



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE DISPERSANTES INORGÁNICOS EN
LA PURIFICACIÓN DE CAOLINES PARA
LA INDUSTRIA DEL PAPEL**

TESIS

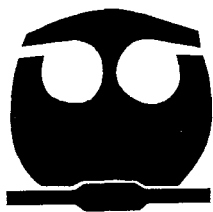
PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUÍMICA INORGÁNICA (CERÁMICA)

QUE PRESENTA EL:

I.Q. MIGUEL ERNESTO QUISPE ANCHIRAICO

ASESOR: DR. LIBERTO DE PABLO GALÁN



MÉXICO, D.F.

JUNIO, 1997

M-251937



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

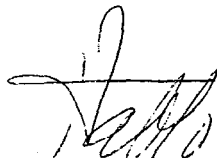
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

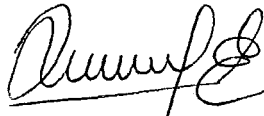
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jacobo Gómez Lara
Primer Vocal: Dr. Raul Valenzuela Monjarás
Secretario: Dr. José Manuel Saniger Blesa
Primer Suplente: Dra. Elizabeth Chavira Martínez
Segundo Suplente: Dra. Ma. de Lourdes Chávez García

Sitio donde se desarrollo el tema de tesis: Instituto de Geología, UNAM


Dr. Liberto de Pablo Galán
Asesor


I.Q. Miguel Ernesto Quispe Anchiraico
Sustentante

*A mis queridos padres Fabio y
María, mi eterna gratitud por
todos los logros alcanzados. A
mis queridos hermanos por su
constante apoyo moral.*

*A mi esposa Nancy y a mis
hijos Katty, Yusey y Fabio,
por compartir esta hermosa
experiencia..*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Liberto de Pablo Galán, por su asesoramiento en este trabajo y por compartir su vasta experiencia.

A la Fundación W. K. Kellogg, por haberme considerado dentro de su programa de becas durante estos dos años de estudio.

A mis tíos Aníbal y Teresa, por su apoyo incondicional y por haber hecho posible la realización de mis estudios de Maestría.

Al Maestro Gustavo Tavizón A., por haberme brindado la oportunidad de llegar a este maravilloso país y por su gran amistad.

SURTE

A la Maestra Leticia Baños, del Laboratorio de Rayos-X, del Instituto de Investigaciones en Materiales - UNAM, mi eterna gratitud por su apoyo, confianza y sobre todo por su amistad sincera.

A la Maestra Margarita Reyes P., del Instituto de Geología - UNAM, por su colaboración en los análisis de Microscopía Electrónica y por compartir su experiencia. Así mismo, a la Biol. Guillermina González M., del Laboratorio de Microscopía Electrónica, de la Facultad de Química - UNAM, por su colaboración en la obtención de las micrografías MEB.

Al Sr. Pablo Ramírez y a la Srta. Aurelia Manturano, por su apoyo en la realización de las pruebas de sedimentación y por su amistad sincera. De igual manera al Sr. Antonio Altamira por su colaboración en el revelado de las micrografías MEB.

A mis amigos Misael Cruz, Martín Trejo, Cecilia Salcedo, Julio Olivares, Raul Monsalvo, Lupita Manturano, Lupita Miranda y a todos aquellas personas que me brindaron su gran amistad, apoyo moral y confianza.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la División de Posgrado de la Facultad de Química y al Instituto de Geología.

Partes de este trabajo fueron presentadas en los siguientes congresos:

- M. Quispe A., L. de Pablo G.
"Na₂CO₃ COMO DISPERSANTE EN LA PURIFICACIÓN DE CAOLÍN PARA LA INDUSTRIA DEL PAPEL"
III Reunión Nacional de Difractometría
Morelia, Michoacán - México, 25-29 de noviembre de 1996. **Poster.**

- M. Quispe A. L. de Pablo G.
"EVALUACIÓN DE DISPERSANTES EN LA PURIFICACIÓN DE CAOLÍN PARA LA INDUSTRIA DEL PAPEL"
VI Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica
Puebla - México, 21-25 de abril de 1997. **Presentación Oral.**

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN - OBJETIVOS	1
II. GENERALIDADES	
2.1. MINERALES DEL GRUPO DEL CAOLÍN	3
2.2. ESTRUCTURA DE LOS MINERALES DEL CAOLÍN	4
2.3. GÉNESIS DE LOS MINERALES DEL CAOLÍN	8
2.4. EL CAOLÍN EN LA INDUSTRIA PAPELERA	9
2.5 MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE CAOLINES	
2.5.1. Método seco	11
2.5.1. Método húmedo	12
2.6. SISTEMA ARCILLA-AGUA	
2.6.1. Suspensiones acuosas	15
2.6.2. Partículas cargadas en suspensiones acuosas	15
2.6.3. Estabilidad de suspensiones acuosas y defloculación	17
2.6.4. Defloculantes	21
III. MÉTODOS EXPERIMENTALES	
3.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	
3.1.1. Difracción de rayos-X (método de polvos)	24

3.1.2. Análisis termogravimétrico	27
3.1.3. Análisis de espectroscopía infrarroja	28
3.1.4. Microscopía electrónica de barrido	30
3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	
3.2.1. Caracterización	34
3.2.2. Preparación de suspensiones acuosas	35
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CAOLÍN	
4.1.1. Distribución de tamaños de partícula	38
4.1.2. Identificación de componentes mineralógicos	39
4.1.3. Estimación cuantitativa de componentes mineralógicos	46
4.2. EVALUACIÓN DE DISPERSANTES	
4.2.1. Concentración óptima de dispersantes	55
4.2.2. Acción individual de dispersantes	56
4.2.3. Acción defloculante de mezcla de dispersantes	70
4.2.4. Propiedades del caolín purificado	74
CONCLUSIONES	78
BIBLIOGRAFÍA	80
ANEXOS	83

I. INTRODUCCIÓN

El término caolín es empleado para designar una roca, cuyo principal componente es la caolinita. Su explotación para la fabricación de artículos cerámicos, parece tener su origen en China. Una de las mayores fuentes de este material fue una mina denominada "Kauling", colina cercana a Jauchau Fu, provincia de Kiangsi, la cual estuvo en operación desde el siglo XI hasta el año 1964 (Keller et al., 1980).

Los depósitos de caolín por su origen se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios incluyen ocurrencias de tipo hidrotermal y residual, mientras que los secundarios son de tipo sedimentario. Es importante señalar que los usos potenciales de un depósito de caolín, dependen en gran parte de sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas, las cuales a su vez están muy relacionadas a la génesis del depósito.

Los minerales que ocurren en el caolín son típicamente de grano muy fino, lo cual dificulta su purificación y estudio. A través de difracción de rayos-x, Ross y Kerr determinaron tres minerales para el caso del grupo del caolín (Giese, 1988): (1) caolinita, el más abundante de este grupo, (2) dickita y (3) nacrita. El análogo hidratado de este grupo lo constituye la haloisita. Estos minerales tienen esencialmente la misma composición química, pero manifiestan diferencias de tipo estructural.

La caolinita es conocida como una arcilla dioctaedral no expandible 1:1, debido a que: (i) está formada por una lámina de tetraedros de sílice y una lámina de octaedros de alúmina (gibbsite) y (ii) estas dos láminas no pueden ser separadas bajo condiciones normales. El término dioctaedral se refiere a que solamente dos de cada tres posibles sitios en la lámina octaedral, están ocupadas por iones aluminio (Hunter, 1993).

Las propiedades de finura, forma y distribución de las partículas de caolinita son importantes para el uso de este material en la industria del papel, donde es utilizado como material de relleno en los intersticios de las fibras de celulosa, que forman las hojas de papel; y, como revestimiento de las superficies. Otros importantes usos del caolín son en pinturas, cerámicos, caucho, plásticos, catálisis, fibras de vidrio y otros usos especiales (Murray, 1988).

En México los depósitos de caolín son mayormente de origen hidrotermal, constituidos esencialmente de caolinita e impurezas asociadas tales como cuarzo, cristobalita y alunita, distribuidos en tamaños de partícula muy finos (Murray, 1988). Este hecho exige la purificación o refinación de los depósitos de caolín, a fin de alcanzar los grados de pureza exigidos principalmente por la industria del papel.

En los países desarrollados, la técnica de refinación de los caolines se ha desarrollado rápidamente, caracterizándose ésta por ser complicada y especializada. Lamentablemente en nuestro medio, son pocos los datos actualizados y detallados que pueden encontrarse en las

publicaciones. Además, la escasa información existente está referida al estudio de caolines de origen sedimentario y residual, cuyas características son muy diferentes a los de origen hidrotermal, especialmente en lo que respecta a las impurezas asociadas. Este hecho, nos obliga a que tengamos que estudiar las posibilidades de beneficio de los depósitos de caolín existentes en México, a fin de alcanzar los niveles de calidad exigidos por la industria nacional e internacional.

En el presente trabajo se estudia la acción defloculante de cuatro dispersantes inorgánicos, en la purificación de un caolín hidrotermal procedente del estado de Hidalgo, empleando el método húmedo de refinación (separación de impurezas por sedimentación). La acción de los dispersantes fue evaluada en forma individual y en forma de mezclas. Previo a la realización de las pruebas evaluativas, se caracterizó el material a fin de determinar las especies mineralógicas asociadas a la caolinita. Como técnicas instrumentales de evaluación de las diferentes pruebas, tanto de caracterización como de sedimentación, se emplearon principalmente difracción de rayos-x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

OBJETIVOS

1. Caracterización mineralógica, física y química de muestras de caolín hidrotermal procedentes del estado de Hidalgo.
2. Optimización de la cantidad de dispersante adecuado para la defloculación de las placas de caolinita, en función del pH del medio acuoso.
3. Evaluación de la acción defloculante del Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$ en la purificación de este caolín, a fin de alcanzar los grados de calidad exigidos por la industria del papel, para su empleo como carga y/o revestimiento.
4. Determinación de las propiedades mineralógicas y físicas del producto refinado.

II. GENERALIDADES

El término caolín es empleado para señalar una roca, un grupo de minerales de arcilla, y un producto mineral industrial. En cuanto a etimología, caolín se deriva de la palabra china "Kauling", que significa cerro alto, nombre de una colina cercana a Jauchau Fu en China, lugar donde el caolín fue explotado a partir del siglo XI hasta el año 1964 (Keller et al., 1980). El Comité Internacional de Correlación de Edades y Génesis del Caolín, define al caolín como una roca terrosa caracterizada por un significativo (o dominante) contenido de un mineral de caolín. Estos minerales son detallados más adelante.

El caolín es un importante mineral industrial económico. En el mundo se producen más de 20 millones de toneladas anuales. De esta producción aproximadamente un 60% se emplea en la industria del papel, donde el caolín es usado tanto como un material de relleno en los intersticios de las fibras de celulosa que forman las hojas de papel, y como revestimiento de las hojas para mejorar la calidad de la impresión usando tintas coloreadas. Otros importantes usos del caolín son en pinturas, cerámicos, caucho, plásticos, tintas, catálisis y fibras de vidrio, así como algunos usos especiales (Murray, 1988).

2.1. MINERALES DEL GRUPO DEL CAOLÍN

A diferencia de otros minerales filosilicatos, los minerales del grupo del caolín muestran una aproximada uniformidad química, es decir 46.54% SiO_2 , 39.50% Al_2O_3 y 13.96% H_2O , correspondiendo a la fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Análisis químicos típicos muestran algunas variaciones en los principales elementos, pero estos son generalmente pequeños. Pequeñas cantidades de Fe, Ti, K y Mg también se encuentran normalmente. El hecho de que las desviaciones de la estequiometría ideal sean pequeñas, sugiere que las sustituciones iónicas son mínimas. El análisis químico total u otros métodos analíticos son de poco uso, porque con éstos nos es posible eliminar el problema de contaminación. Los adelantos en instrumentación, particularmente en microscopía electrónica, tanto de barrido como de transmisión, junto con análisis de energía dispersiva han permitido el reconocimiento individual de las partículas de estos minerales.

Los minerales que ocurren en el caolín son típicamente de grano muy fino y esto dificulta su purificación y estudio. Fueron Ross y Kerr quienes demostraron que con difracción de rayos-x se podían identificar y caracterizar minerales individuales de una manera confiable (Giese, 1988), y para el caso del grupo del caolín distinguieron tres minerales: (1) caolinita, el más abundante de este grupo, (2) dickita y (3) nacrita. El análogo hidratado del grupo de minerales del caolín lo constituye la haloisita.

Los minerales del grupo del caolín a pesar de tener esencialmente similar composición química, poseen importantes diferencias estructurales que serán detalladas más adelante. De estos minerales, la caolinita es el más importante en el mundo comercial y en el cual se

centran los principales usos industriales, esto debido a su relativa abundancia y a sus propiedades físicas muy peculiares. Por lo mismo, la caolinita ha recibido mayor atención en cuanto a trabajos publicados (Giese, 1988).

2.2. ESTRUCTURA DE LOS MINERALES DEL CAOLÍN

El estudio de la estructura de los minerales del caolín, históricamente se ha desarrollado en tres fases muy importantes (Giese, 1988). En la primera fase se establecieron los parámetros de la celda unitaria, el grupo espacial y la estructura cristalina idealizada; la segunda fase involucra los estudios de refinamiento de la estructura cristalina, con la finalidad de detallar los parámetros atómicos posicionales; y, en la tercera fase se dan los estudios de defectos de la estructura, con principal énfasis en la caolinita. El paso de la primera a la segunda fase fue marcada por el refinamiento del cristal individual de dickita, por Newnham y Brindley en 1956, mientras que la segunda y tercera fase se dieron casi en forma simultánea, por cuanto el estudio de los defectos se remonta al trabajo realizado por Brindley y Robinson en 1946, quienes reportaron la existencia de fallas en el apilamiento de capas.

Fue Pauling quien en 1930 esbozó la estructura cristalina ideal de la caolinita, por analogía con otros filosilicatos. El diagrama representaba una capa compuesta por una lámina de tetraedros de sílice unidas por sus vértices, compartiendo un plano de oxígenos e hidroxilos con una lámina de octaedros de alumina (gibsite), unidas por sus aristas, con la tercera parte de sus sitios ocupadas por átomos de aluminio (Figura 2.1). Las dimensiones de las unidades tetraedrales y octaedrales son lo suficientemente similares, en sus dimensiones a y b, como para acoplarse y formar la unidad estructural de la caolinita.

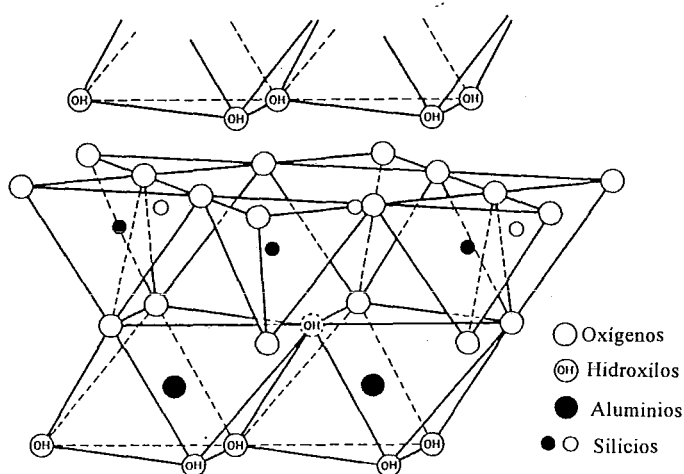


Figura 2.1. Diagrama representativo de la estructura ideal de la capa de caolinita (Grim, 1968).

En la estructura de la caolinita, 2/3 partes de los átomos del plano común están compartidas por el silicio y el aluminio. Además, los átomos de aluminio forman una distribución hexagonal en un sólo plano, ubicados a la mitad de los octaedros. Las capas tienen dos superficies diferentes, la de oxígenos basales de la lámina tetraedral y la de hidroxilos de la lámina octaedral. Estos hidroxilos son conocidos como hidroxilos superficiales, para diferenciarlos de aquellos hidroxilos que se encuentran en el plano común a las láminas, denominados hidroxilos internos.

Dentro de la estructura las cargas están balanceadas, correspondiéndole la fórmula estructural ideal, $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, con una composición teórica en peso igual a 46.54% SiO_2 , 39.50% Al_2O_3 y 13.96% H_2O . El estudio de diversas muestras de minerales de caolín ha demostrado la existencia de muy poca sustitución dentro de la red. Algunas de estas sustituciones se dan en la lámina octaédrica (Fe y/o Ti por el Al) y muy raramente en la lámina tetraédrica (Al por el Si), lo cual origina variedades de poca cristalinidad.

Los minerales del caolín están formados por capas unitarias, del tipo descrito anteriormente, extendidas en las direcciones a y b, y apiladas en la dirección c. La forma como están apiladas estas capas determinan los minerales de este grupo. El apilamiento de capas unitarias produce placas pseudo hexagonales, de aproximadamente 0.1 μm de espesor (aproximadamente 150 capas) y de 1 a 5 μm de diámetro.

Los parámetros de la celda unitaria triclinica de la caolinita, grupo espacial Cm, determinados por Newnham y por Brindley-Robinson, con una distancia interplanar $d(001) = c(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta)^{1/2} = 7.15 \text{ \AA}$ (Grim, 1968), se dan en la siguiente tabla.

Tabla 1.- Parámetros de la celda unitaria de la caolinita.

	Newnham	Brindley-Robinson
a	$5.139 \pm 0.014 \text{ \AA}$	5.15 \AA
b	$8.392 \pm 0.016 \text{ \AA}$	8.95 \AA
c	$7.371 \pm 0.019 \text{ \AA}$	7.39 \AA
α	$91.6^\circ \pm 0.2^\circ$	91.8°
β	$104.8^\circ \pm 0.2^\circ$	$104.5^\circ - 105^\circ$
γ	$89.9^\circ \pm 0.1^\circ$	90°

Según estos parámetros de celda unitaria y la distancia interplanar, las capas de caolinita están apiladas de tal forma que se van tener pares de iones O-OH entre las capas adyacentes, lo cual sugiere uniones tipo puentes de hidrógeno entre las mismas. Así mismo, al hacer el apilamiento de capas considerando los parámetros anteriores, las distancias O-OH no resultaron iguales, lo cual indicaba la existencia de desviaciones en la estructura de capas de la geometría ideal (Grim, 1968). Numerosos investigadores estudiaron estas desviaciones; así,

Newnham y Brindley determinaron que las desviaciones se debían a distorsiones de los tetraedros y a un acortamiento en las aristas compartidas de los octaedros. Drits y Kashaev comprobaron que las distancias entre las capas variaban un poco, con una distancia promedio igual a 2.93 Å (Grim, 1968). Newnham (1961) determinó los grados de rotación de los tetraedros de sílice en direcciones opuestas, así como la variación de uno de los tres oxígenos del plano basal, en aproximadamente 0.17 Å con respecto a los otros dos oxígenos, causando así corrugaciones a lo largo de los planos (110) y (110) en capas alternadas de caolinita.

En cuanto a la posición de los átomos de aluminio en la capa octaedral, Bailey (1963) al estudiar el empaquetamiento de los minerales de caolín determinó que la caolinita y dickita manifiestan una desviación interlamilar de $-1/3$ (Figura 2.2), y una diferencia en cuanto a la posición de los sitios vacantes de las sucesivas láminas octaedrales (Figura 2.3).

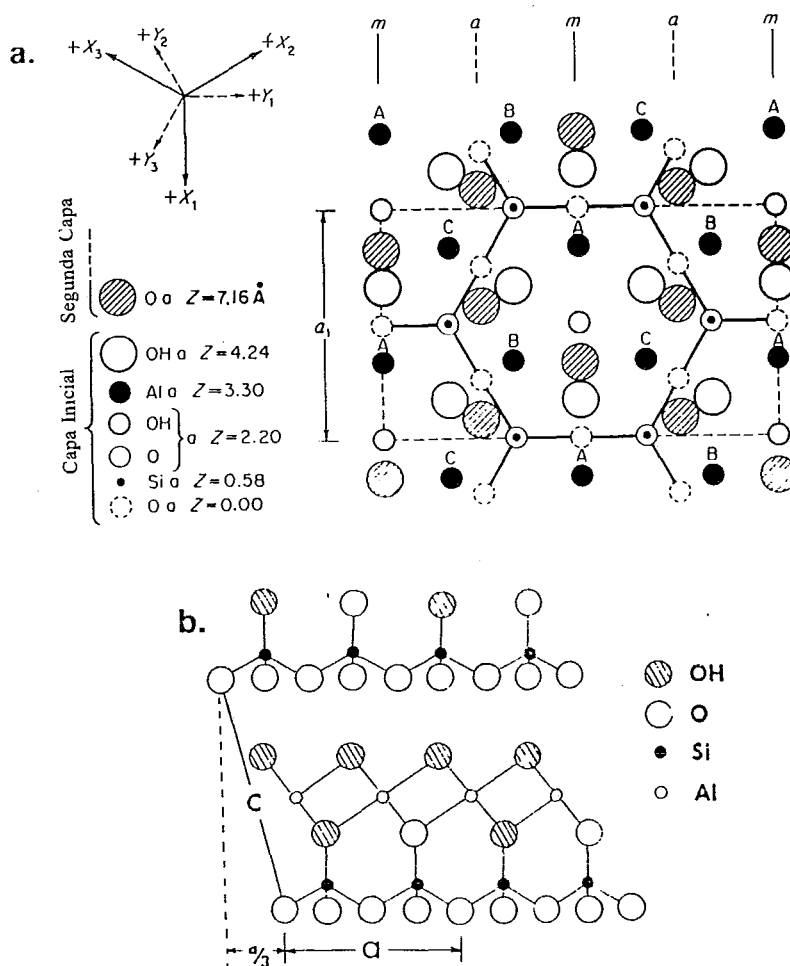


Figura 2.2. (a) Proyección normal sobre el plano (001) de una capa no distorsionada, donde la segunda capa manifiesta una desviación interlamilar de $-1/3$ (caso de la caolinita y dickita). A, B y C son los tres posibles sitios octaedrales (Grim, 1968). (b) Proyección diagramática (eje b) mostrando la misma desviación.

Según estos modelos, en la caolinita cada capa es idéntica y tienen el sitio octaedral C (o B) vacante (grupo espacial Cm); en cambio, en la dickita el sitio vacante se alterna entre C y B, generando así una estructura monoclinica de dos capas y un cambio de grupo espacial a Cc.

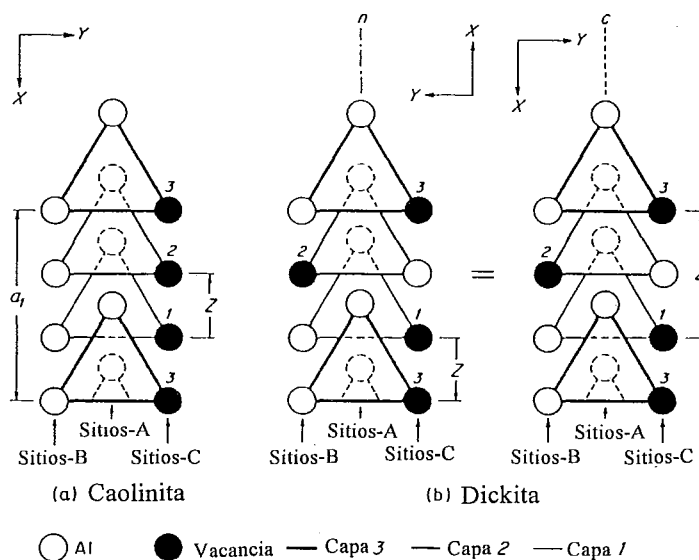


Figura 2.3. Proyección normal sobre el plano (001) de la porción octaedral de tres capas (denominadas 1, 2 y 3) de las estructuras de la caolinita y dickita, mostrando la distribución de cationes y vacancias sobre los sitios octaedrales A, B y C.

Sunagawa y Koshino (1975) estudiaron caolinitas por la técnica de decoración con oro de microscopía electrónica y encontraron hermosos crecimientos espirales de varios tipos, en los planos basales de los cristales de caolinita, con lo cual un nuevo modelo estructural fue sugerido. Este modelo incluye, además del apilamiento de capas unitarias, dislocaciones tipo tornillo en uno o más ejes.

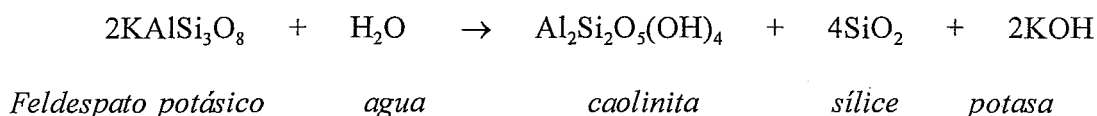
A pesar de la diversidad de trabajos reportados sobre la estructura de minerales del caolín, específicamente de la caolinita, aún quedan interrogantes respecto a la construcción estructural de dichos minerales (Chekin, 1992), pues esto resulta más complicado que lo usualmente aceptado.

2.3. GÉNESIS DE LOS MINERALES DEL CAOLÍN

Las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de un caolín van a depender en gran parte de su génesis. Estas propiedades determinan los usos potenciales del caolín. En el mundo cuatro depósitos mayores reúnen las rigurosas especificaciones para la producción de caolín grado revestimiento para papel. Estos cuatro depósitos están localizados en Georgia (Estados Unidos), Cornwall (Inglaterra), Rio Jari (Brasil) y Weipa al norte de Australia (Murray, 1988). De estos depósitos, tres son de origen sedimentario y sólo uno de origen residual.

Los depósitos de caolín por su origen se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios, que incluyen ocurrencias de tipo hidrotermal y residual, han sido formados en el mismo lugar por la alteración de rocas cristalinas, tales como el granito y las riolitas. Los caolines secundarios son sedimentarios, es decir, fueron erosionados, transportados y depositados en yacimientos sedimentarios. En el mundo existen más depósitos de caolines primarios que de caolines secundarios. Esto debido a que se requiere de condiciones geológicas especiales para la deposición y preservación de los caolines sedimentarios.

Los minerales más comunes de los cuales se forman los minerales del caolín son los feldespatos, ya que éstos contienen la alúmina y sílice necesarias. La transformación del feldespato potásico en caolinita ocurre por intenso intemperismo y disolución de potasio y sílice de acuerdo a la siguiente reacción:



Según esta reacción, todo el potasio debe ser eliminado en la solución para evitar la formación de illita. Es importante señalar que la solubilidad depende fundamentalmente del pH del medio y los valores de pH de las aguas naturales varían entre 4 y 9. La alúmina no es soluble en este intervalo de pH, como si lo son los álcalis, mientras que la sílice lo es sólo parcialmente.

Los depósitos hidrotermales, como son la mayoría de los caolines de México, evidencian la presencia de aguas termales, emanación de H₂S y minerales accesorios, como son el caso de la alunita y cristobalita, íntimamente mezclados en el caolín (Keller, 1976-1978). La caolinita es el mineral más abundante de este tipo de depósitos, acompañada de pequeñas cantidades de haloisita y ocasionalmente dickita y nacrita. Las caolinitas así formadas dependen grandemente de la temperatura (Murray, 1988).

