2SiO_3

25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15

500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600

Resist. Flexión
Kgs/cm²



"CAPITULO VIII"

" CONCLUSION "

Después de haber llevado a cabo el desarrollo experimental donde se observaron los efectos que producen 3 tipos de defloculantes sobre una mezcla de arcilla-caolín-bauxita, con porcentaje variable de composición, y después de conocer las propiedades físicas de una placa refractaria que fué moldeada por el proceso de vaciado, las conclusiones a que se llegaron en este estudio son las siguientes.

Para mezclas de este tipo se encontró que los 3 distintos materiales defloculantes pueden ser utilizados en el proceso de producción de placas refractarias, y que el porcentaje adecuado se basará en el proceso que se siga para la manufactura del refractario.

Va que los cambios en composición química podrán afectar los efectos de la defloculación, cualquier tipo de mezcla diferente al ensayado, tendrá que ser experimentado para encontrar el porcentaje de defloculante óptimo al cual las propiedades sean idóneas.

Para esta mezcla típica, con el carbonato de sodio se encontró que con 0.07% en peso, las propiedades medibles tanto en la mezcla como en la placa refractaria resultaron ser las mejores.

A valores menores, desde 0.01% - 0.05% no se encontró el fenómeno de la defloculación, se habló en capítulos anteriores que la arcilla en solución se comporta como solución hidrofóbica, con lo que adicionando iones de carga opuesta ésta puede ser estabiliza-

da, esta adición de iones que en este caso deben ser de signo negativo se realiza con el Na_2CO_3 , por lo que a valores menores de 0.07% en peso la mezcla no se defloculó ya que no existían la cantidad suficiente de iones negativos para dejar a las partículas de arcilla en suspensión, observándose físicamente un conglomerado de partículas de arcilla produciendo en la mezcla una falta de fluidez, en otras palabras, hubo una floculación. Al seguir adicionando porcentajes de Na_2CO_3 de 1% se fué notando la mejoría en la propiedad llamada fluidez, hasta llegar al 6% en el cual se observó fluidez en la mezcla, pudiendo realizarse el vaciado., - las propiedades del producto quemado nos demuestran que con este porcentaje de defloculante no se llegó a los valores óptimos de las propiedades del producto.

Cuando se adicionó 0.07% de Na_2CO_3 se observó que la mezcla obtenía el mejor valor de fluidez, lo cual indica un balance de cargas negativas actuando en las partículas de arcilla logrando dejar a estas en suspensión estable, reflejándose en los mejores valores obtenidos en las propiedades del producto, tales como -- densidad de mezcla, porosidad, densidad y resistencia a la flexión del producto después de haberse sometido a la cocción.

Se habló también que tanto la falta de iones opuestos como el -- exceso de estos mismos producen en una solución coloidal el mismo efecto, ya que un exceso de iones opuestos nos vuelve a dar una aglomeración de partículas, lo cual se vió reflejado en la adición de carbonato de sodio a valores mayores de 0.07%, observándose un decremento en la fluidez de la barbotina así como en

las propiedades del producto bajando la resistencia a la flexión desde 1562 kgs/cm² con 0.07% de Na₂CO₃ valor máximo hasta 693 -- kgs/cm² valor mínimo con 0.10% de desfloculación.

Después de haber realizado las observaciones anteriores, se concluye que el porcentaje óptimo de desfloculante Na₂CO₃ para obtener una mezcla bien desfloculada y por consiguiente las mejores propiedades en el producto es de 0.07% para una mezcla de este tipo.

Para la misma mezcla se empleó el desfloculante Pirofosfato de sodio con objeto de conocer como era la influencia de este materialen el fenómeno de la desfloculación observandose efectos similares a los ocurridos con Carbonato de sodio con 0.01% de Na₂P₂O₇ no se tuvo la cantidad necesaria de iones negativos para formar la doble capa eléctrica y posteriormente quedar una carga neta negativa, físicamente se observó que la mezcla no tenía fluidez por lo que no se registraron valores desde 0.01% hasta 0.04%, adicionar 0.05% de Na₂P₂O₇ se observó que la mezcla comenzó a tener fluidez sin embargo no se llegó al punto óptimo lo cual fué observado en los resultados de propiedades físicas.

Al llegar al 0.07% de Pirofosfato de Sodio, se obtuvo la desfloculación óptima reflejandose en las propiedades obtenidas como se puede observar en la Tabla 5 donde la resistencia a la flexión fué la máxima, de lo que se concluye que para este desfloculante el porcentaje en el cual se realiza la mejor desfloculación de las arcillas es de 0.07 ya que valores mayores a este producen una floculación.

Para el desfloculante Na_2SiO_3 el cual se adicionó en forma líquida ya que esta es la forma en que es surtido, se encontró que desde valores de 15% en peso se comenzó a tener una cierta desfloculación de arcillas, pero no la mejor ya que obtuvieron valores bajos de propiedades con respecto al 19% donde se encontraron los mejores valores de densidad en mezcla como del producto, así como de resistencia a la flexión, valores mayores de adición al 19% de este desfloculante bajaron las propiedades del producto lo que se traduce en una floculación de la arcilla.

La conclusión final a la que se llega en este estudio de arcillas desfloculadas con tres diferentes tipos de desfloculantes es que para una mezcla del tipo experimentado cualquiera de los tres desfloculantes pueden ser utilizados en los porcentajes en los cuales se hizo mención que se habían obtenido los mejores resultados, teniendo restricciones para el empleo de los mismos las variaciones en composición que se realicen sobre la mezcla, la disponibilidad del mismo así como el costo.

" CAPITULO IX "

" REFERENCIAS "

- I.- H. Van Olphen. An Introduction to clay colloid Chemistry,
(Interscience Publishers a division of John Wiley and Sons, New York - London 1963)
- II.- Lawrence H. Van Vlack. Physical Ceramics for Engineers,
(Addisson - Wesley Publishing Co. Inc., U.S.A 1964)
- III.- Felix Singer and Sonja S Singer, Industrial Ceramics.
(Chemical Publishing, Co. Inc, New York 1963)
- IV.- Andre P. Galliate, Ceramic Correspondence Institute.
(Ceramic Correspondence Institute, 1973)
- V.- F. H. Norton, Refractories. (Mc Graw - Hill Book Co. Inc.
New York, 1949)
- VI.- J. W. Mc Bain, Colloid Science (Boston, D.C. Heath and --
Company, New York, 1950)
- VII.- W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. D.R. Uhlwann, Introducción
to Ceramics,
(John Wiley and Sons, New York 1960)
- VIII.- G. H. Stewart, Science of Ceramics, (Academia Press Lon-
don and New York for the British Ceramic So-
ciety 1962)
- IX.- D.R. Wilder, Cristal Chemistry of the Ceramic Raw Materials
(Iowa State University Ames Iowa, 1968)

- 2 -

X.- E. Ingerson, Clays and Clay Minerals, (Pergamon Press, Inc.
New York, 1957)

XI.- F.J. Pettijohn, Sedimentary Rocks, (Harper and Brothers.
New York 1957).