Referente a la textura de las caolinitas hidrotermales, Keller (1978) señala que éstos exhiben una textura característica de pequeñas hojuelas y/o alargadas que están firmemente empacadas y enclavijadas. Los paquetes de caolinita son delgadas a diferencia de los residuales que presentan paquetes expansivos. La porosidad es baja y la densidad de bulto es mayor que 2.

2.4. EL CAOLÍN EN LA INDUSTRIA PAPELERA

El papel es una hoja delgada, constituida principalmente por fibras entrelazadas de celulosa de la madera y por materiales inertes que penetran y recubren estas fibras. La adición de los materiales inertes mejora la calidad superficial del papel, dándole mayor uniformidad, brillo, opacidad, suavidad, principalmente, permitiéndole a la vez una mejor calidad de impresión en su superficie.

Los materiales inertes son empleados con dos fines esenciales: 1) como carga o relleno entre las fibras de celulosa, y 2) como revestimiento de la superficie formada por la celulosa y carga. El caolín, uno de los principales materiales inertes de la industria papelera, justifica su empleo como carga, porque no reacciona con la celulosa, emulsifica fácilmente, es económica y relativamente abundante, así como por su fino tamaño de partícula, blancura y brillantez. Como revestimiento, el caolín es importante por su facilidad para orientarse sobre sus planos basales, por reflejar la luz, su fino tamaño de partícula, blancura, relativa pureza y abundancia, y su facilidad de emulsificarse con una variedad de sustancias (De Pablo, 1964).

Las especificaciones de calidad relacionadas principalmente a propiedades físicas, exigidas por la industria papelera para el caso del caolín, son muy rígidas. Estas especificaciones, que varían según el empleo del material tanto como carga y/o revestimiento, son mostradas en la Tabla 2 (Harben, 1992).

Tabla 2.- Especificaciones para caolines grado relleno y revestimiento para papel.

	Caolín para Carga	Caolín para Revestimiento
Contenido caolinita (%)	> 90	90 - 100
Fe ₂ O ₃ y TiO ₂ (%)	< 1	0.5 - 1.6
Cuarzo abrasivo (%)	1 - 2	- . -
Brillantez (%GE)	> 80	> 85
Dureza (Mohs)	2	2
Gravedad específica	2.5 - 2.6	2.6
Tamaño promedio de partícula (µm)	0.7 - 2.0	0.3 - 1.0

Algunas de estas propiedades, evaluadas a través de pruebas de diagnóstico, son las siguientes (Murray, 1986):

a) Mineralogía

El contenido mineral de un caolín, determina gran parte de sus propiedades físicas y los procesos de tratamiento necesarios para obtener un producto de mayor calidad. A través de difracción de rayos-X de la muestra íntegra, se logra una evaluación rápida de la mineralogía total, pero en muchos casos pequeñas cantidades de illita y esmectita no son detectadas.

La presencia de otros minerales, tales como el cuarzo, cristobalita, ópalo, alunita, esmectita, illita, muscovita, biotita, clorita, gibsita, feldespatos, anatasa, piritita, óxidos e hidróxidos de hierro, depende del medio en que se formó el caolín (génesis). La existencia de estos minerales afecta los procesos de tratamiento y los posibles usos del caolín. Pruebas de microscopía electrónica de barrido complementan el análisis mineralógico del caolín.

b) Distribución de Tamaños de Partícula

La distribución de tamaños de partícula de un caolín afecta entre otras propiedades la viscosidad y brillantez, la opacidad y lustre. A través de métodos de sedimentación, basados en la ley de Stokes, es posible medir el tamaño de partícula y su distribución.

El contenido de partículas de 2 μm de un caolín constituye la fracción de control comercial. Así, partículas mayores a este tamaño (gruesas) son normalmente usadas como relleno, y partículas menores (finas) son empleadas como revestimiento.

Esta propiedad también determina el procedimiento de beneficio o tratamiento del caolín, a fin de mejorar sus propiedades y pureza de caolinita. La forma de placas pseudo hexagonales de las partículas de caolinita, principal mineral del caolín, es importante cuando este material es empleado como revestimiento.

c) Residuo en la Malla 325

La porción aprovechable del caolín lo constituye la fracción -325 m. Por esta razón es importante determinar las arenillas gruesas (+325 m) a través de pruebas de tamizado utilizando tal tamiz. El cuarzo y la mica, junto con aglomerados de caolín (paquetes), son los principales minerales que constituyen la fracción gruesa. Generalmente si el contenido de arenillas es mayor que 5-8%, el caolín no puede ser beneficiado a través del método seco.

d) Brillantez y Blancura

La brillantez y blancura de un caolín para revestimiento y/o relleno, son propiedades que determinan su valor económico. Así, cuanto mayor es el brillo del caolín más valor tiene. La brillantez se mide a una longitud de onda de 457 nm, utilizando como estándar de comparación el óxido de magnesio. Generalmente, los caolines de relleno tienen una brillantez

entre 80-85% y los empleados como revestimiento un valor entre 85-90%.

Ambas propiedades son afectadas principalmente por la presencia de hierro y titanio. Sin embargo, la estructura del revestimiento también es importante.

e) Viscosidad

Las propiedades de flujo de caolines grado revestimiento para papel, son muy importante y complejos a la vez. Las medidas de viscosidad son hechas a 70-71% de sólidos. A este contenido de sólidos, el caolín debe fluir fácilmente cuando es aplicado sobre la superficie del papel, no dejando rayas o manchas. Además, las suspensiones de baja viscosidad son bombeadas y tamizadas con relativa facilidad.

f) pH

El pH de suspensiones acuosas de caolines no tratados varía entre 4.5 a 6.5. Un valor mayor del pH indica la presencia de sales solubles que pueden causar problemas.

g) Otros

También son importantes la opacidad, el lustre y suavidad del caolín, propiedades que dependen fundamentalmente del tamaño de partícula, su forma y distribución.

2.5. MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE CAOLINES

Todos los caolines que son empleados como material de revestimiento y la mayoría de los que son usados como material de relleno en la industria papelera, son purificados porque no hay prácticamente depósitos naturalmente puros que cumplan con las especificaciones de calidad mencionadas anteriormente. Usualmente la purificación es realizada bien por el proceso seco ó el proceso húmedo. Los altos grados de calidad del caolín son generalmente conseguidos a través del método húmedo, cuyo producto es más uniforme, relativamente libre de impurezas y de mejor color (Murray, 1986).

2.5.1 Método Seco

El método seco es relativamente simple y produce un caolín de baja calidad en comparación al proceso húmedo. La ventaja de este método quizás radique en el bajo costo de sus operaciones. En el proceso seco, las propiedades del producto final reflejan la calidad

encontrada en el caolín crudo. De ahí la importancia de las etapas iniciales de perforación y muestreo.

El diagrama de flujo general utilizado por el procesamiento seco es mostrado en la Figura 2.4.

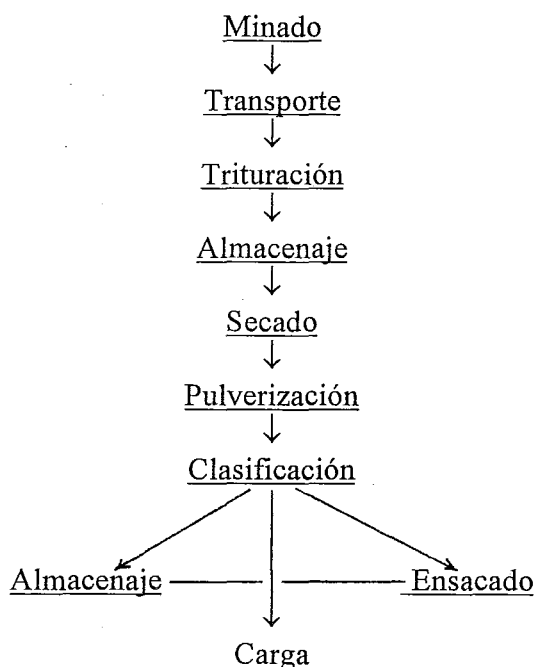


Figura 2.4. Diagrama de flujo del proceso seco para la purificación de caolín.

2.5.2 Método Húmedo

El proceso húmedo es empleado en la purificación de la mayoría de los depósitos de caolín (sedimentarios y residuales). Si bien cada productor de caolín puede utilizar procesos ligeramente diferentes, los pasos en el procesamiento húmedo son generalmente tal como se muestra en la Figura 2.5.

En la mayoría de los casos la mezcla arcilla-agua es formada durante las operaciones de minado, utilizando monitores hidráulicos de alta presión, cuyo chorro de agua pega con fuerza sobre las superficies del depósito y lava las finas partículas de caolín. El caolín lavado, con un porcentaje de sólidos entre 30-40%, es suspendido empleando dispersantes químicos (polifosfato de Na, silicato de Na, poliacrilato de Na, carbonato de Na, entre otros) y es bombeada a los clasificadores, de rastrillo ó hidrociclones, para separar las arenillas. La

fracción fina es coleccionada en grandes tanques de almacenamiento y luego bombeada a la planta de procesamiento.

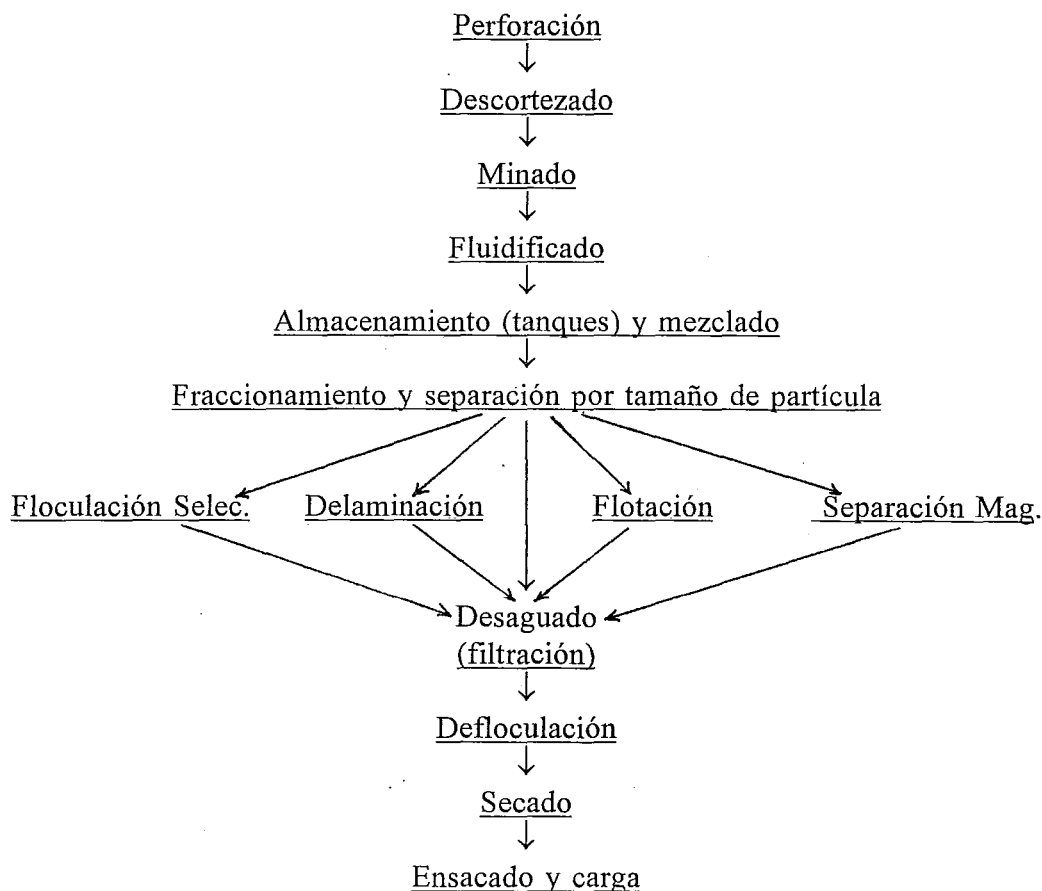


Figura 2.5. Diagrama de flujo del proceso húmedo para la purificación del caolín.

El paso siguiente consiste en la separación de partículas gruesas y finas de caolín, empleando centrífugas continuas. Algunas veces, previo a las operaciones de separación de partículas, la mezcla arcilla-agua pasa a través de un separador magnético, a fin de remover los minerales de hierro y titanio.

La fracción gruesa puede ser empleada como material de relleno en papel, plástico, pinturas y adhesivos, así como material de colada en cerámica, o como alimento para delaminadores.

La fracción fina es empleada en revestimiento de papel, pinturas de alto lustre, tintas, cerámicas especiales y caucho (Murray, 1986).

Tal como se muestra en la Figura 2.5, después del fraccionamiento el caolín puede tomar diferentes pasos, los cuales conllevan a una mejor calidad del producto final.

Es importante mencionar que en el procesamiento de caolines existen procesos especiales, con los cuales se logra producir grados de calidad únicos de caolín. Uno de estos procesos especiales es la DELAMINACIÓN, que consiste en tomar un paquete grande y grueso de caolinita y separarlo en varias láminas delgadas y de gran tamaño (Figura 2.6). Estas láminas delgadas tienen excelente fuerza de envoltura sobre la áspera base de las hojas de papel y son usadas también para producir revestimientos de alta calidad y peso liviano. Así mismo, la brillantez y blancura del caolín delaminado es muy buena. Las superficies del plano basal separados recientemente son blancas, debido a que ellas fueron protegidas de las aguas subterráneas y del hierro colorante.

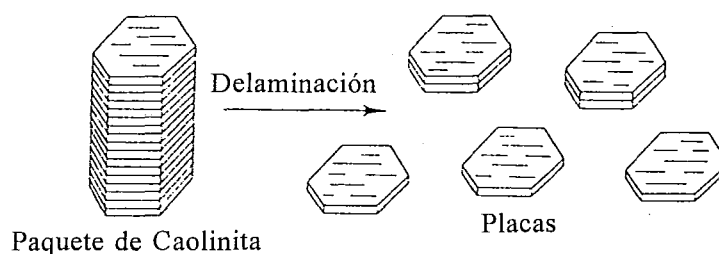


Figura 2.6. Diagrama representativo de delaminación de un paquete de caolinita en placas delgadas pseudo hexagonales.

2.6. SISTEMA ARCILLA - AGUA

En el método húmedo de purificación de caolines, es muy importantes el conocimiento de los diferentes fenómenos que se dan en el sistema arcilla-agua, especialmente cuando se quiere obtener dispersiones satisfactorias de los caolines. Estos aspectos son detallados a continuación.

2.6.1. Suspensiones Acuosas

Cuando un sólido, con fino tamaño de partícula, es agitado fuertemente en agua y luego dejado en reposo, las partículas sólidas se van al fondo del recipiente, formando un sedimento. Bajo condiciones normales, la velocidad de sedimentación de las partículas dependen principalmente de su tamaño; así, las partículas más grandes serán las que sedimenten más rápido.

La velocidad de sedimentación de las partículas, de forma esférica y radio r , densidad d_s , en un líquido de densidad d_l y viscosidad η , puede ser determinada por la ley de Stokes:

$$v = \frac{2r^2 (d_s - d_l) g}{9\eta}$$

donde g es la aceleración debida a la gravedad.

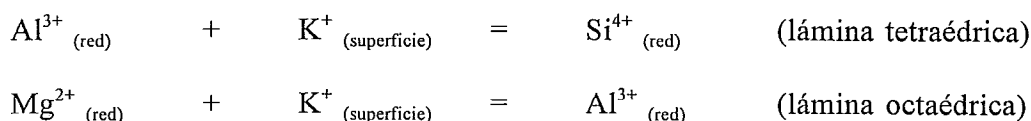
Para el caso de las placas seudo hexagonales de la caolinita, el valor de r derivada de la ley de Stokes, no tiene la exacta interpretación geométrica, pero es usado como una medida conveniente del tamaño de partícula.

La ley de Stokes es válida solamente para partículas de diámetro mayor a $1 \mu\text{m}$, puesto que en las partículas más finas se da un fenómeno natural conocido como el Movimiento Browniano. Según este movimiento, las partículas menores a $1 \mu\text{m}$ se difunden para arriba, en contraste con la fuerza de sedimentación, llegando incluso a prevenir una completa sedimentación. Las suspensiones acuosas que presentan este fenómeno son conocidas como coloidales, y, como los minerales del caolín presentan contenidos apreciables de partículas menores a $1 \mu\text{m}$, se dice que estos materiales exhiben propiedades coloidales.

2.6.2. Partículas Cargadas en Suspensiones Acuosas

En una suspensión acuosa, la superficie de las partículas de caolinita manifiestan la existencia de cargas, tanto positivas como negativas. La intensidad de estas cargas va a depender principalmente del pH del medio acuoso (Bolland et al., 1976).

La carga negativa en las caolinitas, es atribuida a sitios aniónicos en los bordes de las placas rotas y a pequeñas sustituciones reticulares, ocurridas durante la formación del mineral caolinita, tanto en la lámina tetraédrica (Al^{3+} por Si^{4+}) como en la lámina octaédrica (Mg^{2+} , Fe^{2+} y/o Ti^{2+} por Al^{3+}). Estas sustituciones suelen representarse de la siguiente forma (Reed, 1988):



En esta representación, además del K^{+} se tiene como cationes balanceantes de las cargas negativas al Na^{+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} , los cuales se encuentran adsorbidas en la superficie de las placas de caolinita y además son iones intercambiables. La capacidad de intercambio catiónico es la máxima cantidad de cationes intercambiables por 100 gramos de material arcilloso y para el caso de la caolinita, este valor varía entre 1 a 10 m equiv / 100 g (Michaels, 1958). Al dispersar los agregados de caolinita en agua, se liberan los cationes intercambiables en el medio acuoso, dejando la superficie de las partículas cargadas negativamente.

Algo que aún no se ha clarificado bien es la localización de los sitios intercambiables cargados negativamente. La presencia de sitios de intercambio catiónico en la superficie basal externa de la caolinita, fue demostrada por microscopía electrónica de partículas de esta arcilla, tratadas con un sol de yoduro de plata cargada positivamente. Recientes estudios de caolinitas intercambiadas con Cu y Mg, indican que los cationes intercambiables están uniformemente distribuidas sobre la superficie del cristal, con un promedio de separación de 11 a 12 Å (Solomon y Hawthorne, 1991).

Existe algún valor de pH en el cual las partículas no tienen carga (o, al menos, igual cargas positivas y negativas), y este pH es llamado el *punto isoeléctrico* (IEP), conocido también como *punto cero de carga* (ZPC) (Shanefields, 1995). Para el caso de la caolinita, el IEP se encuentra en el rango de pH comprendido entre 5-7 (Reed, 1988). Según esto, si el pH del medio acuoso es mayor que el IEP, la caolinita presentará una superficie con carga negativa.

Respecto a la carga superficial positiva de la caolinita, ésta es consecuencia de la estructura del mineral. Tal como mencionamos anteriormente, la caolinita es una combinación de láminas de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ (IEP entre 2-2.5) y $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ (IEP entre 9.7-10 para el caso de la gibsitita). Si se asume que la lámina octaédrica posee una estructura tipo gibsitita, entonces sus superficies expuestas en la caolinita, están probablemente cargadas positivamente a valores de pH por debajo de 9.7-10. Por lo mismo, la carga superficial positiva se incrementará con la disminución del pH de la suspensión acuosa. Lo que no se indica es si la carga positiva se desarrolla en el borde o hendidura de la cara de las placas. Esto dificulta la obtención de dispersiones satisfactorias de los caolines (Bolland et al., 1976).

Sobre la probable localización de las cargas superficiales en un cristal de caolinita, Hunter (1993) manifiesta que la carga negativa, originada principalmente por la sustitución de Al por Si en la capa tetraédrica, se ubica en la superficie basal de los cristales. Así mismo, los bordes del cristal, donde ocurren imperfecciones debido a la ruptura de enlaces, llevan carga positiva a valores bajos de pH y casi son eliminados cuando el pH se incrementa por encima de 7. La Figura 2.7 muestra la ubicación de tales cargas.

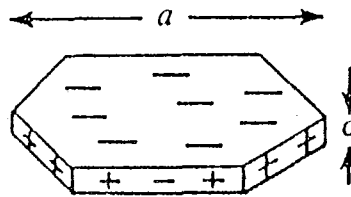


Figura 2.7. Representación de un cristal típico de caolinita con sus cargas superficiales (Hunter, 1993).

2.6.3. Estabilidad de Suspensiones y Defloculación

La habilidad o capacidad de ciertas sustancias ionizadas para dispersar un sistema acuoso, es debida principalmente a un incremento en el potencial electrocinético de las partículas (potencial zeta) y a la formación de dobles capas eléctricas repelentes en las partículas. Ambos mecanismos, que generan defloculación de las partículas en una suspensión acuosa, serán desarrolladas en esta sección.

a) *Doble Capa Eléctrica*

Iones y moléculas polares en la solución circundante a una partícula, responderán a la superficie cargada. Así, fuerzas coulombicas repelerán iones de carga semejante, pero atraerán moléculas de líquidos polares y iones cargados opuestamente, en una región cercana a la superficie de la partícula, incrementando su concentración con relación a la del bulto. El modelo presentado en la Figura 2.8 muestra una partícula cargada, con una capa adsorbida inmóvil de contraiones y moléculas de líquido polar, en una capa difusa que alcanza algún estado de configuración estable. Este modelo es comúnmente conocido como la doble capa eléctrica difusa.

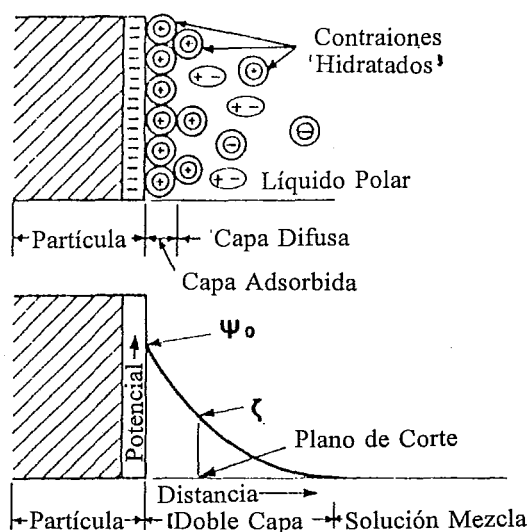


Figura 2.8. Modelo de la doble capa eléctrica para partículas cargadas en un líquido polar y perfil de Gouy-Chapman del potencial eléctrico.

El grosor de la doble capa puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$k^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_o K_B T}{F^2 \sum N_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

donde, ϵ_r y ϵ_o son constantes dieléctricas; K_B , es la constante de Boltzman; T , la temperatura absoluta; F , la constante de Faraday; y, N_i y Z_i , la concentración y valencia de cada tipo de ion en la solución, respectivamente (Reed, 1988). Según esta ecuación, para una solución acuosa, con 0.01M de electrólito simple y a 20°C, el espesor de la doble capa k^{-1} es aproximadamente igual a 3 nm. Incrementando la concentración o valencia de los contraiones, se comprime la doble capa y el gradiente de potencial se incrementa.

b) Propiedades Electrocinéticas

La capacidad de ciertas sustancias ionizadas para dispersar las partículas de arcilla en un sistema acuoso, es debida principalmente a un incremento en el potencial electrocinético de las partículas, mecanismo que origina a la vez un aumento en la movilidad electroforética de las mismas. Este incremento en el potencial, puede provenir del reemplazo de cationes

polivalentes por cationes monovalente, tal como el Na^+ , en la doble capa difusa; o de una adsorción selectiva, de un componente defloculante ionizado en la superficie del sólido, con el consecuente incremento de la densidad de carga. Aquellos defloculantes que operan por intercambio en la doble capa, son usualmente activos con todas las partículas aniónicas capaces de dispersión; mientras que los que operan por adsorción, pueden ser altamente específicos en su acción dispersante (Michaels, 1958).

Para denotar el efectivo potencial electrocinético del sistema, se utiliza la letra griega ζ (zeta), motivo por el cual esta propiedad es conocida como el *potencial zeta*. En sistemas con contraiones simples, el potencial zeta es usado como una medida de la efectiva magnitud de la carga neta en la partícula coloidal (Shanefield, 1995).

En la literatura especializada, encontramos diferentes relaciones matemáticas para el cálculo del potencial zeta. Para los propósitos del presente trabajo, consideramos la ecuación mostrada por Worrall (1982):

$$\zeta = \frac{4\pi d\sigma}{\epsilon}$$

donde, σ es la cantidad de carga eléctrica por unidad de área en la partícula, d la distancia efectiva entre las capas positiva y negativa, y ϵ la constante dieléctrica del líquido circundante (agua).

c) *Estabilidad de Suspensiones Acuosas - Defloculación*

Las finas partículas de arcilla en agua espontáneamente se aglomerarán, formando flóculos, a menos que ellas estén debidamente defloculadas. Los efectos netos de atracción y repulsión, a varias distancias, de dos partículas con similares dobles capas, fueron estudiados por B. Berjaguin, L. Landau, E. Verwey y G. Overbeek, cuya combinación de cálculos teóricos es conocida como la teoría DLVO (Shanefield, 1995).

Según la teoría DLVO, dos partículas teniendo la misma carga se repelerán una a otra electrostáticamente, con una fuerza de repulsión proporcional a la inversa de la distancia al cuadrado. Por otra parte, existirá fuerza de van der Waals de atracción, la cual es proporcional a la inversa de la distancia al cubo (o posiblemente a una alta función exponencial, tal como la distancia a la sexta potencia). Cuando la distancia entre las partículas se aproxima a nanómetros, las fuerzas de van der Waals toman lugar. Esto puede ser apreciado en la Figura 2.9, en la cual la energía potencial decrece a muy pequeñas distancias. El punto de contacto partícula a partícula es llamado el *mínimo primario de energía*.

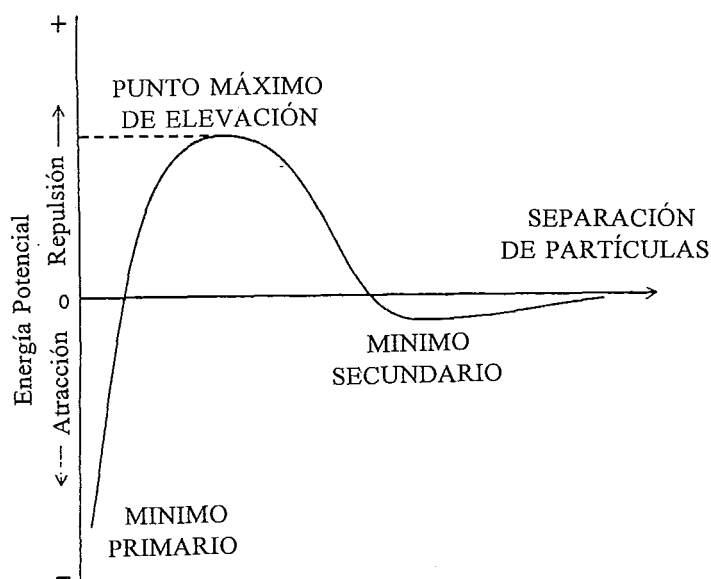


Figura 2.9. La curva DLVO para dos partículas cargadas.

Si las partículas están alejadas, la atracción de van der Waals decrece repentinamente debido al gran exponente de la inversa de la distancia, y la repulsión electrostática toma lugar, ligeramente a la derecha de la giba en la curva. Como las partículas se separan más, otro punto de baja energía potencial es investigado en algunos casos, siendo denominado el *mínimo secundario de energía*.

De acuerdo al planteamiento teórico anterior, para el caso específico de arcillas, el potencial zeta es una medida efectiva de la energía de repulsión de las partículas. Mientras este potencial sea alto (del orden de 50 mV o más), las partículas se repelerán unas a otras tan fuertemente que se evitará la formación de flóculos. Por otro lado, si el potencial zeta es bajo (10 mV ó menos), las partículas pueden estar lo suficientemente próximas para que las fuerzas de atracción operen y se formen flóculos, causando inestabilidad de la suspensión y su posterior sedimentación. Este análisis también puede ser deducido de la ecuación para el cálculo del potencial zeta mostrado anteriormente, donde ζ es directamente proporcional a la distancia interlamina, d .

Por todo lo manifestado anteriormente, el potencial zeta es el factor determinante en la estabilidad de las suspensiones y su determinación se realiza a partir del tipo de iones intercambiables, que se encuentran en las arcillas. Algunos cationes, como el H^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} y cationes polivalentes generalmente, están muy fuertemente adsorbidos en la capa firme

(Stern), de tal modo que el valor efectivo de "d" es pequeño y por lo tanto el potencial zeta es bajo. En cambio, con los iones alcalinos monovalentes Li^+ , Na^+ y K^+ , una gran proporción queda o permanece en la capa difusa y por lo tanto "d" es efectivamente alto, al igual que el potencial zeta (Figura 2.10) (Worrall, 1982). Resumiendo, la presencia de cationes monovalentes (Li^+ , Na^+ y K^+) causarían suspensiones dispersas o defloculadas, mientras que los cationes divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) causarían suspensiones floculadas. Pero es importante señalar que en exceso de algún catión dado, se comprime la doble capa, llegando a reducir la distancia "d" y causando a la vez floculación.

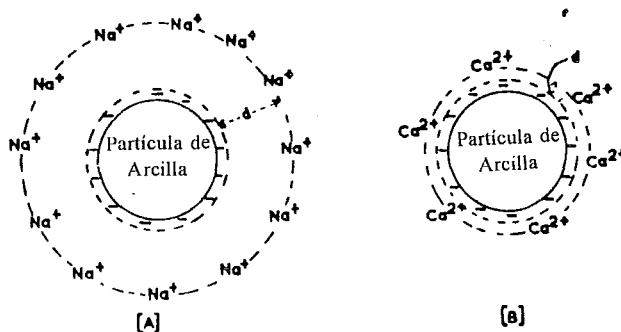


Figura 2.10. Distribución de cargas en: A) arcilla con sodio, y B) arcilla con calcio.

2.6.4. Defloculantes

Un defloculante es el aditivo que origina la defloculación o dispersión de las partículas finas de una suspensión acuosa. Estos aditivos, además de producir una reacción básica y tener un catión monovalente, deben enlazar fuertemente a los múltiples cationes existentes en el sistema, principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+} , provenientes de los cationes intercambiables de la arcilla y/o del agua dura, los cuales pueden colapsar la doble capa de las partículas estables, causando floculación.

(Michaels (1958) propuso los siguientes mecanismos para la defloculación de la caolinita:

- Sustitución de cationes polivalentes por monovalentes en la doble capa asociada con las caras de las placas.
- Eliminación (vía retención de un polianión en la doble capa) de sitios cargados

positivamente en los bordes.

- Adsorción de aniones en las caras de las placas.
- Adsorción de aniones en los bordes de las placas en exceso del número de sitios catiónicos inicialmente presentes.

De estas cuatro posibilidades, la última tendría el efecto defloculante más fuerte, debido a la producción de superficies aniónicas en toda la partícula, lo cual causa repulsiones interpartícula en todas las posiciones configuracionales. Los polifosfatos (Calgon) y silicatos de sodio, cuyos aniones son relativamente grandes, operarían de esta manera y de ahí su poderosa acción defloculante de la caolinita. En cambio, el carbonato, bicarbonato y oxalato de Na, parecen operar de la primera forma, especialmente cuando la arcilla posee cationes polivalentes en su doble capa (Ca^{2+} y Mg^{2+}). La acción de este grupo de defloculante es menor en comparación a los dos primeros. A menudo, los mejores resultados se logran con una mezcla de dos defloculantes, pero su efecto depende ampliamente de las propiedades de la arcilla.

La adición de los defloculantes se da en pequeñísimas cantidades (del orden de 0.1 a 0.5% por peso de arcilla) y su dosificación óptima puede ser determinada a partir de la interrelación del potencial ζ , el pH, la viscosidad y la concentración del electrolito, estudiada por Kukolev (Avgustinik, 1983). La Figura 2.11 muestra dicha interrelación, donde la viscosidad mínima de la suspensión corresponde al desarrollo máximo de la doble capa difusa, a juzgar por el valor del potencial ζ , igual a 14.5 mV.

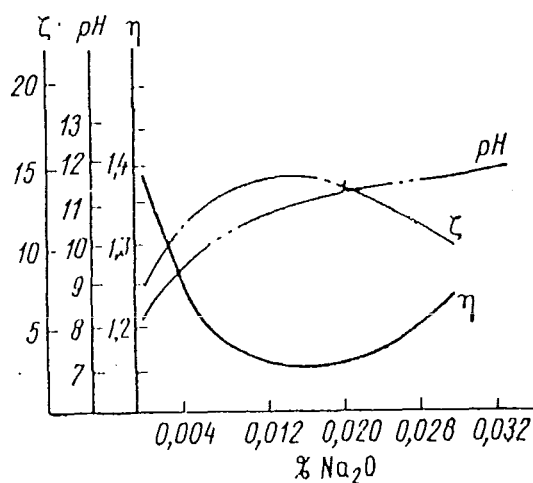


Fig 2.11. Influencia del agente defloculante sobre la viscosidad, el pH y el potencial zeta en el sistema caolín -agua.

La marcada diferencia en los efectos del carbonato y silicato de Na también se da en la viscosidad de las suspensiones (Figura 2.12). Una suspensión no tratada tiene una baja fluidez, pero cuando se le adiciona un defloculante adecuado, la fluidez se incrementa hasta un máximo (llamado el valor óptimo); con una fuerte adición de defloculante el valor baja de nuevo (la región de sobre defloculación). De acuerdo a la Figura 2.12, el silicato de Na tiene mayor efecto fluidificante y origina suspensiones más estables.

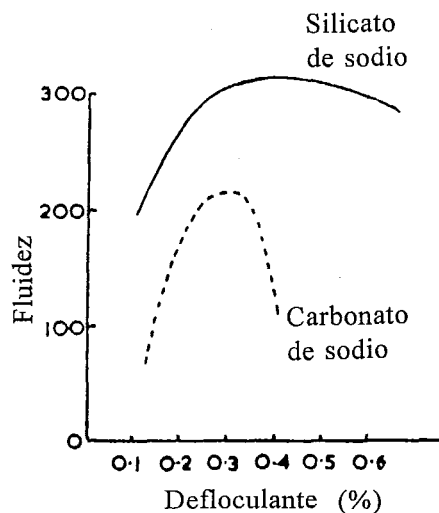


Figura 2.12. Efecto del carbonato y silicato de sodio en la fluidez de suspensiones.

En la actualidad han sido desarrollados polímeros orgánicos sintéticos solubles en agua, principalmente poliacrilatos basados en sodio y amonio, que mejoran bastante la estabilidad de las suspensiones.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Debido a que los minerales arcillosos son típicamente de grano muy fino, éstos no son muy susceptibles de ser estudiados por microscopía óptica. Este hecho fue un obstáculo en la identificación, descripción y estudio sistemático de las arcillas. Los principales métodos de estudio, durante muchos años, fueron las propiedades ópticas, análisis químico y reacciones debidas al calentamiento.

La era moderna en la investigación de los minerales de arcilla, se inicia con la difracción de rayos-X (DRX), la cual permite la determinación de fases presentes rápidamente y con precisión. La microscopía electrónica de barrido es otro método que ha cobrado gran importancia en el estudio de arcillas, principalmente en la determinación de la morfología de agregados. Los métodos químicos aún son empleados, los clásicos como también aquellos basados en el fenómeno de fluorescencia de rayos-x, en macro o micro (microsonda electrónica) muestras. Análisis de espectroscopía de IR y análisis termogravimétricos (TGA), son métodos que complementan la determinación y definición de las características específicas de las arcillas.

3.1.1. Difracción de Rayos-x (Método de Polvos)

A través del talentoso mecanismo de difracción de polvos y el uso de muestras de arcilla orientada (ver Figura 3.1), se han logrado superar los problemas presentados inicialmente, al aplicar la difracción de rayos-X al estudio de las arcillas. La mayoría de los problemas se debían al tamaño muy pequeño de las partículas y al hecho de que las arcillas son encontradas esencialmente en una forma bidimensional (por su estructura laminar), todo esto generaba intensidades muy débiles y poco visibles.

El equipo de difracción utiliza una emisión de rayos-x de gran sección, que incide sobre una delgada capa de muestra en polvo dispersada (varios miligramos son necesarios). Los rayos difractados, correspondientes a los planos atómicos, son interceptados por un detector, dando una serie de bandas de intensidad de rayos-x difractados en una trayectoria continua.

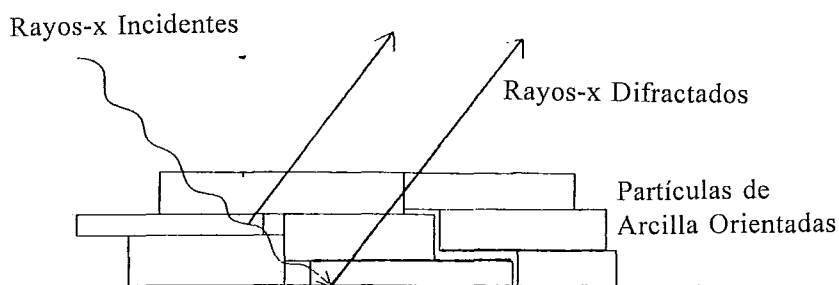


Figura 3.1. Muestra orientada de un mineral arcilloso para DRX. La arcilla es depositada sobre una plaquilla de vidrio, de modo que sus superficies basales (dirección cristalográfica a-b) sean paralelas a la placa.

La necesidad de creación de un patrón de difracción más intenso que sería normal para pequeños cristalitas, hizo que se explotara la inherente estructura laminar de las arcillas. Orientando las arcillas, es decir situando sus partículas unas encima de otras en el mismo plano, se logró tal propósito. Los resultados característicos de difracción son así realizados en la dirección cristalográfica paralela a la estructura laminar. Sin embargo, el inconveniente es que los otros planos difractantes en el cristal, los cuales no son paralelos a la estructura laminar, son casi totalmente perdidos en el espectro de difracción.

Como resultado, la identificación de los minerales de arcilla es hecho casi enteramente sobre el espaciamiento de los planos cristalográficos paralelos a la estructura laminar. Este es llamado el *espaciamiento basal* de las arcillas y es de fundamental importancia para cualquier discusión de mineralogía de arcillas.

Espectro DRX

En el espectro DRX de las arcillas hay varias zonas de diagnóstico, los cuales dan máximos de difracción característicos. Los espectros del polvo son obtenidos empleando un tubo de rayos-x, generalmente con anticátodo de cobre. La Figura 3.2. muestra las zonas de interés en un espectro de una muestra de arcilla (entre 2° y 35° de 2θ), con o sin orientación. Los dos primeros máximos de difracción son las reflexiones basales de primer y segundo orden, (001) y (002). Estas son seguidas por una zona de reflexiones (hkl), el cual es más o menos complejo, dependiendo sobre todo del grado de orden en el apilamiento de las capas básicas en los cristalitas de arcilla. Secuencias de diferentes estructuras se denominan

politipos.

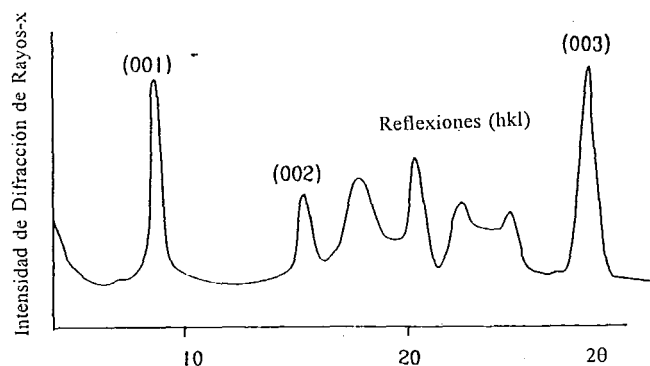


Figura 3.2. Parte de un espectro de DRX mostrando la posición relativa de los espaciamentos basales (001, 002, 003) y las bandas típicas (hkl) en las arcillas.

Otra zona, no mostrada en la figura, es aquella donde la reflexión (060) puede ser identificada en torno a 1.5 \AA ó 60° de 2θ , utilizando radiación de Cu. Esta reflexión sirve para diferenciar estructuralmente una arcilla dioctaedral de una trioctaedral.

En la estructura 1:1 (tetraedral-octaedral) de la caolinita, considerada como una arcilla dioctaedral, el grosor de las dos láminas es de 7 \AA . La lámina tetraedral tiene aproximadamente 3 \AA de espesor y la lámina octaedral cerca a 4 \AA . El típico espaciamiento basal de 7 \AA sirve para definir a este mineral (Velde, 1992). Sus dimensiones de celda son:

$$\begin{aligned} c \text{ sen}\beta (001) &= 7.16 \text{ \AA} \\ b &= 8.93 \text{ \AA} \end{aligned}$$

cuando este mineral tiene una composición casi constante en cuanto a sus cationes, es decir, Si en la lámina tetraedral y Al en la lámina octaedral. En cambio, cuando se dan las sustituciones reticulares, señaladas en la parte 2.2, se habla de caolinitas desordenadas a cristalizadas. Características de difracción de rayos-x de la caolinita, arregladas desde minerales bien cristalizados a minerales desordenados en el eje b, según Murray y Lyons, son dados en la Figura 3.3 (Grim, 1968).

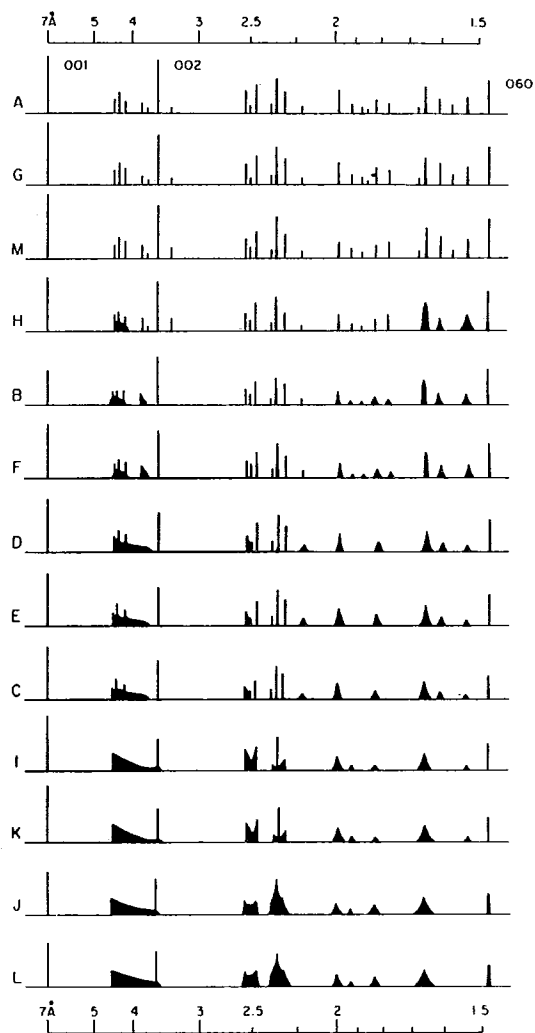


Figura 3.3. Diagramas DRX de polvos de muestras de caolinita arregladas de acuerdo a su cristalinidad (Grim, 1968).

3.1.2. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica mediante la cual el peso de una sustancia, en un ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada, es registrada como una función del tiempo o temperatura (Mackenzie, 1970).

En el caso de las arcillas, el calentamiento genera pérdida de peso debido al agua estructural

y al agua adsorbida. La energía de enlazamiento de estos tipos de agua, pueden ser utilizados para identificar los minerales de arcilla.

El primer tipo de agua que se pierde durante el calentamiento es el agua adsorbida. Esta forma, la cual es retenida por menos fuerza de atracción, se encuentra sobre la superficie de las arcilla, en sitios defectuosos o en sitios de enlaces rotos de la estructura. La cantidad retenida es pequeña y proporcional al área superficial de la arcilla. Puesto que todas las arcillas caolínicas tienen aproximadamente la misma área superficial externa, pero diferente tamaño de partícula, las cantidades de agua adsorbida son comparables de un mineral caolínico a otro. Por lo tanto, existe poco valor de diagnóstico en la determinación de esta cantidad de agua. La mayoría de las arcilla son analizadas después de que su agua superficial ha sido eliminada por calentamiento a menos de 120° C.

El siguiente tipo de agua ocurre entre las capas de esmectita. Esta agua normalmente abandona la estructura entre 100-200°C.

El agua de cristalinidad o cristalización se encuentra dentro de las láminas estructurales, como unidades (OH). Esta agua está más firmemente enlazada en la estructura y temperaturas mayores a 500°C son necesarias para liberarlas.

En la caolinita existen dos tipos de grupo hidroxilo, cada uno con diferente actividad; los hidroxilos situados en las cavidades en medio de los anillos hexagonales, que son los más firmes; y, los hidroxilos situados en la lámina octaédrica de la capa, cuyo unión es menos firme. La pérdida de estos hidroxilos se da a aproximadamente 570° C (Uaster-Gürgey, 1975). Esta pérdida de agua, interpretada por su curva TGA, sirve para poder identificar a este mineral y algunas veces incluso para su cuantificación.

3.1.3. Análisis de Espectroscopía Infrarroja

El análisis de espectroscopía infrarroja (IR) es empleado para caracterizar la unión química en los minerales arcillosos.

En el estudio de arcillas, espectros de IR son producidos al pasar radiación infrarroja de multi-longitudes de onda a través de una muestra finamente dispersada. El método normalmente utiliza una dispersión de arcilla (menor de 1 mg) en KBr. La muestra es sometida a alta presión para vitrificar el KBr y dejar solamente la arcilla como material cristalino. En tales condiciones es posible observar los estados del agua u oxhidrilos enlazados en la arcilla y otras uniones entre átomos.

La estructura de la arcilla absorbe la radiación IR, de acuerdo a las frecuencias de vibración de sus diversos componentes atómicos. Cuanto más pequeño es el número de átomos en la unidad vibrante, o cuanto más bajo es el número de masa de un átomo, tanto más alto es la

energía de vibración y más corta la longitud de onda absorbida. Por convención, los espectroscopistas de IR emplean la inversa de la longitud de onda en centímetros (cm^{-1}) para designar las frecuencias de vibración.

La Figura 3.4 muestra los modos vibracionales empleados para describir las vibraciones atómicas. Los modos de estiramiento y doblado son los más importantes, ya que ellos involucran un pequeño número de átomos y así pueden ser usadas para identificar los componentes y ser útiles para poder especificar la ocupancia de ciertos sitios en la estructura de arcillas. El modo de estiramiento es el más directo y el de más alta energía vibracional.

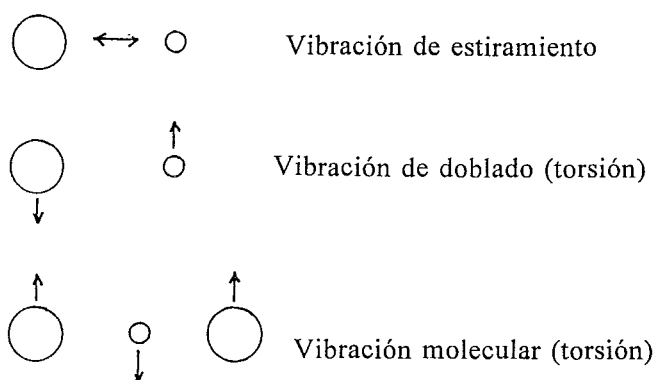


Figura 3.4. Vibraciones de átomos detectados en cristales empleando métodos de espectroscopía IR. Los modos vibracionales más importantes son los de estiramiento.

Esto implica el movimiento de un átomo frente a otro ó de varios átomos frente a un átomo simple. El modo de doblado (torsión) es menos energético e implica direcciones de movimiento oblicuo de los átomos, con respecto a la posición de los otros en la unidad vibrante.

Las zonas de mayor utilidad del espectro de IR, para los minerales de arcilla, se encuentran en la región vibracional de las unidades OH, O-Si-O, O-Al-O y O-Al-OH, debido a que aquí uno puede tener acceso a información no disponible en otros métodos de análisis.

Los grupos hidroxilo en la caolinita poseen diferentes bandas de absorción. Así, los hidroxilos internos son determinados por la banda del espectro IR de 3620 cm^{-1} y los hidroxilos superficiales dan bandas características en 3695 , 3670 y 3650 cm^{-1} (Avgustinik, 1988).

Hlavay et al. (1975) estudiaron un tipo de caolín (Zettlitz) relativamente puro y le asignaron las bandas de absorción IR listadas en la siguiente tabla.

Tabla 3. Asignación de bandas del caolín Zettlitz

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3705, 3660, 3630	Vibraciones de estiramiento O-H
1120, 1040, 1020	Vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O
700, 420, 432	Vibraciones de torsión Si-O
940, 920	Vibraciones de torsión Al-OH
795, 760	Vibraciones combinadas Si-O-Al ^{IV}
540	Vibraciones combinadas Si-O-Al ^{VI}

El desorden en la caolinita es detectable principalmente en la región de estiramiento-OH. Mientras que las bandas de 3620 y 3700 cm⁻¹ son esencialmente inalterados, el doblete 3669, 3652 cm⁻¹ es reemplazado por una sola banda amplia a 3653 cm⁻¹ (Russell y Fracer, 1994).

3.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es un método muy útil en la identificación de texturas y formas de agregados minerales. La definición o resolución de la imagen es del orden de 0.01 μm. Por otra parte, un microscopio electrónico tiene el rango de aumento más alto (10 a 180,000x).

El microscopio electrónico de barrido consiste de una columna óptica electrónica y de una consola electrónica (Figura 3.5). La muestra preparada es colocada en la cámara de muestras de la columna óptica electrónica y evacuada a alto vacío (aproximadamente 2×10^{-6} torr). La imagen MEB es formada por un haz electrónico dirigido hacia la muestra. Este haz es generado a partir de un cañón electrónico, teniendo como cátodo un filamento de tungsteno, el cual es calentado por un sistema de emisión termoiónica a una temperatura que excede los 2700° K. Este filamento emite abundantes electrones que producen un alto potencial negativo con respecto al ánodo y el resto del microscopio. Los electrones son acelerados hacia el ánodo a través de la columna electrónica, por un voltaje de aceleración de 2 a 40 KV, disminuyéndose y enfocándose a través de una serie de lentes electromagnéticas en un haz finamente enfocado, el cual bombardea la muestra. El diámetro final del haz es aproximadamente 100 Å en la mayoría de los equipos MEB (Welton, 1984).

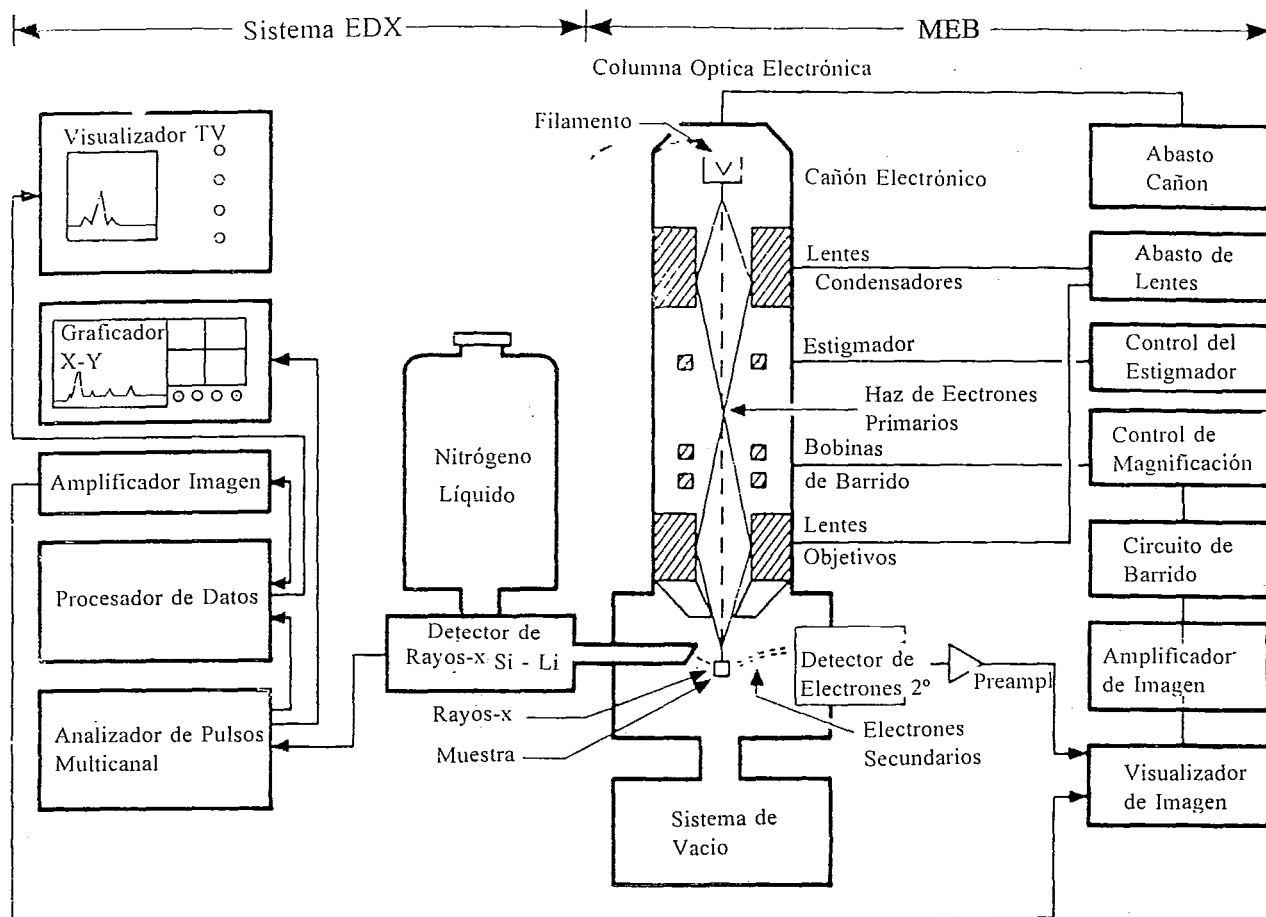


Figura 3.5. Representación esquemática del Sistema MEB/EDX (Welton, 1984).

La interacción del haz de electrones primarios de alta energía con los átomos de la muestra, producen varias formas de radiación (Magnan, 1961), cuyo entendimiento es importante para poder interpretar la forma como se produce la imagen y/o espectro analítico.

La Figura 3.6 muestra las señales obtenidas a partir de la muestra al incidir un haz primario. De estas señales, las más importantes son:

1. Electrones secundarios.- Son aquellos electrones que escapan de la muestra con energías

relativamente bajas (<50 eV) en comparación al haz inicial. Estos electrones son abundantes y por lo tanto, los más usados como señal para producir imágenes SEM. La emisión de electrones secundarios depende de la topografía y densidad del sólido.

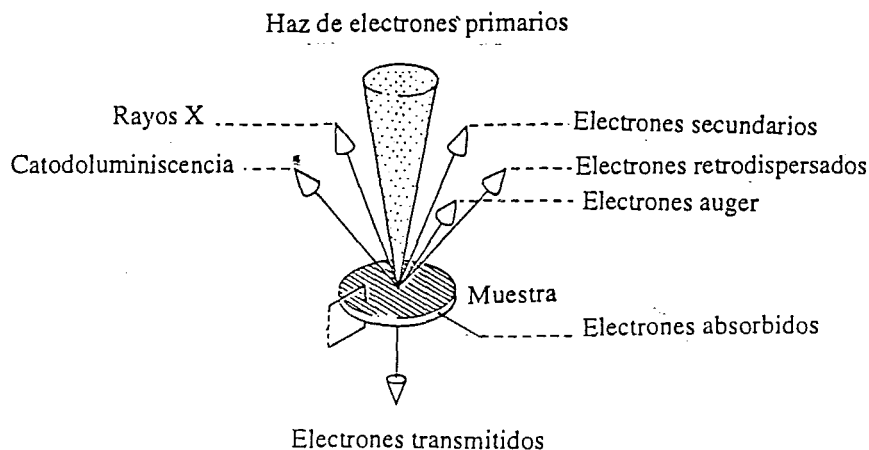


Figura 3.6. Señales obtenidas como resultado de la interacción del haz primario con la muestra sólida.

2. Electrones retrodispersados.- Su energía es cercana a la del haz incidente y ocurren muy cerca de la superficie. No son tan numerosas como los secundarios y también sirven para formar imágenes MEB. La intensidad del haz retrodispersado aumenta según el incremento del número atómico de los elementos que forman el sólido.

3. Electrones absorbidos.- Son electrones que pierden tal cantidad de energía que les es difícil salir del sólido. Pueden ser detectados colocando electrodos en la muestra, de tal manera que cualquier exceso de carga fluya a tierra a través de ellos.

4. Rayos-x característicos y electrones Auger.- Debido a la transición de electrones excitados por el haz primario, es de esperar que se emitan rayos-x característicos, por lo que empleando algún espectrómetro apropiado y un detector tipo Geiger, se podrá construir un perfil de intensidades y conocer por lo tanto, los elementos que componen la muestra y su concentración. Esta es la base del microscopio electrónico y microanálisis de sonda electrónica. Puede suceder también que, el átomo excitado regrese a un estado de menor energía emitiendo uno de sus electrones en lugar de rayos-x; tales electrones, conocidos como electrones Auger, se caracterizan por tener valores discretos de energía y pueden utilizarse para un análisis químico análogo.

5. Electrones transmitidos y difractados.- Son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra en estudio y llevan información sobre la estructura interna de la misma.

Por lo mencionado anteriormente, la imagen topográfica tridimensional (micrografía MEB) es formada por la colección de los electrones secundario y retrodispersos, generados por el haz primario. Estos electrones son coleccionados por un detector montado en la cámara de muestras y son procesadas por la consola electrónica dentro de la familiar imagen MEB. Esta imagen puede ser mostrada en una pantalla de TV o fotografiada por una cámara acoplada al sistema.

A través de técnicas MEB se ha logrado clasificar los caolines de acuerdo a su textura, pues esta propiedad refleja el ambiente en el que la arcilla fue formada (residual, hidrotermal y/o sedimentario). Texturalmente, el caolín puede ser euhedral a subhedral en su forma externa, o clasificadas en hojuelas anhedrales (radio-borde). Los cristales pueden ser relativamente uniformes en tamaño, cuando son cristales formados directamente de la solución, o sumamente no uniformes como los observados en los caolines de Cornwall. Las partículas pueden consistir de una misma forma o pueden ser mezclas de diferentes formas, tales como los paquetes de caolinita mezcladas con formas alargadas de halloisita. El caolín puede ser un sedimento de paquetes de mineral y de partículas que son apiladas al azar, semejante a micro conglomerados, ó puede estar formado de cristales de caolinita estrechamente entrelazados o intercrecidos (Keller, 1976, 1978).

Mediante trabajos MEB también se ha logrado estudiar la morfología del caolín. Según esto, los minerales de caolín pueden ocurrir como pilas o paquetes, rectos o curvados (vermicular), estructurados de cristales tipo laminar (placas) u hojuelas. Otras morfologías de minerales de caolín incluyen formas tubulares, de rollos y fragmentos (rectos o curvados) (Keller, 1978).

Análisis Elemental por MEB

El análisis elemental de una muestra se obtiene por colección de los rayos-x característicos, generados a medida que el haz de electrones interacciona con la muestra. El detector de rayos-x se encuentra montada adyacente al detector de electrones secundarios (Figura 3.5). Cada elemento en la muestra produce rayos-x con energías y longitudes de onda características. Cuando la energía de estos rayos-x es convertida en una señal de intensidad apropiada utilizando un detector de material cristalino, como es el de Si (Li), nos referimos a un sistema de energía dispersiva (EDX). Este sistema es utilizado para obtener análisis rápidos de elementos de número atómico (Z) arriba de 11 (sodio).

El método de EDX es razonablemente rápido y puede ser empleado para obtener un confiable análisis químico de muy pequeñas cantidades de material arcilloso. El diámetro del lugar del análisis es cerca de 2 μm y la penetración del haz es de aproximadamente 6 μm . Los resultados del análisis son listados en el normal modo químico, dando porcentajes de óxidos y/o proporciones atómicas.

3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

El desarrollo de la parte experimental considera dos aspectos importantes:

- La caracterización del caolín, que incluye principalmente la identificación y cuantificación de las especies mineralógicas, a través de técnicas de DRX, MEB y TGA, complementadas con fluorescencia de rayos-x y espectroscopía IR.
- La preparación de suspensiones acuosas a fin de evaluar los dispersantes (compuestos de Na) en la purificación del caolín. Mediante este mecanismo se logra individualizar las partículas finas de la muestra de arcilla, de tal manera que los cristales de caolinita quedan en suspensión y las impurezas sedimentan. Técnicas de DRX y MEB sirvieron para evaluar cada una de las prueba de separación de impurezas.

3.2.1. Caracterización

Las muestras de caolín proceden del depósito hidrotermal ubicado en el estado de Hidalgo. Según los requerimientos, estas muestras fueron trituradas a diferentes tamaños de malla y secadas a 100° C.

Distribución de Tamaños de Partícula

Se prepararon suspensiones acuosas diluidas (2% de sólidos), empleando caolín seco (100%-100m) y agua desmineralizada. La velocidad de sedimentación de las partículas fue medida, calculando los tamaños de partícula por la ley de Stokes. Se obtuvieron curvas de porcentaje de finos (% Ac) vs el logaritmo del tamaño de partícula promedio (μm).

Preparación de muestras

- *Difracción de rayos-x.*- Se emplearon dos métodos en la preparación de muestras orientadas de caolín. En el primer método, la arcilla se dispersó en agua, empleando agitación magnética (Thermolyne-Type 1000) y vibración ultrasónica, a fin de disociar las partículas finas del caolín. Un pequeño volumen de esta suspensión fue depositado en plaquillas de vidrio y dejado secar para producir un depósito orientado.

En el segundo método se empleó caolín seco finamente molido (100% -100m), el cual fue empacado en la cavidad poca profunda de una placa de vidrio, vibrado y presionado fuertemente a fin de orientar las partículas.

Ambas muestras fueron analizadas empleando un Difractómetro Siemens D500, a una

velocidad de 1°/minuto, con monocromador de grafito, utilizando radiación de Cu K α = 1.5406.

- *Microscopía electrónica de barrido*.- Las muestras para SEM deben estar secas y ser conductivas. Para tal fin, pequeños fragmentos de caolín original de superficies limpias y libres de contaminantes, fueron secadas a punto crítico empleando CO₂ en el equipo SAMDRI-780 A. Las muestras completamente secas fueron pegadas con cinta de carbón y luego cubiertas con oro en una ionizadora JEOL JFC-1100, a fin de tener la conductividad necesaria. Con este procedimiento y empleando un microscopio electrónico JEOL modelo JSM-35C, se obtuvieron imágenes.

3.2.1. Preparación de suspensiones acuosas

En las diferentes pruebas de evaluación de dispersantes, las suspensiones acuosas fueron preparadas siguiendo el procedimiento mostrado en la Figura 3.7.

Algunas de las especificaciones más importantes de este diagrama son las siguientes:

- El tiempo de agitación de la mezcla caolín-agua-dispersante en el agitador magnético, fue de aproximadamente 5 horas. Con este mecanismo, complementado con vibración ultrasónica, se logró separar los paquetes de caolinita (delaminación) en sus respectivas placas individuales, así como disociarlas de las impurezas.

- Los compuestos de Na evaluados como dispersantes fueron los siguientes:

- * Carbonato de sodio - Na₂CO₃ ('Baker Analyzed' Reactivo)
- * Bicarbonato de sodio - NaHCO₃ (Mallinc Krodts / AR)
- * Silicato de sodio (9-hidratado) - Na₂SiO₃·9H₂O ('Baker Analyzed' Reactivo)
- * Hexametáfosfato de sodio (Calgon) - Na₆(P₆O₁₈) ('Baker Analyzed' Reactivo)

Se emplearon concentraciones muy bajas de estos dispersantes (menores a 0.5% por peso de arcilla) y su adición a las suspensiones fue a través de soluciones muy diluidas. En la preparación de las soluciones diluidas y de las suspensiones acuosas, se empleó agua desmineralizada. Todas las suspensiones fueron preparadas a temperatura ambiente.

- Las suspensiones acuosas, con el contenido de sólidos requerido, fueron llevados a las columnas de sedimentación (probetas aforadas de 1 litro), a fin de mantener en suspensión las partículas de caolinita y sedimentar las impurezas, en los tiempos indicados. Muestras de estas suspensiones fueron obtenidas y depositadas en plaquillas de vidrio, para su posterior análisis por DRX y MEB. En esta etapa también se controló la densidad de la suspensión.

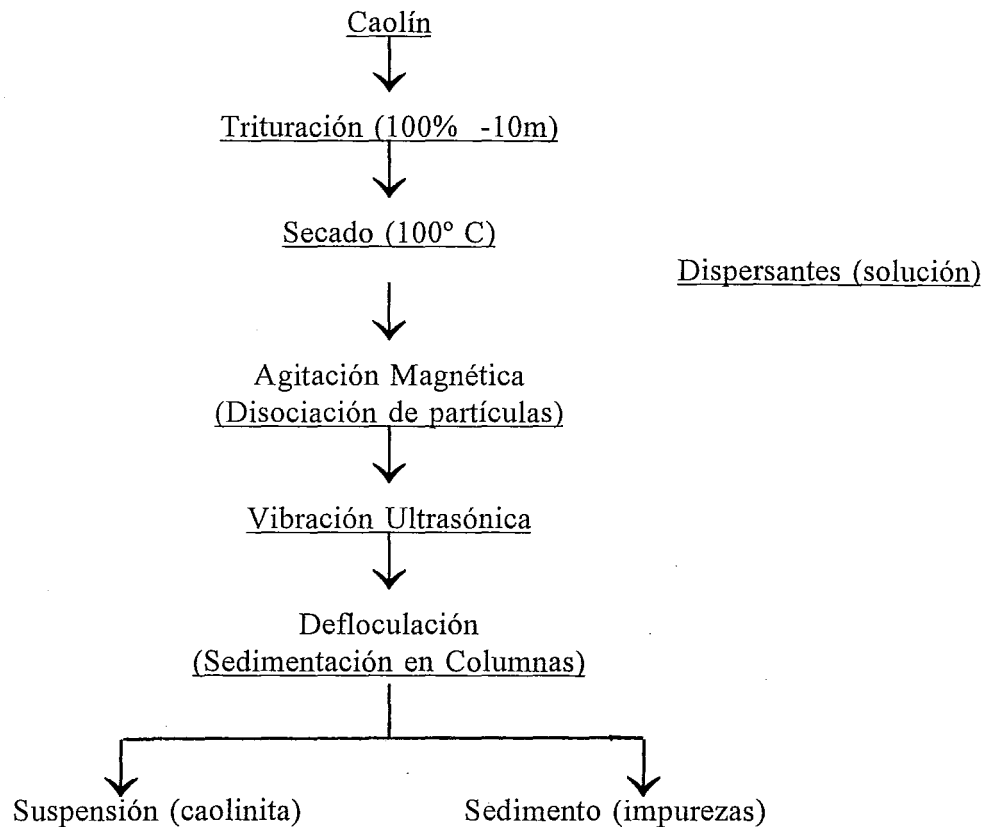


Figura 3.7. Procedimiento seguido en la preparación de las suspensiones acuosas para la evaluación de dispersantes.

- Similar procedimiento de preparación de suspensiones acuosas, se empleó para determinar la dosificación óptima de los dispersantes. Para tal fin se prepararon seis suspensiones (8 % de sólidos) variando la concentración del dispersante (Na_2CO_3). Después de 8 y 24 horas se midió el pH de las suspensiones, utilizando un potenciómetro Conductronic pH 20. También se preparó una suspensión de caolín sin dispersante. Los resultados se llevaron a una gráfica pH vs meq Na / 100 g de arcilla.

Cabe señalar que la acción defloculante de los dispersantes considerados, fue evaluada según la siguiente secuencia:

1º Evaluación individual de cada uno de los dispersantes, en suspensiones preparadas al 2% de sólidos. A través de estas pruebas se determinó la concentración óptima de dispersante, el

tiempo óptimo de sedimentación y la mayor o menor acción de cada defloculante.

2ª Evaluación de mezcla de dispersantes en suspensiones acuosas preparadas al 2% de sólidos, considerando a aquellos dispersantes que mostraron mejor acción defloculante en el paso 1. Como en el caso anterior, se llegó a determinar la concentración óptima de mezcla de dispersantes, así como el tiempo de sedimentación óptimo.

3º Finalmente, considerando la concentración óptima de mezcla de dispersantes, determinada en el paso 2, se prepararon suspensiones variando el contenido de sólidos a 10%. Los resultados fueron comparados con los obtenidos a menor contenido de sólidos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CAOLÍN

Los resultados de las pruebas preliminares nos muestran un material de color blanco, con 2.3121 g/cm^3 de peso específico y 2 de dureza (escala de Mohs).

4.1.1. Distribución de Tamaños de Partícula

Los resultados de distribución de tamaños de partícula de la muestra original, obtenidos por el método de sedimentación, se dan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Distribución de tamaños de partícula del caolín original.

Tamaño de Partícula (μm)	% Peso	% Finos (en peso)
62.5	--	100.00
32	2.86	97.14
16	6.19	90.95
8	19.52	71.43
4	14.29	57.14
2	15.71	41.43
1	12.86	28.57
< 1	28.57	--

De los resultados obtenidos, se puede apreciar que en la muestra existe aproximadamente un 28.57% de partículas cuyo tamaño es menor a $1 \mu\text{m}$. Estas partículas, consideradas como coloidales (Worrall, 1982), influyen tanto en el mecanismo de sedimentación para obtener el tamaño relativo de partículas, así como en el proceso de defloculación de las mismas.

La fracción de partículas mayores a la malla 325 ($43 \mu\text{m}$) es de 2.21%, lo cual nos indica que el material tiene una alta fracción aprovechable y es de buena calidad (Murray, 1986).

A partir de los datos de la Tabla 4.1 se obtuvo la curva de distribución de tamaños de partícula (% finos vs logaritmo del tamaño de partícula promedio), mostrado en la Figura 4.1.

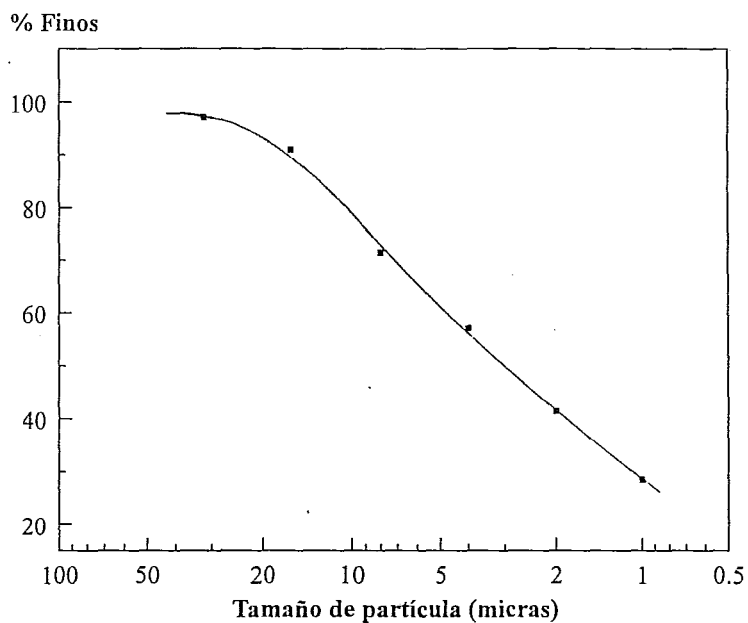


Figura 4.1. Distribución de tamaños de partícula del caolín hidrotermal.

4.1.2. Identificación de Componentes Mineralógicos

a) Por Difracción de Rayos-x

El patrón de difracción de rayos-x (método de polvos) del caolín se muestra en la Figura 4.2. Los datos de este patrón de difracción y las fases cristalinas identificadas, son dados en la Tabla 4.2.

Los datos de difracción de rayos-x nos permitieron identificar los siguientes componentes mineralógicos:

- Caolinita (JCPDS-ICDD 1994, PDF 14-164)

* Fórmula: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Al_2O_3 : 39.50% SiO_2 : 46.54% H_2O : 13.96%

* Sistema: Triclínico

* Grupo Espacial: C1

* Parámetros de red: $a = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 8.959 \text{ \AA}$, $c = 7.407 \text{ \AA}$; $\alpha = 91.68^\circ$,
 $\beta = 104.9^\circ$, $\gamma = 89.94^\circ$; $Z=2$

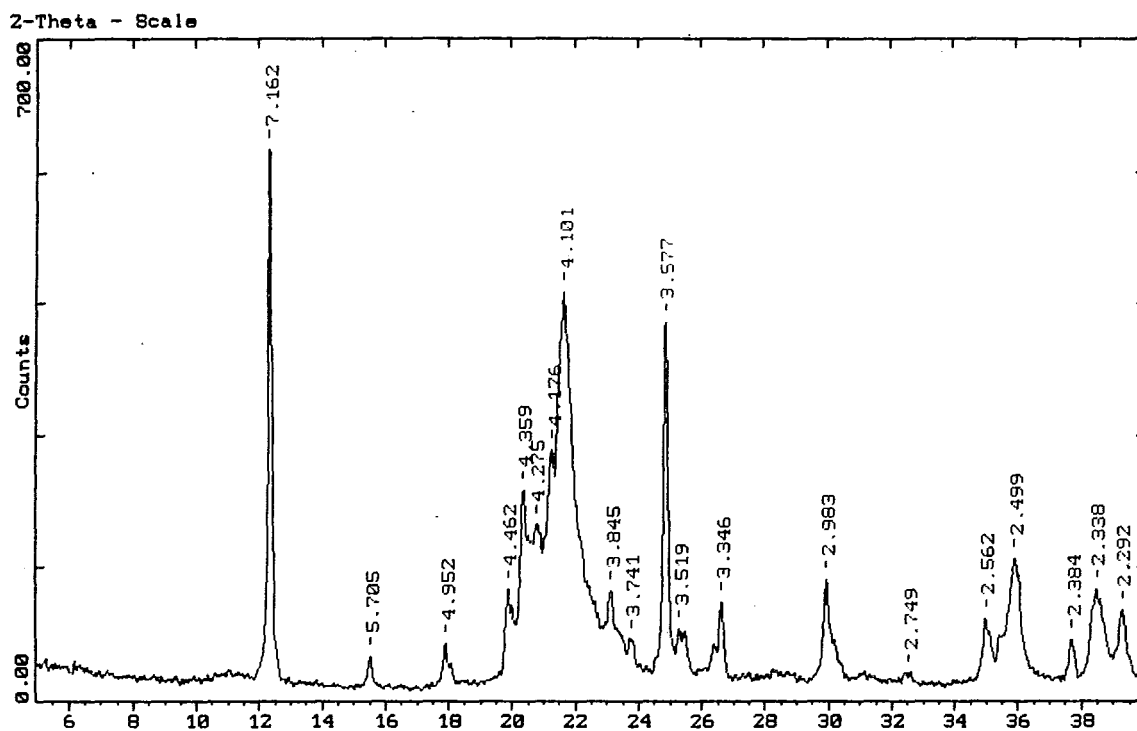


Figura 4.2. Patrón de DRX de la muestra de caolín original. Se indican los picos característicos de caolinita (K), cristobalita (C), cuarzo (Q), alunite (A) y anatasa (T).

- Cristobalita (JCPDS-ICDD 1991, PDF 27-605)

* Fórmula: SiO_2

- Cuarzo (JCPDS-ICDD 1991, PDF 33-1161)

* Fórmula: SiO_2

- Alunita (JCPDS-ICDD 1991, PDF 14-164)

* Fórmula: $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$
 Al_2O_3 : 37.0% SO_3 : 38.6% H_2O : 13.0% K_2O : 11.4%

- Anatasa (JCPDS-ICDD 1991, PDF 21-1272)

* Fórmula: TiO_2

Tabla 4.2. Datos de DRX del caolín hidrotermal.

d Å	I / I ₀	Fase Cristalina*
7.162	100	K
5.705	30	A
4.952	43	A
4.462	21	K
4.359	42	K
4.275	100	(**)
4.176	51	K
4.101	100	C
3.845	21	K
3.741	11	K
3.577	78	K
3.519	100	T
3.490	48	A
3.373	10	K
3.346	100	Q
2.983	100	A
2.562	14	K
2.499	28	K
2.384	11	K
2.338	20	K
2.292	16	K

* Caolinita (K), cristobalita (C), cuarzo (Q), alunita (A) y anatasa (T).

** Al parecer este pico pertenece a un material de sílice amorfa (PDF 34-717, 1991)

La presencia de minerales accesorios, tales como alunita y cristobalita, evidencian el carácter hidrotermal de las muestras de caolín. En estos depósitos, la cristobalita se encuentra generalmente incorporada en agregados globulares de ópalo. Ambas fases (cristobalita y ópalo) presentan picos muy cercanos en el diagrama de DRX, razón por la cual resulta difícil diferenciarlos por esta técnica.

La posibilidad de existencia de ópalo en la muestra de caolín, también se deriva del patrón de DRX mostrado en la Figura 4.1, debido a que la región donde se ubica el pico característico de la cristobalita ($20-24^\circ$ de 2θ), presenta un ligero ensanchamiento. Este ensanchamiento en el patrón de DRX, denominado gibas de radiación difractada, se da cuando el material posee alguna fase amorfa relacionada a la cristobalita, que en este caso sería el ópalo-c (cristobalita incorporada dentro de agregados globulares de ópalo) (Moore y Reynolds, 1989)

A fin de comprobar la presencia de ópalo y/o cristobalita en la muestra de caolín, recurrimos al análisis por microscopía electrónica de barrido, ya que ambas fases presentan morfologías diferentes.

b) Por Microscopía Electrónica de Barrido

A fin de complementar los resultados de identificación de fases por DRX, se procedió al estudio morfológico de las muestras de caolín. Para tal fin, realizamos comparaciones de los hábitos cristalinos observados en nuestras muestras, con los resultados reportados por Keller y Hanson (1967), Keller (1976, 1978), y las micrografías contenidas en el SEM Petrology Atlas (Welton, 1984).

El análisis de las micrografías MEB del caolín hidrotermal, mostradas en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5, genera las siguientes observaciones:

1° La caolinita ocurre como paquetes de placas pseudo hexagonales, apiladas cara a cara. Estos paquetes presentan longitudes de hasta $45 \mu\text{m}$ y contienen placas cuyo diámetro varía entre $5 - 8 \mu\text{m}$, con un espesor menor a $1 \mu\text{m}$ (Figuras 4.3 y 4.4). También se encuentran cristales individuales de caolinita, sus diámetros van desde $5 \mu\text{m}$ a tamaños muy finos (menores a $1 \mu\text{m}$) (Figura 4.3).

Lo anterior nos indica que la caolinita presenta una amplia distribución de tamaños de partícula, que debemos tener en cuenta en la dispersión de las mismas.

En cuanto a su textura, los cristales que conforman los paquetes presentan características subhedrales (formas pseudo hexagonales con algunas imperfecciones), mientras que los cristales menores a $5 \mu\text{m}$ presentan texturas euhedrales (formas bien definidas). El espectro resultante del análisis por energía dispersiva (EDX) de las placas pseudo hexagonales, confirma su identificación como cristales de caolinita (Figura 4.6).



Figura 4.3. Micrografía MEB de paquetes y placas individuales de caolinita, en una amplia distribución de tamaños.

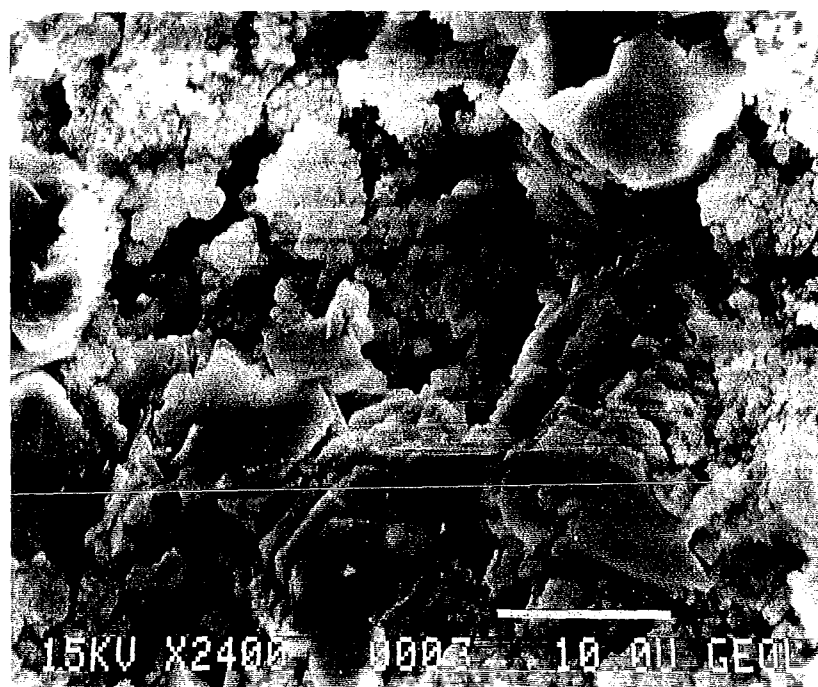


Figura 4.4. Micrografía MEB de paquetes de caolinita rodeada de agregados globulares de ópalo-c.

2° Las micrografías de las Figuras 4.4 y 4.5, muestran pequeños granos globulares que corresponden al ópalo (cristobalita criptocristalina en agregados esféricos).

La presencia de ópalo en caolines de origen hidrotermal tiene que ver con el proceso de formación de estos depósitos. Durante el proceso de caolinización, la sílice disuelta de los feldespatos puede cristalizar en forma de cristobalita ó esta fase quedar atrapada en agregados globulares (burbujas similares al vidrio). El material resultante se denomina ópalo-c ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Aunque el ópalo es esencialmente amorfo, se ha demostrado que posee una estructura ordenada. No es una estructura cristalina con átomos en una red regular tridimensional, sino que está formada por esferas de empaquetamiento hexagonal y/o cúbico (Hurlbut y Klein, 1991).

3° La alunita y anatasa no fueron identificadas por MEB. Estudios anteriores de caolines de tipo hidrotermal, como el de San Luis de Potosí, señalan la presencia de pequeñas cantidades de alunita microcristalina, asociadas íntimamente con los cristales de caolinita (Keller y Hanson, 1968).



Figura 4.5. Micrografía MEB de paquetes de caolinita junto a agregados globulares de ópalo-c.

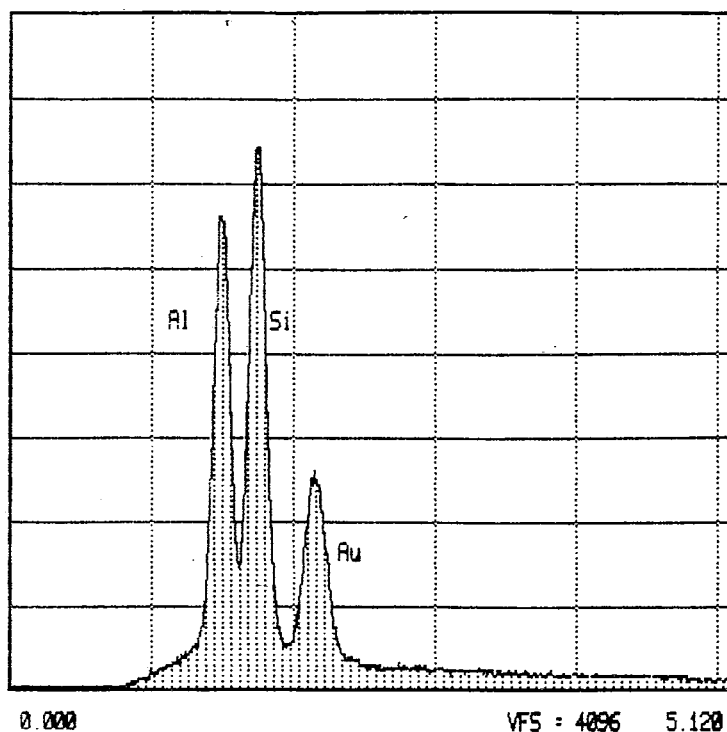


Figura 4.6. Espectro de Energía Dispersiva (EDX) de las placas pseudo hexagonales de caolinita.

c) Por Espectroscopía IR

El espectro de IR del caolín hidrotermal es mostrado en la Figura 4.7, para una región comprendida entre 450-4000 cm^{-1} .

Esta técnica instrumental, si bien no contribuye mayormente en la identificación de las diferentes fases, brinda información única respecto a la energía vibracional de las unidades OH, en la estructura de la caolinita. En efecto, el espectro de IR en la región vibracional de las unidades OH, muestra tres bandas: la de 3620 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento de los hidroxilos externos; y, las de 3694 y 3650 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los hidroxilos internos. Así mismo, la presencia de la banda de 3650 cm^{-1} , en vez del doblete 3669, 3652 cm^{-1} , indica la posibilidad de desorden estructural en la caolinita (Russell y Fracer, 1994).

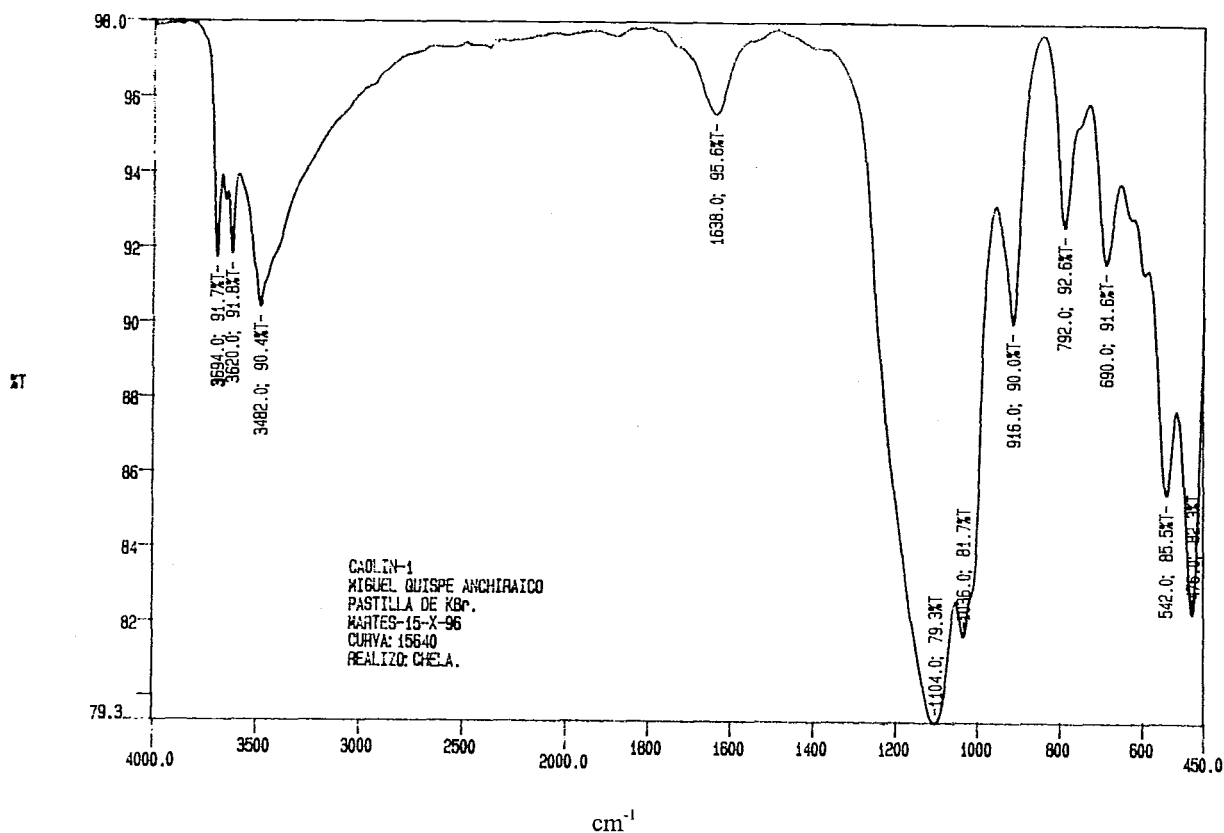


Figura 4.7. Espectro de IR del caolín hidrotermal comprendido entre 450-4000 cm^{-1} .

4.1.3. Estimación Cuantitativa de los Componentes Identificados

De la identificación desarrollada en la sección anterior, sabemos que las principales impurezas asociadas a la caolinita son la cristobalita (ópalo-c), cuarzo, alunita y anatasa. La estimación cuantitativa de estos componentes, fue hecha en base a los resultados obtenidos por TGA y el análisis químico de la muestra natural, método conocido como análisis racional (Worrall, 1982; Singer, 1979).

a) Análisis Químico Total

El análisis químico del caolín natural es dado en la Tabla 4.3. Estos valores corresponden a los datos obtenidos por fluorescencia de rayos-X y química húmeda.

Tabla 4.3. Composición química del caolín natural de Hidalgo.

	%
SiO ₂	62.04
Al ₂ O ₃	23.69
Fe ₂ O ₃	0.20
CaO	0.22
MgO	0.07
Na ₂ O	0.12
K ₂ O	0.57
TiO ₂	1.26
P ₂ O ₅	0.46
PxC (a 1000° C)	10.96
TOTAL	99.54

b) Curva TGA

La Figura 4.8 muestra la curva correspondiente al análisis termogravimétrico del caolín natural, efectuada en atmósfera de aire seco y a 10° / minuto (Equipo General V4.1C Dupont 2000).

De la curva TGA se determina el porcentaje en peso eliminado por calentamiento, que corresponde al agua de cristalización de la caolinita, de acuerdo al siguiente análisis:

- Hasta 93° C, se elimina el agua adsorbida por la arcilla.
- Desde 93° hasta 460° C el peso de la muestra se mantiene constante.
- Entre 460 - 481° C se detecta una caída en el peso, presumiblemente debido a la eliminación del agua estructural de la alunita (Uaster y Gürgey, 1975)
- A partir de los 481° hasta 711° C se genera una fuerte pérdida de peso, debido a la

eliminación del agua de cristalización de la caolinita. La deshidroxilación altera la estructura del cristal y se forma meta-caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

- Entre 711 y 1000° C la pérdida de peso es menos acentuada y posiblemente se deba a la eliminación de SO_2 de la alunita.

Según este análisis, el porcentaje de agua de cristalización de la caolinita, será aproximadamente igual al porcentaje en peso a 481.23° C, menos el correspondiente porcentaje a 711.30° C (Jepson y Rowse, 1974), es decir:

$$\% \text{H}_2\text{O}_{\text{cristalización}} = 99.14 - 91.41 = 7.73$$

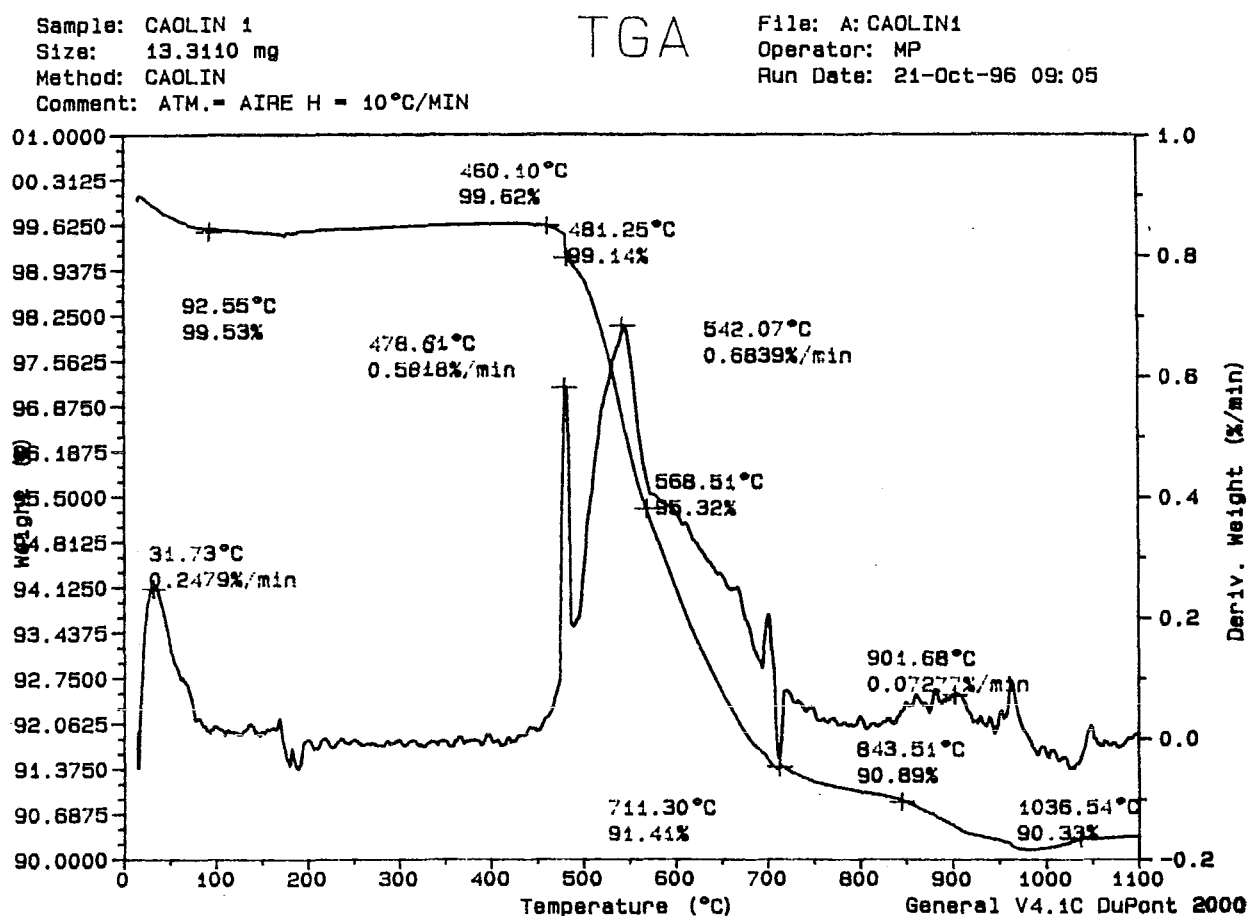


Figura 4.8. Curva TGA del caolín hidrotermal de Hidalgo.

c) Cálculos de Estimación Cuantitativa

Los siguientes cálculos se basan en la composición mineralógica ideal de las diferentes fases identificadas (sección 4.1.2, a).

1° A partir del contenido de H₂O de la caolinita (curva TGA)

* **Caolinita** (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O):

- Del análisis TGA:

$$\% \text{H}_2\text{O (caolinita)} = 7.73\%$$

- Contenido de caolinita:

$$\% \text{Caolinita} = 7.73 / 0.1396 = 55.37\%$$

* **Alunita** [KAl₃(OH)₆(SO₄)₂]:

El contenido de alúmina de la muestra, se encuentra distribuida en la caolinita y la alunita, por lo que es posible cuantificar esta segunda fase.

- Alúmina en la alunita:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (alunita)} = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (total)} - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (caolinita)}$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (alunita)} = 23.69 - 55.37 (0.395) = 1.82\%$$

- Contenido de alunita:

$$\% \text{Alunita} = 1.82 / 0.37 = 4.92\%$$

* **Cristobalita y Cuarzo** (SiO₂):

- Ambas fases como SiO₂:

$$\% \text{SiO}_2 \text{ (crist + cuarzo)} = \text{SiO}_2 \text{ (total)} - \text{SiO}_2 \text{ (caolinita)}$$

$$\% \text{SiO}_2 \text{ (crist + cuarzo)} = 62.04 - 55.37 (0.4654) = 36.27\%$$

* **Anatasa** (TiO_2):

- Del análisis total:

$$\% \text{TiO}_2 \text{ (anatasa)} = 1.26\%$$

2° A partir del contenido de K_2O (Tabla 4.3)

* **Alunita**

- Del análisis total:

$$\% \text{K}_2\text{O} = 0.55\%$$

- La alunita es la única fase que contiene a este óxido en su composición ideal, por lo tanto:

$$\% \text{Alunita} = 0.55 / 0.114 = 4.82\%$$

* **Caolinita**

- Alumina en la caolinita:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (caolinita)} = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (total)} - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (alunita)}$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (caolinita)} = 23.69 - 4.82 (0.37) = 21.91\%$$

- Contenido de caolinita:

$$\% \text{caolinita} = 21.91 / 0.395 = 55.47\%$$

* **Cuarzo y cristobalita**

- Ambas fases como SiO_2

$$\% \text{SiO}_2 \text{ (cuarzo + crist.)} = \text{SiO}_2 \text{ (total)} - \text{SiO}_2 \text{ (caolinita)}$$

$$\% \text{SiO}_2 \text{ (cuarzo + crist.)} = 62.4 - 55.47 (0.4654) = 36.58\%$$

* **Anatasa**

- Igual que en el caso anterior.

Los resultados de ambos procedimientos de cálculo son similares, por lo cual consideramos la composición promedio, que se muestra en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Composición mineralógica del caolín hidrotermal.

Componentes	Composición (%)*
Caolinita	55.42
Cuarzo y Cristobalita	36.42
Alunita	4.87
Anatasa	1.26
Otros	2.03

* Valor promedio de los dos métodos de cálculo.

La proporción de caolinita en la muestra es un indicador de la buena calidad del material, lo cual incrementa sus posibilidades de purificación a través del método húmedo y su posterior empleo en la industria del papel. Así mismo, la cristobalita, alunita y cuarzo se constituyen como las principales impurezas.

Es muy cierto que el método de análisis racional genera algunas inexactitudes de cálculo, debido a la consideración de fórmulas ideales de los componentes; así por ejemplo, no considera el probable desorden de la caolinita que lo alejaría de la fórmula ideal, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, debido a que la evaluación de las pruebas de purificación, no demandan demasiada exactitud composicional de las fases, los resultados de la Tabla 4.4. pueden ser empleados para tales propósitos.

d) Estimación de Factores de Intensidad de Minerales (FIM)

El empleo de factores de intensidad en el análisis cuantitativo por difracción de rayos-X, permite la posibilidad de relacionar la intensidad de los picos de difracción, con la abundancia de los componentes en la mezcla (Moore y Reynolds, 1989). Siguiendo el

procedimiento inverso al empleado por estos autores, es decir a partir de los resultados de identificación y cuantificación, es posible determinar los factores de intensidad de los principales componentes del caolín. Si bien estos factores no son del todo exactos, sirven para los propósitos de cuantificación de fases, a partir de los difractogramas obtenidos en la evaluación de dispersantes. La determinación de estos factores incluye lo siguiente:

- Relación cristobalita / cuarzo en el caolín:

* De la composición mineralógica:

$$\% \text{ Cristobalita (C) + \% cuarzo (Q) = 36.42}$$

* Del patrón de difracción (Figura 4.2) obtenemos la relación de intensidades (I) de ambas fases:

$$\text{Relación C / Q} = I_C / I_Q = 4.9$$

* Entonces, la probable composición de cada fase será igual a:

$$\% \text{ Cristobalita (C) = } [4.9 (36.42)] / 5.9 = 30.25\%$$

$$\% \text{ Cuarzo (Q) = } 36.42 - 30.25 = 6.17\%$$

- Factores de Intensidad (FIM):

* Medida de intensidad de picos DRX: Se prepararon muestras orientadas del caolín natural a partir de suspensiones acuosas. Las condiciones de preparación de estas muestras, fueron muy similares a las empleadas en la evaluación de dispersantes. El patrón de difracción resultante, a partir del cual se midieron las intensidades de los picos, es mostrada en la Figura 4.9. En este diagrama, la caolinita presenta una mayor intensidad de la reflexión correspondiente al plano (002), debido probablemente a una mejor orientación de sus cristales pseudo hexagonales. Esta reflexión fue considerada para el cálculo de los factores de intensidad.

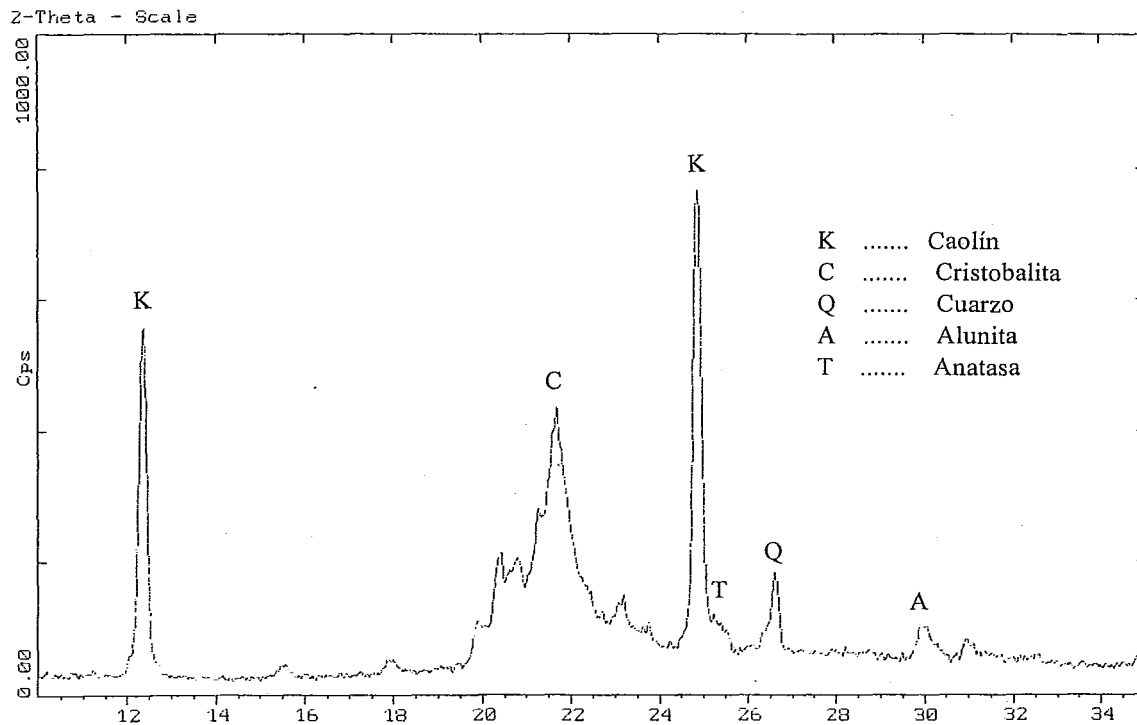


Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos-x del caolín natural (muestra preparada a partir de una suspensión acuosa).

La medida de la intensidad fue el producto de la altura del pico (por encima del fondo), por su ancho a la altura media (ver Figura 4.10) (Moore y Reynolds, 1989). De la relación de los valores de intensidad, con los resultados de composición mineralógica, logramos determinar los factores de intensidad (FIM) para cada fase. Estos factores son mostrados en la Tabla 4.5.

Debido a la mínima intensidad que presenta el pico de anatasa, esta fase no fue considerada en los cálculos anteriores.

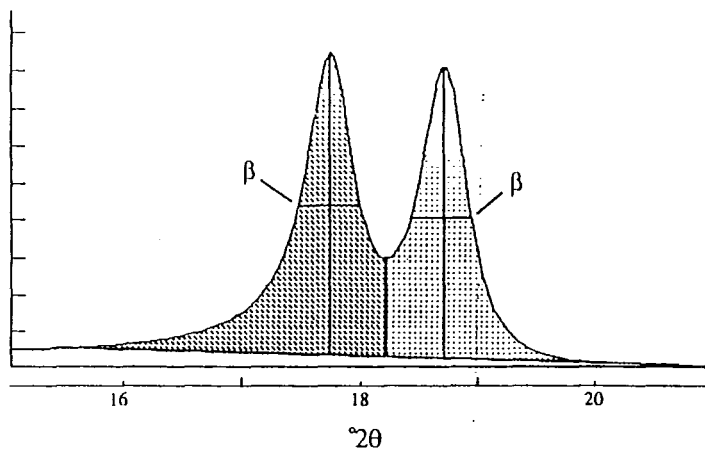


Figura 4.10. Area de picos de difracción en base a su altura (líneas verticales) y su ancho a la altura media (líneas horizontales, β).

Cabe recalcar que los factores de la tabla 4.5, sirven específicamente para cuantificar las fases de las muestras de caolín, obtenidas a partir de suspensiones acuosas.

Tabla 4.5. Valores FIM calculados a partir de la composición mineralógica y la intensidad de los picos de difracción de rayos-x.

Mineral	Reflexión	Intensidad	FIM	Int./FIM	% Peso
Caolinita	002	178.7	1.000	178.700	55.42
Cristobal.	111	248.1	2.544	97.524	30.25
Cuarzo	101	20.8	1.046	19.885	6.17
Alunita	113	15.6	0.993	15.710	4.87
			TOTAL	311.819	96.71

4.2. EVALUACIÓN DE DISPERSANTES

4.2.1. Concentración Óptima de Dispersantes

La variación del pH de acuerdo a la concentración de dispersante adicionado (m equiv Na / 100 g de arcilla), en suspensiones de caolín con 8% de sólidos, es mostrado en la Figura 4.11.

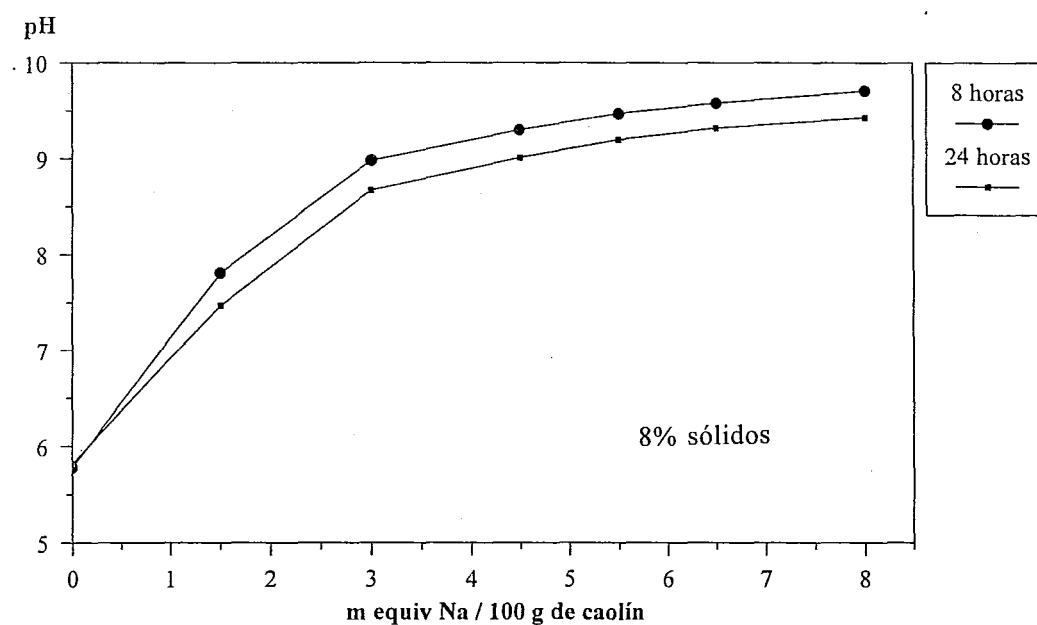


Figura 4.11. Variación del pH con el incremento de la concentración de Na y el tiempo de agitación, en suspensiones acuosas de caolín.

Esta gráfica nos permite el siguiente análisis:

- El pH asciende rápidamente hasta un valor de concentración de Na igual a 3 m equiv, luego del cual este incremento es muy leve para concentraciones mayores. Este comportamiento se da para ambos tiempos de agitación.
- Teniendo en cuenta que el pH del medio acuoso debe ser mayor que el punto isoeléctrico (7 para el caso del caso del caolín) a fin de lograr una óptima defloculación de las partículas de caolinita, emplearemos concentraciones de sodio entre 1.5 y 4.5 m equiv Na / 100 g de

caolín (pH entre 7.6-9.2). Además se espera que, en este intervalo de concentración de dispersante, las impurezas sedimenten debido a su mayor peso específico ó floculen por las características del medio acuoso.

Vaster y Gürgey (1975) trabajando con caolines de tipo alunítico, lograron separar la alunita empleando suspensiones acuosas con pH entre 9 y 10. En este intervalo de pH, la caolinita alcanza deflocular en gran proporción, mientras que la alunita sedimenta.

4.2.2. Acción Individual de los Dispersantes

1º Suspensiones acuosas con 4.5 m equiv Na / 100 g de caolín y 2% de sólidos

a) Con dispersante carbonato de sodio (Na_2CO_3)

Características de la suspensión:

- Densidad inicial: 1.012 g/cm^3
- Concentración del dispersante: 0.2385 g Na_2CO_3 / 100 g de caolín
- pH del medio: 9.03

Los resultados y difractogramas de rayos-x de esta prueba, son mostrados en la Tabla 4.6 y Figura 4.12, respectivamente.

Tabla 4.6. Resultados de la prueba de evaluación con dispersante Na_2CO_3

Muestra	Tiempo Sed. (horas)	Densidad (g/cm^3)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. de caolinita
PDC-1	1	1.008	75.14	76.24
PDC-2	2	1.006	75.07	55.85
PDC-3	4	1.005	74.81	45.65
PDC-4	8	1.004	82.14	38.98
PDC-5	16	1.003	87.76	33.83
PDC-6	24	1.003	83.76	32.30

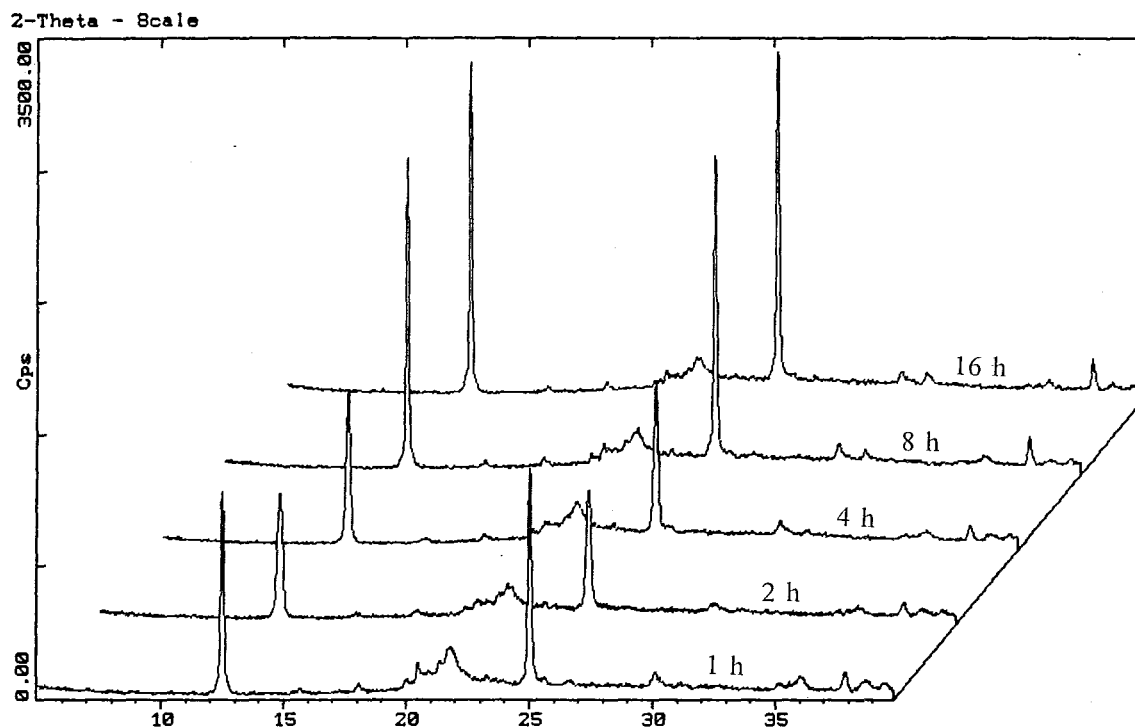


Figura 4.12. Difractograma de las muestras de suspensión obtenidas a diferentes tiempos, empleando Na_2CO_3 como dispersante.

b) Con dispersante bicarbonato de sodio (NaHCO_3)

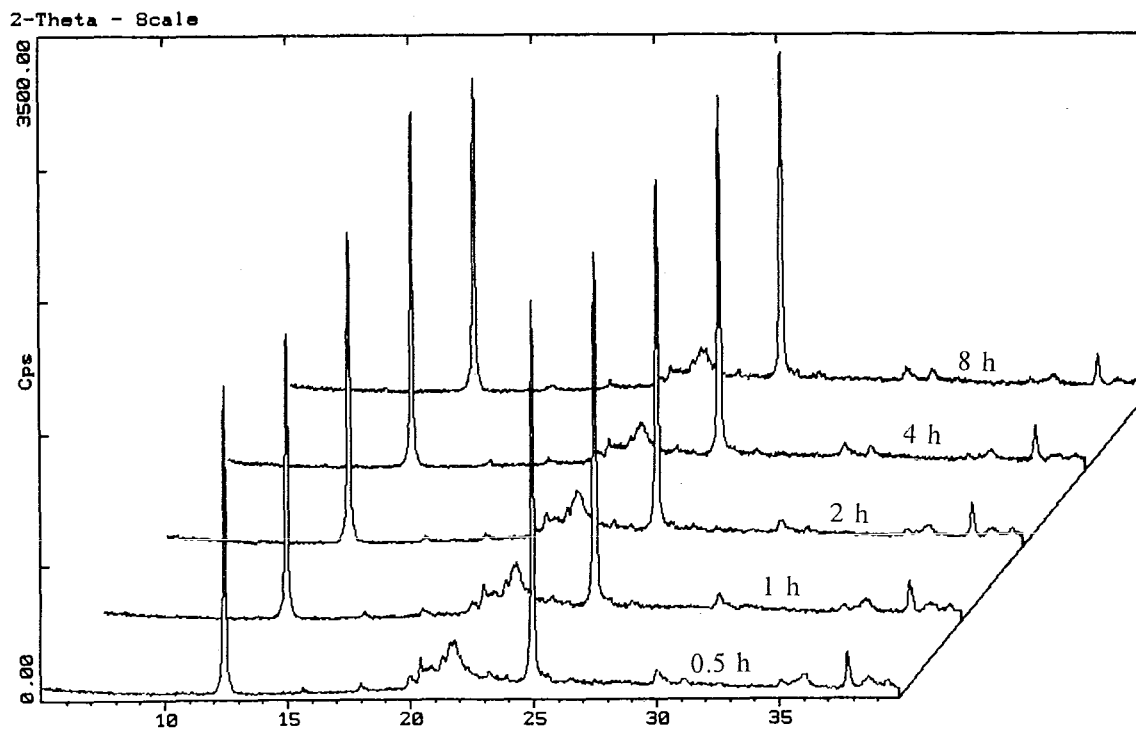
Características de la suspensión:

- Densidad inicial: 1.012 g/cm^3
- Concentración de dispersante: $0.378 \text{ g NaHCO}_3 / 100 \text{ g de caolín}$
- pH del medio: 9.13

Los resultados de esta prueba son mostradas en la Tabla 4.7 y los difractogramas de rayos-x, correspondientes a cada muestra, se encuentran en la Figura 4.13.

Tabla 4.7. Resultados de la prueba de evaluación con dispersante NaHCO_3

Muestra	Tiempo Sed. (horas)	Densidad (g/cm^3)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. de caolinita
PDB-1	0.5	1.009	79.12	91.03
PDB-2	1	1.008	81.11	82.28
PDB-3	2	1.007	81.28	71.45
PDB-4	4	1.006	84.45	62.88
PDB-5	8	1.0055	84.96	55.58
PDB-6	16	1.005	90.25	55.03
PDB-7	24	1.004	89.94	42.67

Figura 4.13. Difractograma de las muestras de suspensión obtenidas a diferentes tiempos, empleando NaHCO_3 como dispersante.

c) Con dispersante silicato de sodio (9-hidratado) ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Características de la suspensión:

- Densidad inicial: 1.012 g/cm^3
- Concentración del dispersante: $0.6392 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / 100 \text{ g de caolín}$
- pH del medio: 9.26

Los resultados de esta prueba son mostradas en la Tabla 4.8 y los difractogramas de rayos-x, correspondientes a cada muestra, se encuentran en la Figura 4.14.

Tabla 4.8. Resultados de la prueba de evaluación con dispersante $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Muestra	Tiempo Sed. (horas)	Densidad (g/cm^3)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. de caolinita
PDS-1	0.5	1.009	84.68	97.44
PDS-2	1	1.008	89.06	90.40
PDS-3	2	1.0065	90.19	79.30
PDS-4	4	1.006	87.12	64.87
PDS-5	8	1.005	88.84	54.13
PDS-6	16	1.0045	90.62	47.09
PDS-7	24	1.004	91.41	43.40

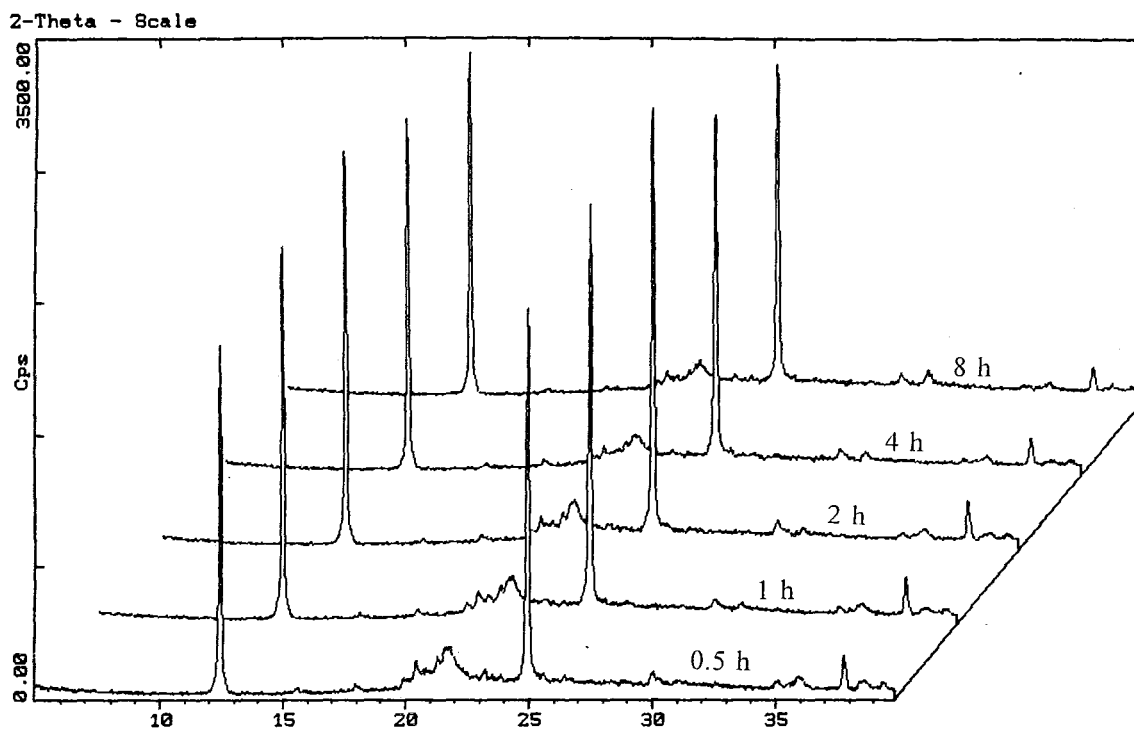


Figura 4.14. Difractograma de las muestras de suspensión obtenidas a diferentes tiempos, empleando $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como dispersante.

d) Con dispersante hexametáfosfato de sodio (calgon) $[\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})]$

Características de la suspensión:

- Densidad inicial: 1.012 g/cm^3
- Concentración del dispersante: $0.459 \text{ g Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18}) / 100 \text{ g de caolín}$
- pH del medio: 7.26

La Tabla 4.9 y la Figura 4.15, muestran los resultados de la prueba y los difractogramas de rayos-x correspondientes, respectivamente.

Tabla 4.9. Resultados de la prueba de evaluación con dispersante $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$

Muestra	Tiempo Sed. (horas)	Densidad (g/cm^3)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. de caolinita
PDG-1	0.5	1.009	79.05	90.94
PDG-2	1	1.008	81.89	83.09
PDG-3	2	1.006	82.42	61.35
PDG-4	4	1.0055	86.68	56.66
PDG-5	8	1.005	85.95	52.42
PDG-6	16	1.004	90.14	42.76
PDG-7	24	1.003	90.57	34.92

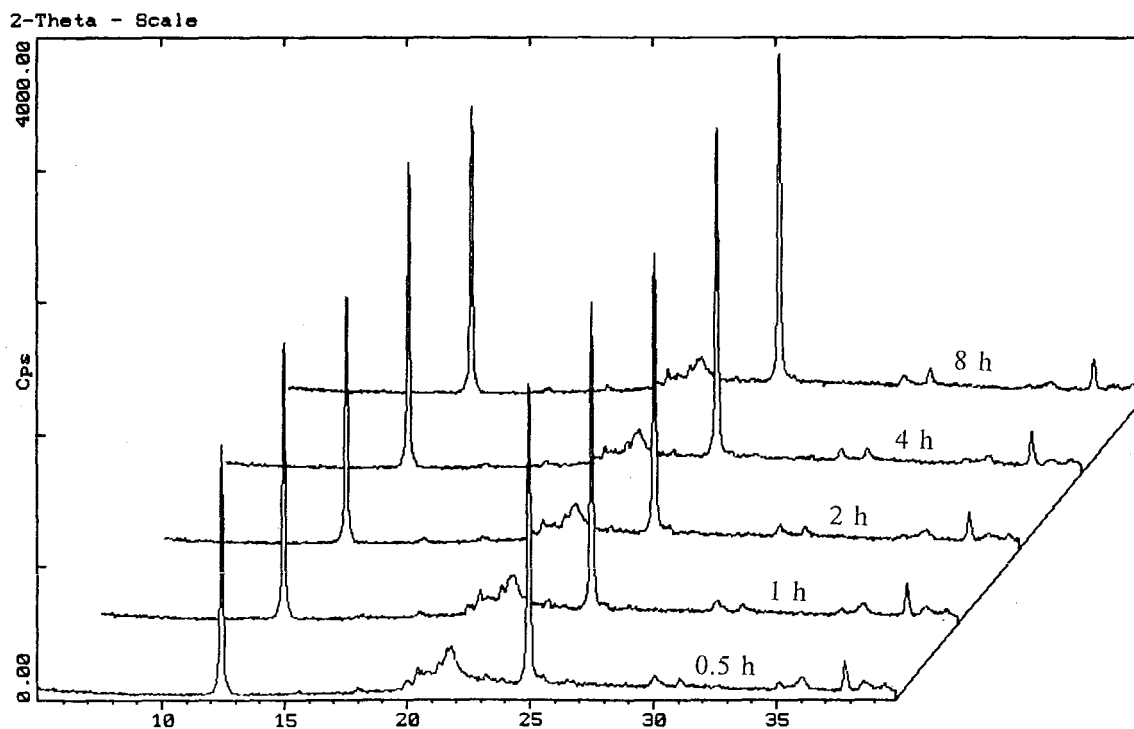


Figura 4.15. Difractograma de las muestras de suspensión obtenidas a diferentes tiempos, empleando $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$ como dispersante.

Las tablas y diagramas de resultados de estas pruebas, indican lo siguiente:

- Los porcentajes de caolinita en las suspensiones, fueron calculadas a partir de sus difractogramas de rayos-X (intensidad de picos característicos) y de los factores de intensidad (FIM), calculadas anteriormente. A partir de estos valores y del contenido de caolinita en la muestra original, se determinaron los porcentajes de recuperación de caolinita. Los procedimientos de cálculo de estos porcentajes, son indicados en el Anexo-1.

- En los cuatro casos, la densidad de la suspensión va disminuyendo gradualmente, al parecer debido a la sedimentación de una parte de las partículas, de acuerdo a la ley de Stokes. Esta fracción de partículas sólidas, está constituida mayormente de impurezas asociadas a la caolinita. Al respecto, tanto el cuarzo como la anatasa logran sedimentar rápidamente, razón por la cual sus picos no son identificados en los difractogramas correspondientes. En cambio, la cristobalita y alunita están presentes en la mayoría de los difractogramas mostrados, lo cual significa que ambas fases no logran sedimentar totalmente. Esto se debe posiblemente al tamaño muy fino de sus partículas y a la íntima asociación que presentan con la caolinita.

- Las fracciones de caolinita indican que a mayor tiempo de sedimentación las suspensiones se van enriqueciendo en este mineral, pero con una notable disminución del contenido de sólidos. De ahí la importancia de controlar, tanto la composición de caolinita como el contenido de sólidos de las suspensiones acuosas, a tiempos determinados de sedimentación.

- El bicarbonato, silicato y hexametáfosfato de sodio, muestran mejores % de recuperación y composición de caolinita, especialmente a una hora de sedimentación. Este tiempo es determinado en la siguiente sección.

2º Determinación del Tiempo Óptimo de sedimentación

Los datos de porcentaje de caolinita en la suspensión y de su recuperación, determinados para cada dispersante (Tablas 4.14 a 4.17), se llevaron a una gráfica frente al tiempo de sedimentación (en horas). Las Figuras 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19 muestran las gráficas resultantes.

En cada figura, de la intersección de las dos curvas, determinamos el tiempo óptimo en el cual una gran proporción de las impurezas sedimentan, quedando suspendidas en gran escala las partículas de caolinita.

De las cuatro gráficas, determinamos un tiempo óptimo de sedimentación aproximado de una hora, tiempo que será empleado en las pruebas siguientes.

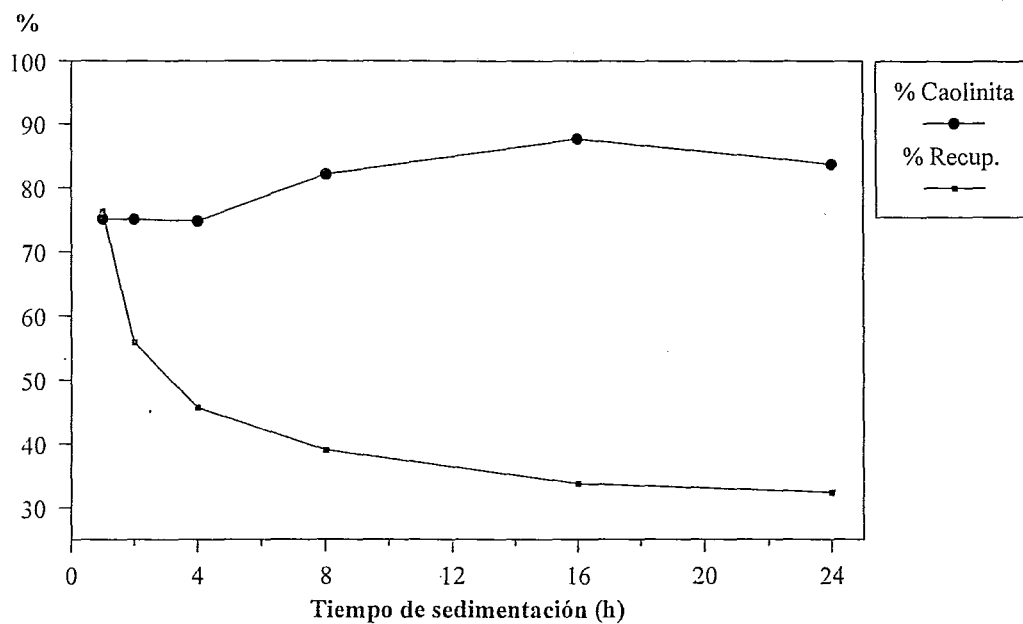


Figura 4.16. Gráfica para el cálculo del tiempo óptimo de sedimentación de suspensiones preparadas con 0.2385 g de Na_2CO_3 / 100 g caolín.

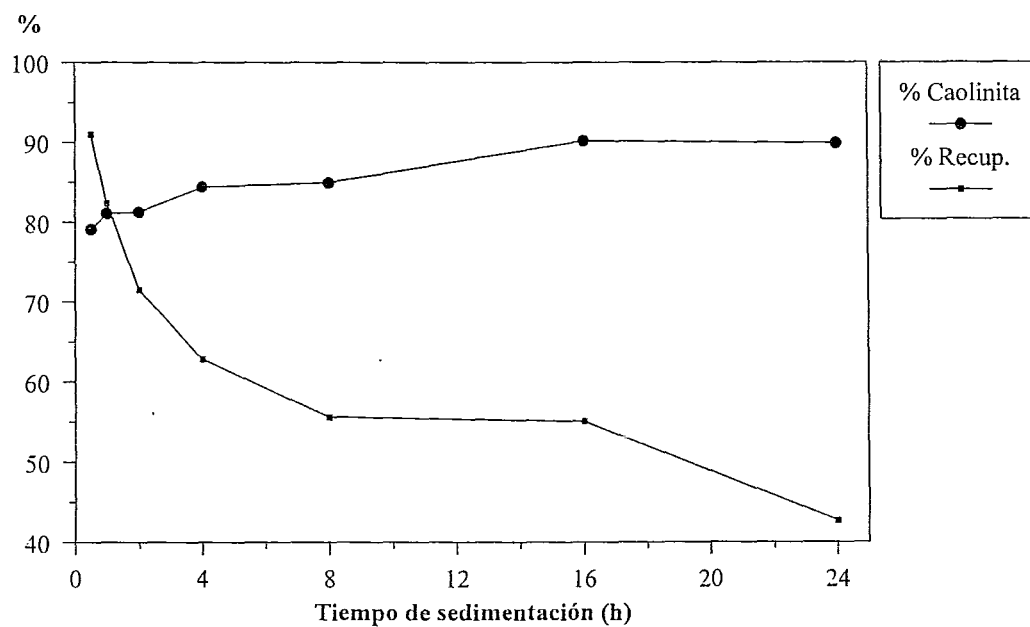


Figura 4.17. Gráfica para el cálculo del tiempo óptimo de sedimentación de suspensiones preparadas con 0.378 g de NaHCO_3 / 100 g caolín.

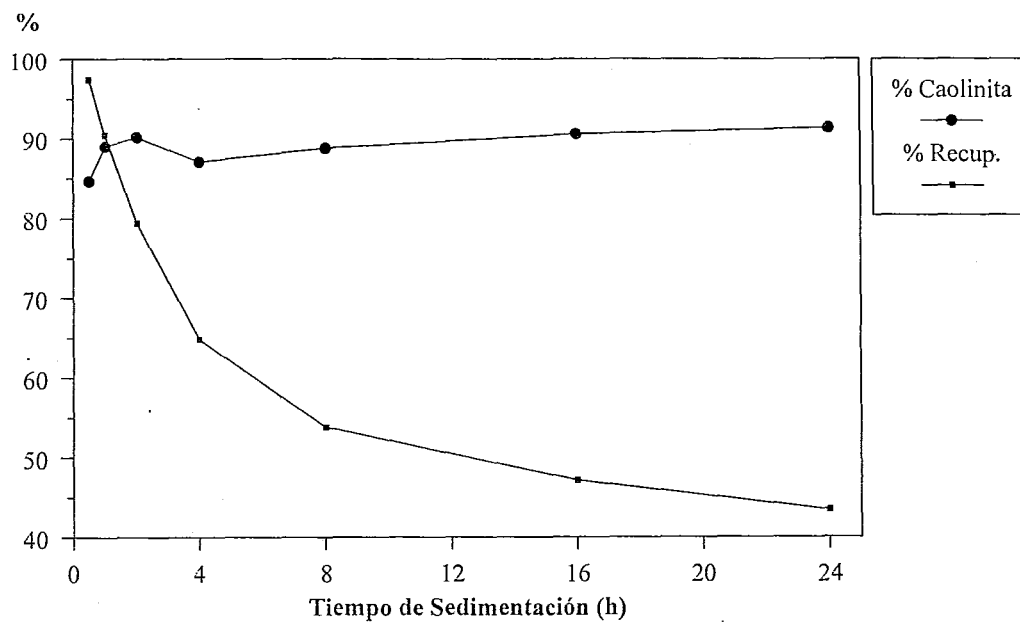


Figura 4.18. Gráfica para el cálculo del tiempo óptimo de sedimentación de suspensiones preparadas con 0.6392 g de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / 100 g caolín.

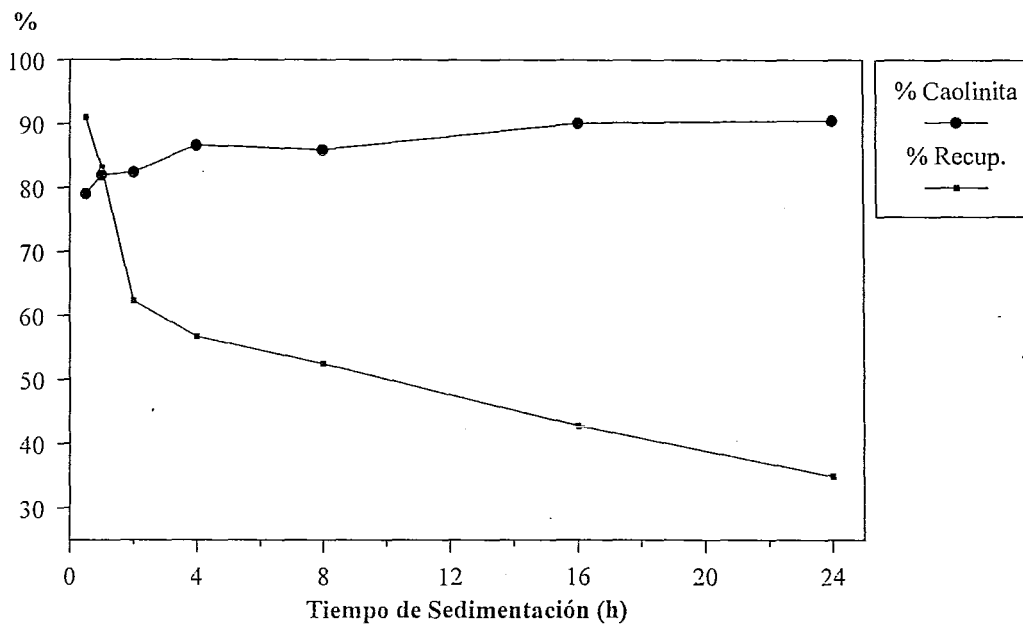


Figura 4.19. Gráfica para el cálculo del tiempo óptimo de sedimentación de suspensiones preparadas con 0.459 g de $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$ / 100 g caolín.

Teniendo en cuenta el tiempo óptimo de sedimentación de una hora, se realizaron pruebas de evaluación de los cuatro dispersantes, en concentraciones iguales a 1.5 y 3 m equiv de Na / 100 g de caolín.

3° Suspensiones acuosas con 1.5 m equiv Na / 100 g de caolín y 2% de sólidos

Características de las suspensiones:

- Densidad inicial: 1.012 g/cm³
- Concentración de dispersantes:

- * PDC2 : 0.0795 g Na₂CO₃ / 100 g caolín
- * PDB2 : 0.126 g NaHCO₃ / 100 g caolín
- * PDS2 : 0.213 g Na₂SiO₃.9H₂O / 100 g caolín
- * PDG2 : 0.153 g Na₆(P₆O₁₈) / 100 g caolín

- Tiempo de sedimentación: 1 hora

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.10. Resultado de las pruebas con 1.5 m equiv Na /100 g caolín.

Prueba	pH	Densidad (g/cm ³)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. de caolinita
PDC2	7.62	1.007	74.93	65.92
PDB2	8.10	1.008	76.57	77.75
PDS2	8.18	1.007	76.24	67.09
PDG2	7.31	1.007	71.08	62.58

4º Suspensiones acuosas con 3 m equiv Na / 100 g de caolín y 2% de sólidos

Características de las suspensiones:

- Densidad inicial: 1.012 g/cm³
- Concentración de dispersantes:

- * PDC3 : 0.159 g Na₂CO₃ / 100 g caolín
- * PDB3 : 0.252 g NaHCO₃ / 100 g caolín
- * PDS3 : 0.426 g Na₂SiO₃·9H₂O / 100 g caolín
- * PDG3 : 0.306 g Na₆(P₆O₁₈) / 100 g caolín

- Tiempo de sedimentación: 1 hora

La Tabla 4.11 resume los resultados obtenidos en esta prueba.

Tabla 4.11. Resultado de las pruebas con 3 m equiv Na /100 g caolín.

Prueba	pH	Densidad* (g/cm ³)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. de caolinita
PDC3	8.83	1.007	76.03	66.85
PDB3	9.05	1.008	75.77	76.87
PDS3	9.13	1.008	74.26	75.33
PDG3	7.28	1.007	76.83	67.57

* Densidad medida a una hora de sedimentación.

Los difractogramas de rayos-x, correspondientes a las muestras de las pruebas con 1.5 y 3 m equiv de Na, son mostrados en las Figuras 4.20, 4.21, 2.22 y 4.23.

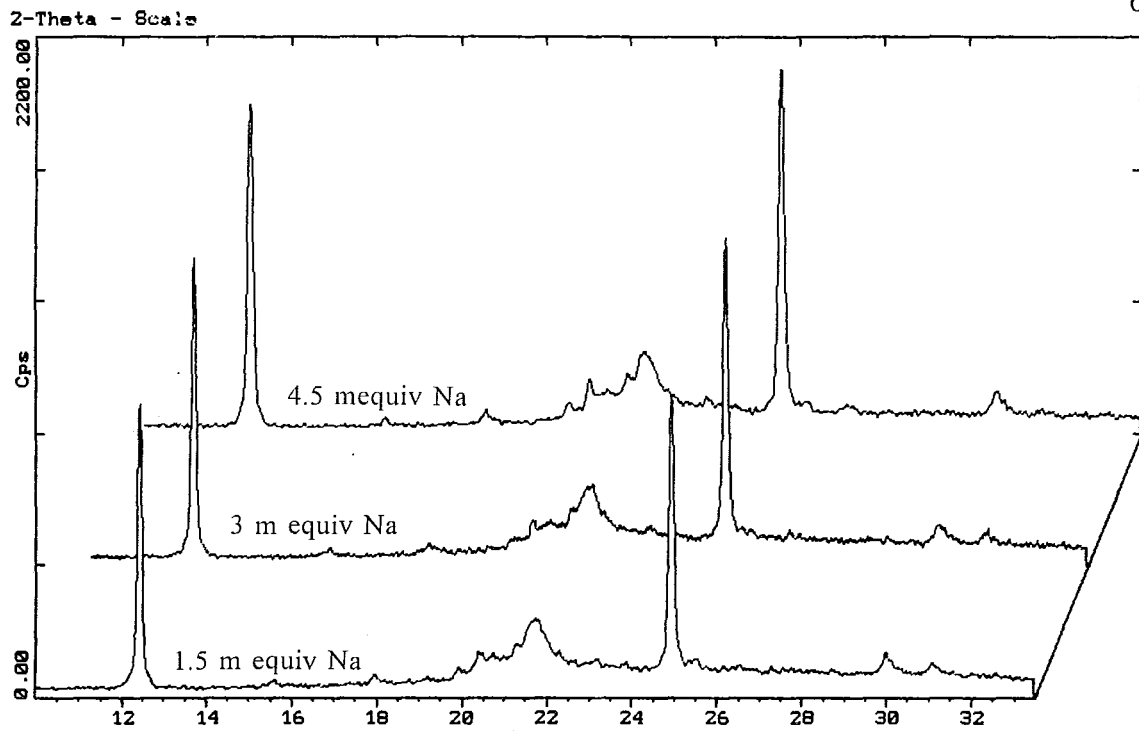


Figura 4.20. Difractogramas de las suspensiones (2% sólidos) a diferente concentración de dispersante Na₂CO₃ y a una hora de sedimentación.

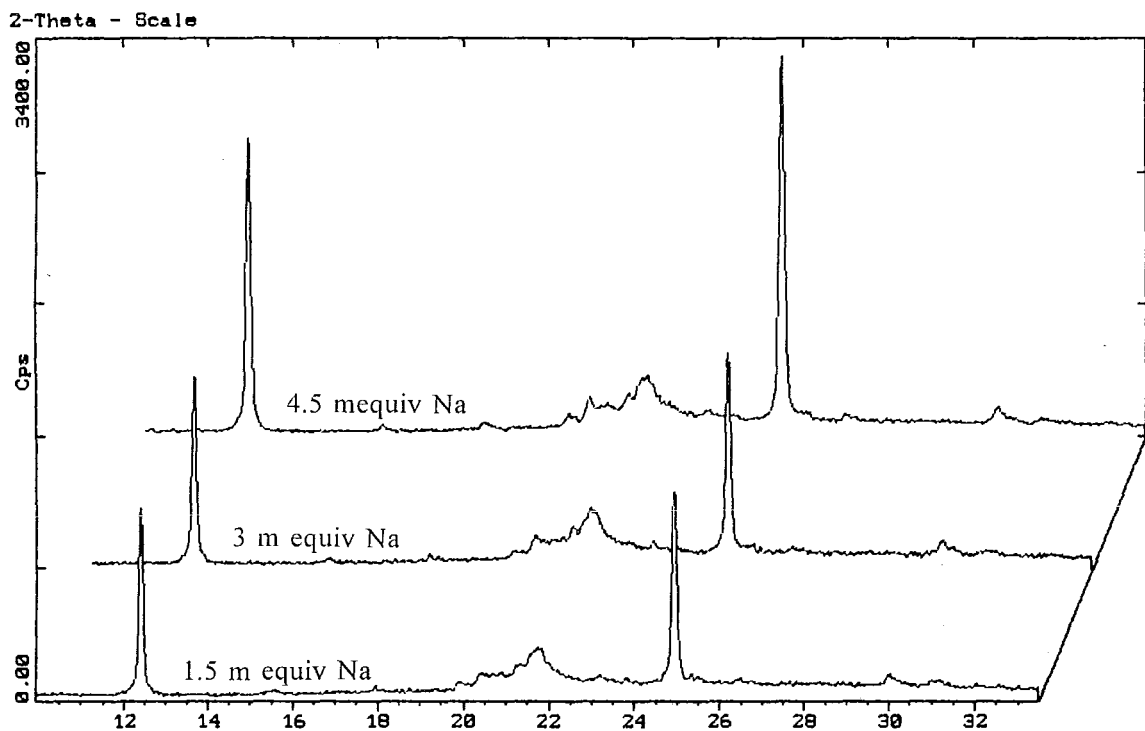


Figura 4.21. Difractogramas de las suspensiones a diferente concentración de dispersante NaHCO₃ y a una hora de sedimentación.

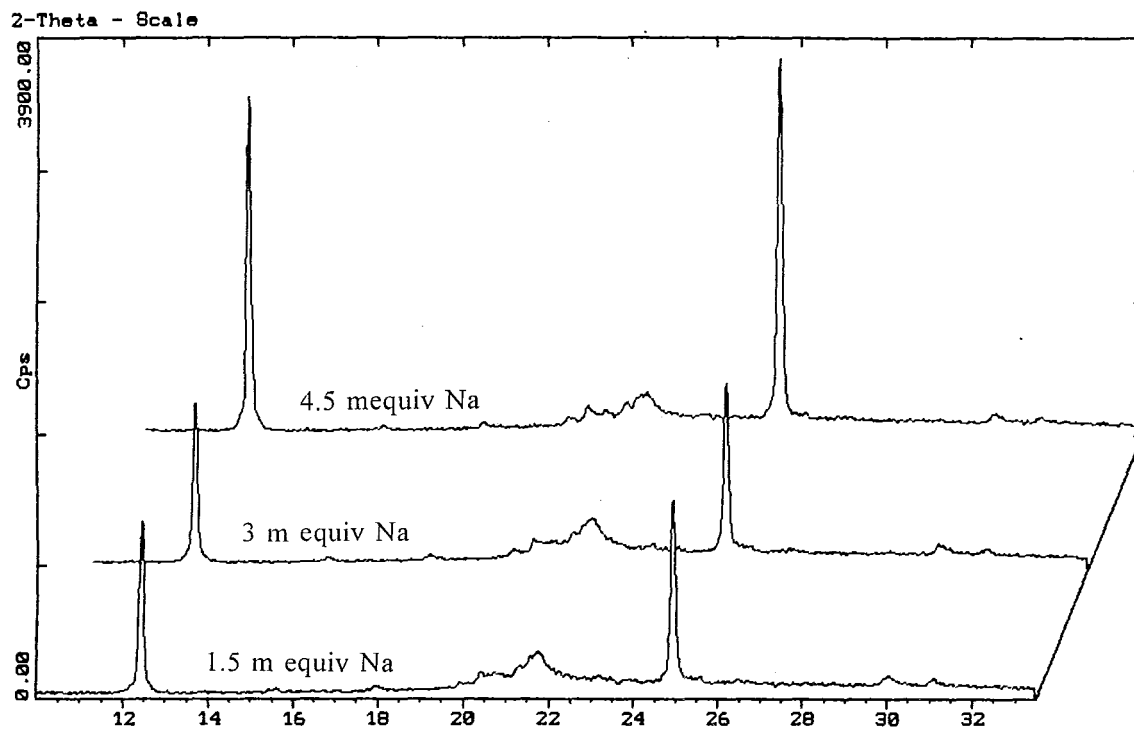


Figura 4.22. Difractogramas de las suspensiones a diferente concentración de dispersante $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y a una hora de sedimentación.

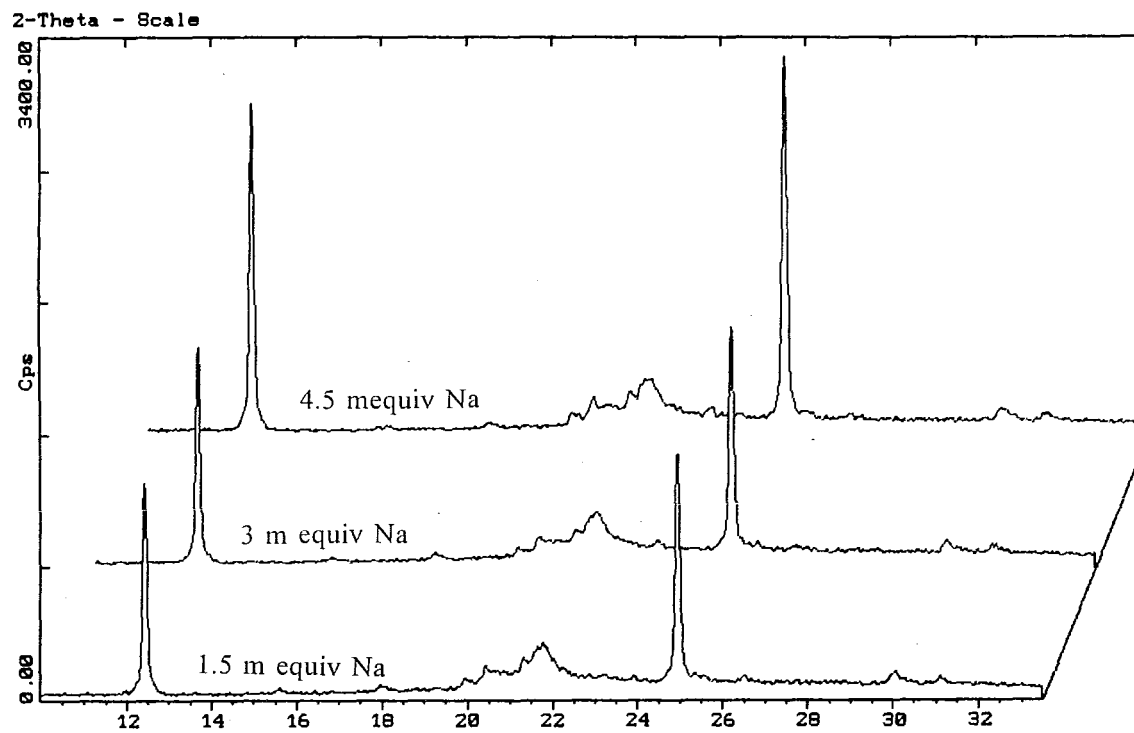


Figura 4.23. Difractogramas de las suspensiones a diferente concentración de dispersante $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$ y a una hora de sedimentación.

El estudio comparativo de los resultados experimentales, a diferentes concentraciones de dispersante y a una hora de sedimentación, muestra lo siguiente:

- Los cuatro dispersantes manifiestan mayor capacidad defloculante de las partículas de caolinita, a medida que aumentan su concentración. Esto se traduce de los difractogramas de rayos-x (Figuras 4.20, 4.21, 4.22, 4.23) y de los porcentajes calculados de recuperación de caolinita.

- El carácter básico de las soluciones que contienen a los dispersantes (carbonato, bicarbonato y silicato de Na) influye en el pH de la suspensión acuosa. Así, a mayor dosificación de dispersante se incrementa el pH del medio acuoso, influyendo en la defloculación de la caolinita. En el calgon, debido al carácter casi neutro de su solución (pH 7.10), produce suspensiones débilmente básicas.

- La densidad del medio acuoso, medida a una hora de sedimentación, tiende a incrementarse ligeramente conforme se tiene mayor concentración de dispersante, a excepción del bicarbonato de Na que manifiesta una densidad constante. Tal como señalamos anteriormente, la densidad del medio es una medida indirecta del contenido de sólidos suspendidos en el sistema. Según este razonamiento, a concentraciones equivalentes a 4.5 m equiv de Na se logra obtener la mayor dispersión de las partículas de caolinita.

- El silicato de sodio manifiesta mayor poder defloculante, cuando es empleado en concentraciones equivalentes a 4.5 m equiv de Na, alcanzando recuperaciones de caolinita de aproximadamente 90.48%. Le siguen en capacidad defloculante el calgon y el bicarbonato de Na, empleados a la misma concentración.

- La presencia de impurezas, especialmente de cristobalita y alunita, se evidencia en todos los difractogramas de rayos-x de las muestras de suspensión acuosa. Los picos característicos de estas fases, se dan con mayor intensidad en los difractogramas que corresponden al carbonato de Na (Figura 4.20), razón por la cual sus porcentajes de caolinita son menores a los de los otros dispersantes. En los difractogramas correspondientes a este dispersante, también se evidencia la presencia de cuarzo en pequeñas cantidades, especialmente en las suspensiones preparadas con 1.5 y 3 m equiv de Na.

Nuevamente es el silicato de Na quien presenta menos contenido de impurezas, logrando suspensiones con aproximadamente 89% de caolinita.

A fin de complementar la acción defloculante de los dispersantes que mostraron mejores recuperaciones en las pruebas anteriores, se procedió a preparar suspensiones acuosas empleando mezclas de estos dispersantes a diferentes concentraciones.

4.2.3 Acción Defloculante de Mezcla de Dispersantes

1° Suspensiones preparadas con 2% de sólidos

Características de las suspensiones:

- La mezcla de dispersantes fue preparada a partir de las soluciones empleadas en las pruebas anteriores, en cantidades equitativas hasta alcanzar los m equiv de Na indicados. Las concentraciones de los dispersante por cada 100 g de caolín fueron las siguientes:

- * Prueba con 1.5 m equiv de Na: 0.042 g NaHCO_3
0.071 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
0.051 g $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$
- * Prueba con 3.0 m equiv de Na: 0.048 g NaHCO_3
0.142 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
0.102 g $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$
- * Prueba con 4.5 m equiv de Na: 0.126 g NaHCO_3
0.213 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
0.153 g $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$

- Tiempo de sedimentación: 1 hora

Los resultados de las pruebas y los difractogramas de rayos-x correspondientes, se muestran en la Tabla 4.12 y la Figura 4.24, respectivamente.

Tabla 4.12. Resultado de las pruebas empleando mezcla de dispersantes en suspensiones con 2% de sólidos.

Prueba	m equiv Na /100 g caol.	pH	Densidad* (g/cm ³)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. Caolinita
PMD-1	1.5	8.36	1.008	80.48	81.72
PMD-2	3.0	9.10	1.008	90.17	91.56
PMD-3	4.5	9.25	1.0075	84.71	82.26

* densidad medida después de una hora de sedimentación.

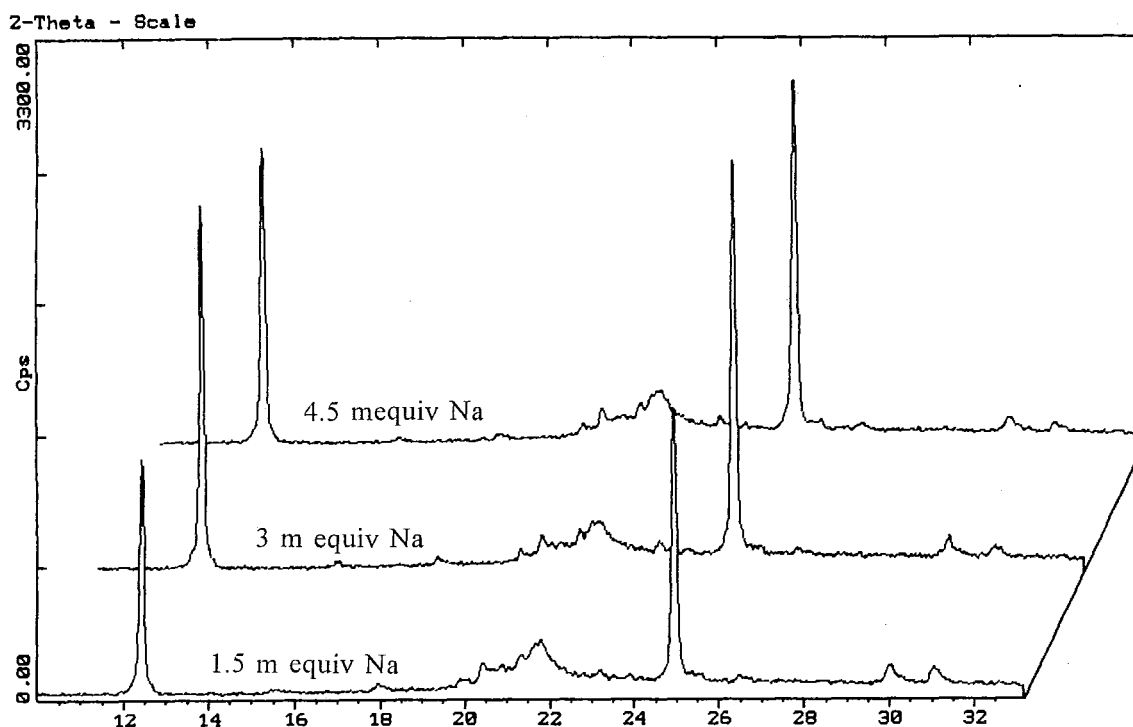


Figura 4.24. Difractogramas de rayos-x de las suspensiones (2% sólidos) empleando mezcla de dispersantes, a diferentes concentraciones y a una hora de sedimentación

Los resultados de las pruebas empleando mezcla de dispersantes, muestran los siguientes características:

- La mayor recuperación de caolinita se obtiene empleando 3 m equiv de Na/100 g de caolín. Al parecer los dispersantes al ser utilizados en forma de mezcla, complementan su acción defloculante. Cuando los dispersantes son adicionados a las suspensiones acuosas de caolín, las placas de caolinita además de adsorber los iones Na^+ , adsorben también muy fuertemente los aniones de tamaño relativamente grande (silicato y fosfato). Esta adsorción incrementa considerablemente la carga efectiva en las partículas, elevando así aún más el potencial zeta.
- Cuando se emplea 4.5 m equiv de Na, la densidad y la composición de caolinita en la suspensión acuosa disminuyen ligeramente. Este comportamiento nos indica que algo de caolinita empieza a flocular, por cuanto el exceso de contraiones origina una reducción de la

doble capa difusa de las partículas.

- Los difractogramas de la figura 4.26 muestran la existencia de impurezas en la suspensiones acuosas, después de una hora de sedimentación. Estas impurezas están constituidas principalmente por la cristobalita y alunita, cuya proporción es mayor en la prueba PMD-1. Al emplear 3 m equiv de Na, este porcentaje de impurezas disminuye considerablemente, pero luego se incrementa al aumentarse la dosificación del dispersante. Tal como indicamos anteriormente, parece ser que ambas impurezas se mantienen fuertemente asociadas a los cristales de caolinita en fracciones muy finas, lo cual dificulta su separación por mecanismos de sedimentación.

2° Suspensiones preparadas con 10% de sólidos

- La concentración de los dispersantes fue similar a las empleadas en las pruebas con 2% de sólidos.

- Tiempo de sedimentación: 1 hora

Los resultados de las pruebas y los difractogramas de rayos-x correspondientes, se muestran en la Tabla 4.13 y la Figura 4.25, respectivamente.

Tabla 4.13. Resultado de las pruebas empleando mezcla de dispersantes en suspensiones con 10% de sólidos.

Prueba	m equiv Na /100 g caol.	pH	Densidad* (g/cm ³)	%Caolinita en la Susp.	%Recup. Caolinita
PMD1-1	1.5	8.41	1.0385	79.10	85.13
PMD1-2	3.0	9.24	1.0375	79.96	81.81
PMD1-3	4.5	9.34	1.0340	81.71	74.92

* densidad medida después de una hora de sedimentación.

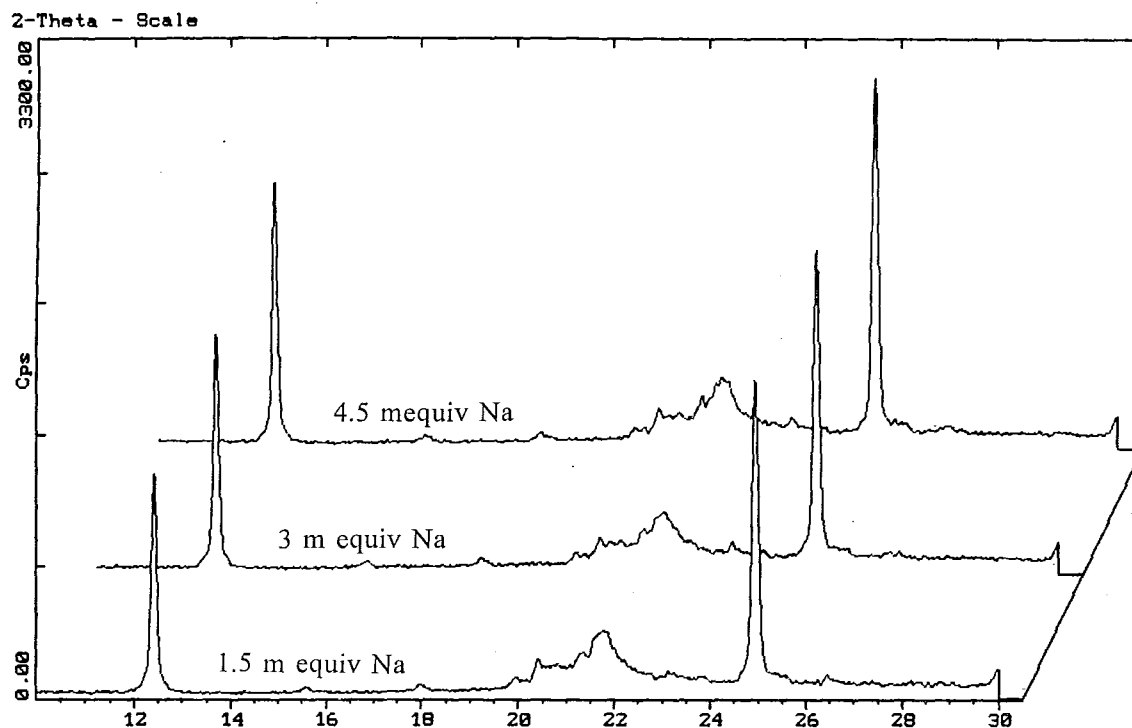


Figura 4.25. Difractogramas de rayos-x de las suspensiones con 10% de sólidos, empleando mezcla de dispersantes a diferentes concentraciones y a una hora de sedimentación

Los resultados de las pruebas manifiestan un ligero descenso en la densidad de las suspensiones, a medida que aumenta la concentración de los dispersantes. Esto genera que las placas de caolinita, al existir mayor concentración de contraiones, reduzcan su doble capa y sedimenten junto a las impurezas. Por ejemplo en la prueba PMD1-3, la proporción de sólidos suspendidos disminuye en comparación a las dos anteriores, lo cual genera una menor recuperación de caolinita.

En general, los resultados de recuperación y composición de caolinita son menores a los obtenidos en suspensiones con 2% de sólidos.

4.2.4. Propiedades del Caolín Purificado

Muestras del caolín purificado de la prueba de evaluación PDM-2 (mezcla de dispersantes a concentración igual a 3 m equiv Na, en suspensiones con 2% de sólidos), fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido y determinadas su distribución de tamaños de partícula por el método de sedimentación.

1° Distribución de Tamaños de Partícula del Caolín Purificado

La Tabla 4.14. muestra la distribución de tamaños de partícula del caolín purificado, obtenido por el método de sedimentación.

Tabla 4.14. Distribución de tamaños de partícula del caolín purificado.

Tamaño de Partícula (μm)	% Peso	% Finos (en peso)
32	--	100.00
16	2.13	97.87
8	3.72	94.15
4	14.89	79.26
2	21.28	57.98
1	18.09	39.89
< 1	39.89	--

En comparación a los resultados de distribución de tamaños de partícula del caolín original (Tabla 4.1), observamos una disminución gradual de la fracción "gruesa" y un incremento en el porcentaje de partículas finas, producto del mecanismo de sedimentación empleado. Estos resultados y los obtenidos por difracción de rayos-x, evidencian la posibilidad que la fracción

gruesa estaría constituida principalmente por cuarzo y anatasa; mientras que la caolinita, alunita y cristobalita conformarían la fracción fina.

La curva de distribución de tamaños de partícula del caolín purificado, se muestra en la Figura 4.26.

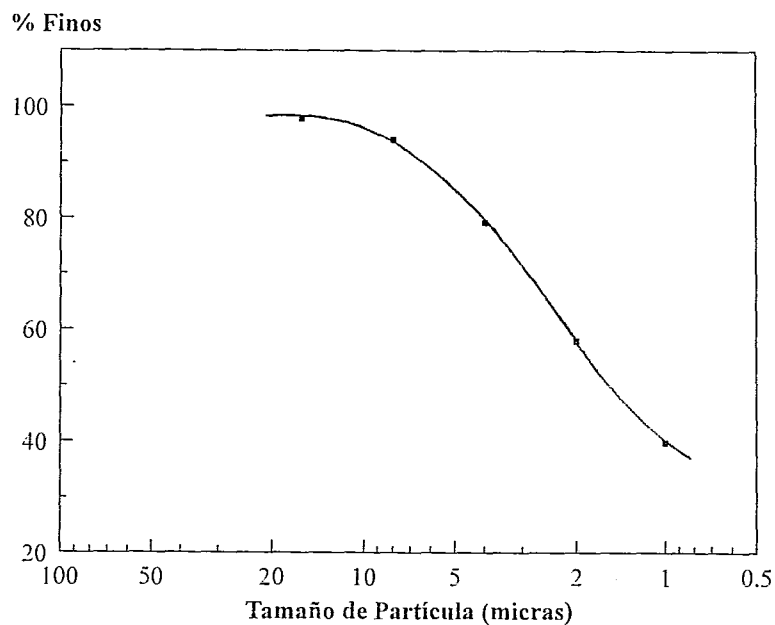


Figura 4.26. Curva de distribución de tamaños de partícula del caolín purificado.

2º Análisis MEB del caolín purificado

Las micrografías MEB del caolín purificado de la prueba PMD-2, son mostradas en las Figuras 4.27 y 4.28. En estas micrografías encontramos dos aspectos muy importantes:

- Las placas de caolinita se encuentran separadas de sus paquetes originales, lo cual confirma la eficiencia del método empleado en la preparación de las suspensiones acuosas.
- Ambas micrografías muestran una presencia mayoritaria de placas de caolinita, lo cual

confirma los resultados de recuperación y composición de este mineral, obtenidos por difracción de rayos-X. La Figura 4.28 muestra algo de cristobalita (opalo-c) que no logró sedimentar, mientras que la alunita no fue detectada en estas micrografías.

- También se observa que las placas de caolinita presentan una amplia distribución de tamaños de partícula, encontrándose cristales de diámetro que van desde aproximadamente 6-8 μm hasta tamaños muy finos, es decir menores a 1 μm .

- La textura y morfología de los cristales de caolinita son los mismos que se detallaron al estudiar las micrografías del caolín original. Quizás en estas dos micrografías se noten más claramente la textura de las placas, principalmente euhedrales y subhedrales, y la forma pseudo-hexagonal de las mismas.

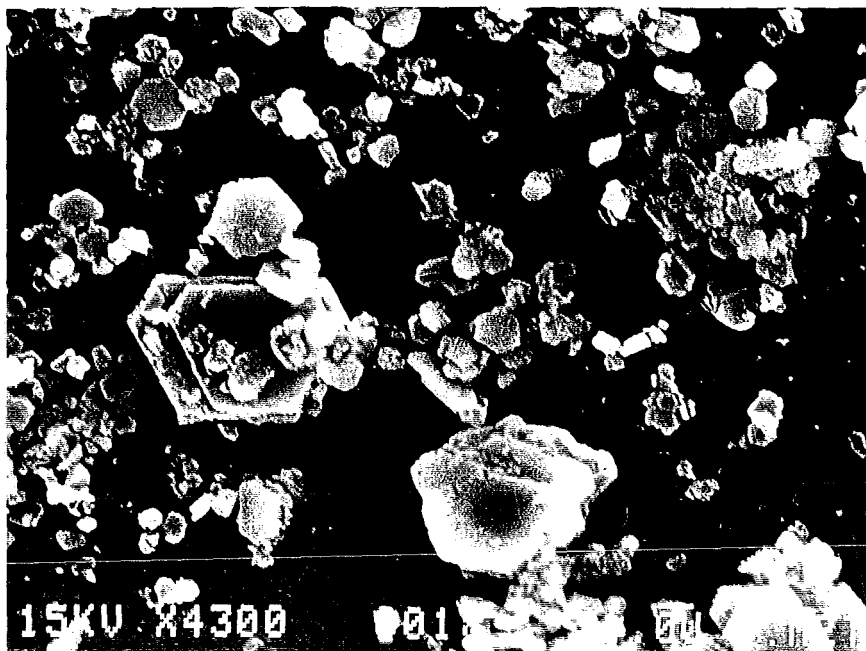


Figura 4.27. Micrografía MEB de cristales pseudo-hexagonales de caolinita en una amplia distribución de tamaños, contenidas en el caolín purificado

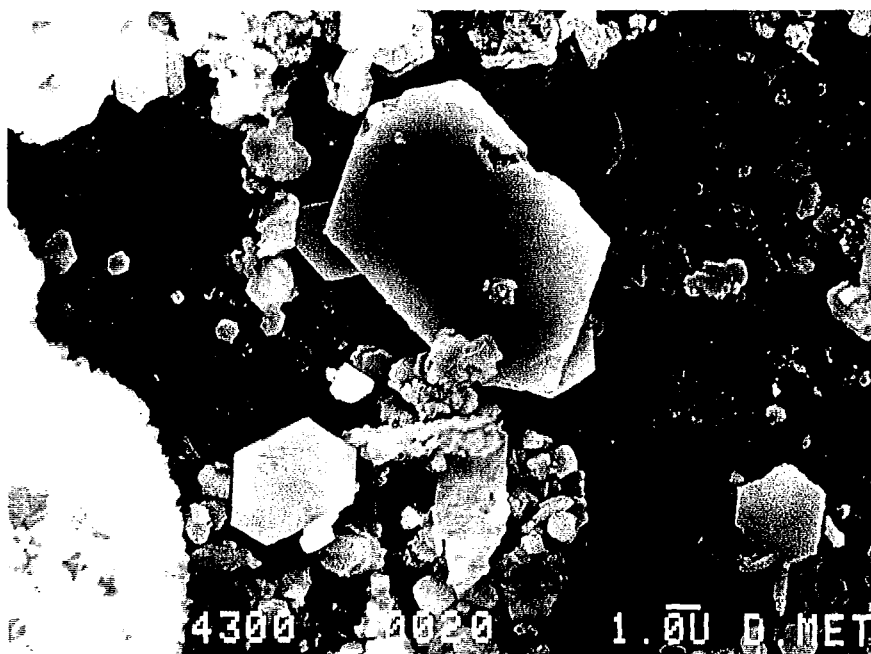


Figura 4.28. Micrografía MEB de cristales de caolinita con presencia de cristobalita (opalo-c) en pequeña proporción, en el caolín purificado.

CONCLUSIONES

1. A través de difracción de rayos-X (método de polvos) se identificaron las siguientes fases: caolinita, cristobalita, cuarzo, alunita y anatasa. Con microscopía electrónica de barrido se identificaron los cristales pseudo hexagonales de caolinita (en forma de paquetes y partículas individuales), en una amplia distribución de tamaños de partícula; así mismo, las micrografías MEB evidenciaron la presencia de cristobalita criptocristalina, atrapada en agregados globulares de ópalo-c. Las demás fases no fueron identificadas en las micrografías correspondientes. La presencia de alunita y cristobalita (ópalo-c) en el caolín, confirman el origen hidrotermal de este depósito ubicado en el estado de Hidalgo.

2. La estimación cuantitativa de las fases identificadas por DRX y MEB, a partir de la curva de análisis termogravimétrico y el método racional, dio como resultado la siguiente composición mineralógica: 55.42% caolinita, 36.42% cristobalita y cuarzo, 9.87% alunita, y 1.26% anatasa.

3. La dosificación óptima de dispersante, determinada en función del pH de la suspensión acuosa, se ubica entre 1.5 y 4.5 m equiv Na / 100 g arcilla (pH entre 7.6-9.2). Este intervalo de pH es mayor al punto de carga cero reportado para la caolinita.

4. El tiempo óptimo de sedimentación de las impurezas asociadas a la caolinita, en relación al porcentaje de recuperación y proporción de caolinita en la suspensión, es de una hora. Tiempos menores de sedimentación, generan porcentajes de caolinita inferiores a los requeridos por la industria del papel; mientras que a tiempos mayores de una hora, si bien se incrementa la riqueza de caolinita en la suspensión, la recuperación de este material decrece paulatinamente. Este hecho se debe a que las partículas de caolinita no manifiestan una dispersión indefinida.

5. En las pruebas de evaluación individual de los dispersantes, encontramos mejores resultados de defloculación de la caolinita empleando $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 y $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$, en concentraciones equivalentes a 4.5 m equiv Na / 100 g de caolín y suspensiones acuosas con 2% de sólidos.

El silicato y hexametáfosfato de sodio, confirman su alto poder defloculante sobre las partículas de caolinita. Ambos compuestos al ionizarse en el medio acuoso, producen aniones relativamente grandes, los cuales al parecer son adsorbidos en los bordes de las placas de caolinita, formando superficies aniónicas en toda la partícula y causando repulsión entre ellas, en diferentes posiciones configuracionales. En lo que respecta al bicarbonato de sodio, su acción defloculante puede estar relacionada a la sustitución de cationes polivalentes (Ca^{2+} y/o

Mg²⁺) por el ion Na⁺, procedente de la ionización del bicarbonato, en la doble capa asociada con las caras de las placas de caolinita. Esta sustitución genera un incremento en la doble capa y en el potencial zeta, produciendo dispersión de las partículas.

6. La acción defloculante evaluada a partir de la mezcla de dispersantes (silicato, bicarbonato y hexametáfosfato de Na), muestra mejores resultados empleando concentraciones equivalentes a 3 m equiv Na y suspensiones acuosas con 2% de sólidos. El porcentaje de caolinita en la suspensión, después de una hora de sedimentación, alcanza aproximadamente 90%, con una recuperación de caolinita equivalente a 91.5%. En relación a las impurezas, el cuarzo y anatasa logran sedimentar en su totalidad, mientras que algo de cristobalita y alunita (aproximadamente 10%) permanecen en la suspensión acuosa, asociadas íntimamente a la caolinita.

La acción defloculante de la mezcla de dispersantes, puede estar relacionada a la combinación de los dos mecanismos mencionados anteriormente. Es decir, mientras el silicato y hexametáfosfato de sodio contribuyen con la defloculación de las placas de caolinita, por adsorción de sus aniones relativamente grandes, el bicarbonato lo hace a través de la sustitución de los cationes polivalentes en la doble capa, por su catión Na⁺. Ambos mecanismos de defloculación son responsables de los resultados alcanzados.

7. El caolín purificado por el método húmedo de sedimentación, empleando mezcla de dispersantes (concentración igual a 3 m equiv / 100 g de arcilla) y 2% de sólidos, reúne los requisitos de calidad en cuanto a tamaño de partícula (40% < 1 µm) y pureza (90% de caolinita), para ser empleado como material de carga en la industria del papel.

8. La separación o delaminación de las placas de caolinita de sus paquetes correspondientes, se logró a través de la agitación magnética de una suspensión acuosa de caolín, al cual se le agregó previamente el dispersante adecuado, con un tiempo de agitación promedio de 5 horas. A tiempos menores de agitación, los paquetes de caolinita no logran separarse en sus placas individuales, ocasionando que los paquetes sedimenten rápidamente junto a las impurezas asociadas, produciendo bajas recuperaciones de caolinita.

9. Los resultados de las pruebas óptimas de purificación del caolín, deben ser llevados a escala piloto, a fin de evaluarlos y aplicarlos en un futuro, en procesos industriales de refinación.



QUÍMICA
D.E.P.G.

BIBLIOGRAFÍA

- Avgustinik. A.I., *Cerámica*. Editorial Reverté, Barcelona 1983, 726 p.
- Bailey, S.W., Polimorphism of the kaolin mineral. *Am. Mineral.*, (1963) 1196-1209.
- Bolland, M.D., Posner, A.M., Quirk, J.P., Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Aust. J. Soil Res.*, **14** (1976) 197-216.
- Chekin, S.S., Preparation of stable suspensions of delaminated kaolinite by combined dimethylsulfoxide-ammonium fluoride treatment: discussion. *Clays & Clay Minerals*, **40** (1992) 740-741.
- De Pablo, G.L., Las arcillas: clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. *Bol. de la Soc. Geol. Mex.*, **2** (1964) 49-91.
- Giese, Jr. R.F., Kaolin minerals: structures and Stabilities. *Rev. in Mineral.*, **19** (1976) 29-66 .
- Grim, R.E. *Clay mineralogy*. McGraw-Hill, New York 1968, 596 p.
- Jepson, W.B., Rowse, J.B., The composition of kaolinite-an-electron microscope microprobe study. *Clays & Clay Minerals*, **23** (1975) 310-317.
- Harben, P.W., *The industrial minerals handy book*. Industrial Minerals Division, London 1992, 147 p.
- Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S., Inczedy, J., Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods-I. Investigation on clay minerals. *Clays & Clay Minerals*, **25** (1977) 451-456.
- Hunter, R.J., *Foundations of colloid science*, volumen I. Oxford Science Publications, New York 1993, 673 p.
- Hurlbut, C.S., Klein, C., *Manual de mineralogía de Dana*. Tercera Ed., Ed. Reverté, Barcelona 1991, 564 p.
- Keller, W.D., Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin-I. *Clays & Clay Minerals*, **24** (1976) 107-113.

- Keller W.D., Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrographs. *Clays & Clay Minerals*, **26** (1978) 1-20.
- Keller W.D., Cheng, H., Johns, W.D., Meng, C.S., Kaolin from the original Kauling (Gaoling) mine locality, Kiangsi province, China. *Clays & Clay Minerals*, **28** (1980) 97-104.
- Keller, W.D., Hanson, R.F., Hidrothermal alteration of a rhyolite flow breccia near San Luis Potosí, México, to refractory kaolin. *Clays & Clay Minerals*, **16** (1968) 223-229.
- Mackenzie, R.C., *Differential thermal analysis*, volumen I. Academic Press, London 1970.
- Magnan, C., *Traite de microscopie electronique*. Ed. Hermann, París 1961.
- Michaels, A.S., Defloculation of kaolinite by alkali polyphosphate. *Ind. Eng. Chem.*, **50** (1958) 951-958.
- Moore, D.M., Reynolds, Jr. R., *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, New York 1989, 332 p.
- Murray, H.H., *Clays*. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH Volumen A7, F.R. of Germany (1986) 109-136.
- Murray, H.H., Kaolin minerals: their genesis and occurrences. *Rev. in Mineral.*, **19** (1988) 67-89.
- Newnham, R.E., A refinement of the dickita structure and some remarks on polymorphism of the kaolin minerals. *Mineral. Mag.*, **32** (1961) 683-704.
- Reed, J., *Introduction to the principles of ceramic processing*. Jhon Wiley & Sons, New York 1988, 658 p.
- Russell J.D., Fraser, A.R., *Infrared methods*. Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods, Chapman & Hall, London (1994) 11-67.
- Shanefield, D.J., *Organic additives and ceramic processing*. Kluwer Academic Publishers, London 1995.
- Singer, F., Singer, S., *Cerámica industrial*, volumen I. Urmo, s.a. de Ed., Bilbao 1979.
- Solomon D.H., Hawthorne, D.G., *Chemistry of pigments and fillers*. Krieger Publishing Company, Florida 1991.

Sunagawa I., Koshino, Y., Growth spirals on kaolin group minerals. *Am. Mineral.*, **60** (1975) 407-412.

Uster, C., Gürgey, I., The separation of alunite in alunitic kaolin by selective flocculation. *Clays & Clay Minerals*, **23** (1975) 468-472.

Velde, B., *Introduction to clay minerals*. Chapman & Hall, London 1992, 199 p.

Welton, J. E., *SEM petrology atlas*. Methods in exploration series, AAPG, Tulsa 1984, 237 p.

Worrall, W.E., *Ceramic raw materials*. 2nd ed., Pergamon Press, London 1982, 111p.

ANEXOS

ANEXO 1

1.1. Cálculo de los porcentajes de caolinita e impureza en las suspensiones acuosas.

La intensidad (área de los picos más intensos) de las reflexiones fue calculada a partir de la siguiente relación (Moore y Reynolds, 1989):

$$I = \text{altura del pico} \times \beta$$

donde β es el ancho del pico a su altura media. Cabe señalar que la altura del pico fue medida sin considerar el fondo.

La medida de las intensidades fue hecha a partir de los difractogramas de rayos-X, correspondientes a cada prueba.

a) Con Na_2CO_3 (4.5 m equiv Na / 100 g de caolín)

Tabla A-1. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad ¹ Cristobalita	Intensidad ² Caolinita	Intensidad ³ Alunita
PDC-1	89.7	142.2	11.7
PDC-2	93.6	160.5	16.38
PDC-3	88.0	140.4	12.6
PDC-4	54.6	132.0	7.2
PDC-5	30.4	116.0	4.2
PDC-6	46.8	128.7	6.5

¹ Intensidad de la reflexión (111) de la cristobalita (I_C).

² Intensidad correspondiente a la reflexión (002) de la caolinita (I_R).

³ Intensidad de la reflexión (113) de la alunita (I_A).

Tabla A-2. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PDC-1	35.26	18.63	142.2	75.14	11.78	6.22	189.24
PDC-2	36.79	17.21	160.5	75.07	16.50	7.72	213.79
PDC-3	34.59	18.43	140.4	74.81	12.69	6.76	187.68
PDC-4	21.45	13.35	132.0	82.14	7.25	4.51	160.70
PDC-5	11.95	9.04	116.0	87.76	4.23	3.20	132.18
PDC-6	18.40	11.97	128.7	83.76	6.55	4.26	153.65

b) Con $NaHCO_3$ (4.5 m equiv Na / 100 g de caolín)

Tabla A-3. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad ¹ Cristobalita	Intensidad ² Caolinita	Intensidad ³ Alunita
PDB-1	56.0	117	8.8
PDB-2	49.5	116	7.5
PDB-3	47.6	118	8.4
PDB-4	38.5	115	6.0
PDB-5	37.8	115	5.46
PDB-6	16.5	109	5.25
PDB-7	18.2	108	4.9

Tabla A-4. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PDB-1	22.01	14.88	117	79.12	8.86	5.99	147.87
PDB-2	19.46	13.61	116	81.11	7.55	5.28	143.01
PDB-3	18.71	12.89	118	81.28	8.46	5.83	145.17
PDP-4	15.13	11.11	115	84.45	6.04	4.44	136.17
PDB-5	14.86	10.98	115	84.96	5.50	4.06	135.36
PDB-6	6.49	5.37	109	90.25	5.29	4.38	120.78
PDB-7	7.15	5.95	108	89.94	4.93	4.10	120.08

c) Con $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (4.5 m equiv Na / 100 g de caolín)

Tabla A-5. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad ¹ Cristobalita	Intensidad ² Caolinita	Intensidad ³ Alunita
PDS-1	39.6	115	5.2
PDS-2	26.1	118	4.2
PDS-3	22.5	119	4.1
PDS-4	28.9	121	6.9
PDS-5	24.0	120	5.6
PDS-6	18.0	116	4.9
PDS-7	14.0	111	4.9

Tabla A-6. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PDS-1	15.56	11.46	115	84.68	5.24	3.86	135.80
PDS-2	10.26	7.74	118	89.06	4.23	3.19	132.49
PDS-3	8.84	6.70	119	90.19	4.10	3.11	131.94
PDS-4	11.36	8.18	121	87.12	6.52	4.69	138.88
PDS-5	9.43	6.98	120	88.84	5.64	4.18	135.07
PDS-6	7.08	5.53	116	90.62	4.93	3.85	128.01
PDS-7	5.50	4.53	111	91.41	4.93	4.06	121.43

d) Con $Na_6(P_6O_{18})$ (4.5 m equiv Na / 100 g de caolín)

Tabla A-7. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad ¹ Cristobalita	Intensidad ² Caolinita	Intensidad ³ Alunita
PDG-1	52.5	118	10.56
PDG-2	45.9	116	7.56
PDG-3	42.9	113	7.20
PDG-4	30.0	116	6.0
PDG-5	34.0	115	5.4
PDG-6	18.6	114	5.12
PDG-7	16.2	112	5.25

Tabla A-8. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PDG-1	20.64	13.83	118	79.05	10.63	7.12	149.27
PDG-2	18.04	12.74	116	81.89	7.61	5.37	141.65
PDG-3	16.86	12.30	113	82.42	7.25	5.29	137.11
PDG-4	11.79	8.81	116	86.68	6.04	4.51	133.83
PDG-5	13.36	9.98	115	85.95	5.44	4.06	133.80
PDG-6	7.31	5.78	114	90.14	5.16	4.08	126.47
PDG-7	6.37	5.15	112	90.57	5.29	4.27	123.66

e) Con adición individual de dispersantes (1.5 m equiv Na / 100 g de caolín y una hora de sedimentación).

Tabla A-9. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad Cristobalita	Intensidad Caolinita	Intensidad Alunita
PDC2	86.4	129.5	9.3
PDB2	76.5	124.6	8.0
PDS2	73.1	116.4	7.5
PDG2	100.0	127.2	12.4

Tabla A-10. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PDC2	33.96	19.65	189.5	74.93	9.36	5.42	172.82
PDB2	30.07	18.48	124.6	76.57	8.06	4.95	162.73
PDS2	28.73	18.82	116.4	76.24	7.55	4.94	152.68
PDG2	39.71	21.97	127.2	71.08	12.44	6.95	178.95

f) Con adición individual de dispersantes (3 m equiv Na / 100 g de caolín y una hora de sedimentación).

Tabla A-11. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad Cristobalita	Intensidad Caolinita	Intensidad Alunita
PDC3	85	144.3	12.00
PDB3	80	128.8	9.66
PDS3	90	133.5	10.80
PDG3	72	133.9	12.00

Tabla A-12. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PDC3	33.41	17.60	144.3	76.03	12.08	6.36	189.79
PDB3	31.45	18.50	128.8	75.77	9.73	5.72	169.98
PDS3	35.38	19.68	133.5	74.26	10.88	6.05	179.76
PDG3	28.30	16.24	133.9	76.83	12.08	6.93	174.28

g) Con mezcla de dispersantes (1.5, 3 y 4.5 m equiv Na / 100 g caolín, una hora de sedimentación y suspensiones con 2% de sólidos).

Tabla A-13. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad Cristobalita	Intensidad Caolinita	Intensidad Alunita
PMD-1	108.0	286	27.2
PMD-2	76.8	416	15.0
PMD-3	92.4	336	24.0

Tabla A-14. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PMD-1	42.45	11.93	286	80.37	27.39	7.70	355.84
PMD-2	30.19	6.54	416	90.18	15.10	3.27	461.29
PMD-3	36.32	9.16	336	84.74	24.17	6.10	396.49

h) Con mezcla de dispersantes (1.5, 3 y 4.5 m equiv Na / 100 g caolín, una hora de sedimentación y suspensiones con 10% de sólidos).

Tabla A-15. Intensidad de las reflexiones características.

Prueba	Intensidad Cristobalita	Intensidad Caolinita	Intensidad Alunita
PMD1-1	38.95	91.50	8.8
PMD1-2	38.25	93.75	8.4
PMD1-3	43.05	108.00	7.2

Tabla A-16. Porcentaje de caolinita e impurezas en la suspensión acuosa.

Prueba	Cristobalita		Caolinita		Alunita		$\Sigma I/FIM$
	I_C/FIM	%	I_K/FIM	%	I_A/FIM	%	
PMD1-1	15.31	13.24	91.50	79.10	8.86	7.66	115.67
PMD1-2	15.04	12.83	93.75	79.96	8.46	7.21	117.25
PMD1-3	16.92	12.80	108.0	79.10	7.25	5.48	132.17

1.2. Determinación de los porcentajes de recuperación de caolinita en las suspensiones acuosas.

Consideraciones:

- % Caolinita en el caolín original: 55.42%

- Cantidad de caolinita en 20 g de caolín original:

$$\text{Peso caolinita} = 20 (0.5542) = 11.084 \text{ g}$$

- % recuperación de caolinita en la suspensión acuosa:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{(\text{peso de caolinita en la suspensión})}{11.084} \times 100$$

En todos los cálculos se considera la densidad de la suspensión a una hora de sedimentación.

a) Con dispersante carbonato de sodio

Tabla A-17. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	% Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PDC-1	1.008	11.25	75.14	8.45	76.24
PDC-2	1.006	8.25	75.07	6.19	55.85
PDC-3	1.005	6.76	74.81	5.06	45.65
PDC-3	1.004	5.26	82.14	4.32	38.98
PDC-5	1.003	4.27	87.76	3.75	33.83
PDC-6	1.003	4.27	83.76	3.58	32.30

b) Con dispersante bicarbonato de sodio

Tabla A-18. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	% Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PDB-1	1.009	12.75	79.12	10.09	91.03
PDB-2	1.008	11.25	81.11	9.12	82.28
PDB-3	1.007	9.75	81.28	7.92	71.45
PDB-4	1.006	8.25	84.45	6.97	62.88
PDB-5	1.0055	7.25	84.96	6.16	55.58
PDB-6	1.005	6.76	90.25	6.10	55.03
PDB-7	1.004	5.26	89.94	4.73	42.67

c) Con dispersante silicato de sodio

Tabla A-19. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	% Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PDS-1	1.009	12.75	84.68	10.80	97.44
PDS-2	1.008	11.25	89.06	10.02	90.40
PDS-3	1.0065	9.75	90.19	8.79	79.30
PDS-4	1.006	8.25	87.12	7.19	64.87
PDS-5	1.005	6.76	88.84	6.00	54.13
PDS-6	1.0045	5.76	90.62	5.22	47.09
PDS-7	1.004	5.26	91.41	4.81	43.40

d) Con dispersante hexametafosfato de sodio (calgon)

Tabla A-20. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	% Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PDG-1	1.009	12.75	79.05	10.08	90.94
PDG-2	1.008	11.25	81.89	9.21	83.09
PDG-3	1.006	8.25	82.42	6.80	61.35
PDG-4	1.0055	7.25	86.68	6.28	56.66
PDG-5	1.005	6.76	85.95	5.81	52.42
PDG-6	1.004	5.26	90.14	4.74	48.76
PDG-7	1.003	4.27	90.57	3.87	34.92

e) Con adición individual de dispersantes (1.5 m equiv Na)

Tabla A-21. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	% Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PDC2	1.007	9.75	74.93	7.30	65.92
PDB2	1.008	11.25	76.57	8.61	77.75
PDS2	1.007	9.75	76.24	7.43	67.09
PDG2	1.007	9.75	71.08	6.93	62.58

f) Con adición individual de dispersantes (3 m equiv Na)

Tabla A-22. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	% Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PDC3	1.007	9.75	76.03	7.41	66.85
PDB3	1.008	11.25	75.77	8.52	76.87
PDS3	1.008	11.25	74.26	8.35	75.33
PDG3	1.007	9.75	76.83	7.49	67.57

g) Con mezcla de dispersantes (suspensiones con 2% de sólidos)

Tabla A-23. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	% Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PMD-1	1.008	11.25	80.37	9.04	81.55
PMD-2	1.008	11.25	90.13	10.14	91.48
PMD-3	1.0075	10.75	84.74	9.11	82.19

h) Con mezcla de dispersantes (suspensiones con 10% de sólidos)

Tabla A-24. Porcentajes de recuperación de caolinita en la suspensión acuosa.

Prueba	Densidad (g/cm ³)	Sólidos (g) Suspensión	%Caolinita	Caolinita (g)	%Recup.
PMD1-1	1.0385	59.64	79.10	47.18	85.13
PMD1-2	1.0375	56.71	79.96	45.34	81.81
PMD1-3	1.0340	50.82	81.71	41.52	74.92