

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTUDIO MINERALOGICO DE UN MATERIAL  
LOCALIZADO DURANTE EL DESARROLLO DEL  
PROYECTO "ESTADO DE MEXICO".**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**CARLOS LOPEZ SANCHEZ**

183

1974



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.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1974  
FECHA  
PROC. Mt. 100 175



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE : CESAR RINCON ORTA  
VOCAL : ALBERTO OBREGON PEREZ  
SECRETARIO : DARIO RENAN PEREZ PRIEGO.  
1er. SUPLENTE: CARLOS ARANGO SOLORZANO.  
2o. SUPLENTE: ROBERTO RODRIGUEZ VAZQUEZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE GEOLOGIA U.N.A.M.

EL SUSTENTANTE: CARLOS LOPEZ SANCHEZ



EL ASESOR DEL TEMA: PROF. DARIO RENAN PEREZ P.



A M I S P A D R E S

A Q U I E N E S T O D O D E B O .

A M I S H E R M A N A S .

A M I S A M I G O S .

A M I M A E S T R O Y A M I G O :

D A R I O R E N A N P E R E Z P R I E G O .

R E C O N O C I M I E N T O S :

AGRADEZCO SU VALIOSA AYUDA Y COLABORACION A :

Q. DARIO RENAN PEREZ PRIEGO.

FIS. ALBERTO DIAZ GONZALEZ.

## C O N T E N I D O

I.- INTRODUCCION .....	1
II.- GENERALIDADES .....	2
III.- PRUEBAS FISICAS Y QUIMICAS.....	26
IV.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL .....	56
V.- RAYOS X .....	68
VI.- EXPERIMENTACION .....	80
VII.- CONCLUSIONES .....	88
VIII.- BIBLIOGRAFIA CONSULTADA .....	89

C A P I T U L O I .

I N T R O D U C C I O N .

La Dirección de Promoción Industrial Comercial y Artesanal del Estado de México, contrató al Centro de Investigación de Materiales para efectuar un estudio con fines cerámicos de los materiales no explotados que se encuentran en el Estado de México.

En la exploración que efectuó el Centro de Investigación de Materiales, se localizarón varios yacimientos con características probables para su beneficio en cerámica.

La presente tesis tiene por objeto principal la caracterización del material de que está constituido uno de los yacimientos más -prometedores.

La importancia del desarrollo industrial regional de México es uno de los factores que contribuyen al progreso del país. En México la explotación de los recursos minerales no metálicos ha sido casi ignorada, debido al desconocimiento de sus propiedades y características, por lo que al realizar el presente estudio se cree estar ayudando modestamente a dicho desarrollo.

C A P I T U L O   I I .  
G E N E R A L I D A D E S .

El presente estudio tiene como fin primordial el hallazgo de materiales que puedan utilizarse como materia prima en la industria cerámica, por tanto comenzaremos por dar una descripción de estos materiales.

Las principales materias primas para la industria cerámica son: arcillas, sílice y feldespatos. El término arcillas, incluye minerales como: caolinita, montmorrillonita, illita, alófono, haloisita, vermiculita, etc., estos minerales junto con los minerales aluminio hidratados tales como: diásporo, gibsita, bohemitita, etc. son los principales minerales encontrados en las arcillas. El término sílice, se refiere a los variados estados cristalinos en que se encuentra el  $\text{SiO}_2$  en la naturaleza, tales como: vetas de cuarzo, cuarcita, arenas y como cuarzo en rocas de granito. La sílice se encuentra como diatomita probablemente amorfa, y en forma microcristalina en rocas "duras". El feldespato es un término que incluye minerales como: albita, anortita, oligoclasa, ortoclasa, etc..

Las arcillas, la sílice y los feldespatos, son las materias primas utilizadas principalmente en la industria que produce artículos blancos. Los productos que contienen estos tres componentes se conocen como triáxiales. Mientras que productos que contienen otro ingrediente, tal como: alúmina, talco, pirofilita y ceniza de huesos, se conocen como no triáxiales. Hasta ahora la mayor producción de artículos blancos es del tipo triáxial.

Las arcillas, la sílice y los feldespatos, también constituyen los ingredientes principales en la industria del vidrio, artículos de esmalte vítreo, algunos refractarios, y productos de arcilla estructural.

Recientemente, los materiales cerámicos han adquirido importancia considerable en las áreas de materiales para: altas temperaturas, electrónica, cerámica eléctrica y combustibles nucleares.

La materia prima más importante para la fabricación de cerámica - son las arcillas, por lo que se describen en forma breve a continuación.

#### A R C I L L A S .

El término arcilla, es un término que se aplica con diferente sentido, dependiendo del campo de que se trate; los ceramistas utilizan - el término para materiales terrosos que se encuentran en la naturaleza, y cuya principal característica es la plasticidad que presentan cuando se les mezcla con una cantidad limitada de agua. La plasticidad es la propiedad del material que permite deformarlo mediante presión, reteniendo la deformación cuando la presión se retira; en el caso de las arcillas ésta característica les permite ser moldeadas en diversas formas, que retienen al secar.

Las arcillas desde el punto de vista fisicoquímico se consideran como sistemas dispersos de partículas minerales, en las cuales domina el tamaño menor de dos micrones.

Las arcillas son derivados de las rocas ígneas o cenizas volcánicas por acción de los procesos ordinarios de intemperismo, o por acción de soluciones que pueden ser de origen ígneo o superficial, y se encuentran frecuentemente acompañadas de fragmentos procedentes de la alteración y descomposición de minerales constituyentes de la roca madre, cuyo tamaño oscila entre el correspondiente a fragmentos arenaceos y partículas menores de un micrón. En ambos casos el producto es de carácter residual, recibiendo el nombre de arcilla residual. Las arcillas residuales pueden ser removidas y transportadas por el agua

y el viento principalmente; éste tipo de arcillas transportadas y posteriormente depositadas se denominan arcillas sedimentarias.

En su estado natural, las arcillas pueden estar constituidas por minerales de origen primario, o por minerales de origen secundario. Entre los primeros se encuentran algunos remanentes de la roca madre, y pueden presentarse ciertos minerales correspondientes a otras rocas. El grado de alteración de estos minerales depende del grado de caolinización o de montmorrillización que caracteriza a la arcilla. A este tipo de arcillas es a las que se denomina como residuales. En las arcillas que tienen minerales secundarios, los constituyentes han sufrido diversos procesos de alteración que los han transformado o eliminado dando lugar a la formación de una arcilla de gran pureza. La acción química y los agentes físicos originan a los minerales secundarios, el transporte y la lixiviación naturales dan lugar a la formación de lo que se denomina arcilla sedimentaria.

La arcilla residual está constituida por cantidades variables de minerales no arcillosos de diversos grados de alteración. La arcilla sedimentaria contiene muy poco o ningún mineral no arcilloso. Además, los diversos procesos naturales a que estuvo sujeta la arcilla, le imparten características físicas y químicas específicas.

CLASIFICACION Y NOMENCLATURA PARA ARCILLAS.- En cuanto a su clasificación general, se les cataloga en el grupo de minerales no metálicos. Se presentan en gran número de tipos y variedades, los que se diferencian entre sí por sus propiedades físicas y químicas, que dependen fundamentalmente de varios factores geológicos, entre los que se citan: origen, grado de intemperismo, grado de lixiviación natural, metamorfismo, y tiempo transcurrido desde su sedimentación. Las arcillas sedimentarias se caracterizan por el tamaño de sus partículas y

por la ausencia casi total de elementos no arcillosos. En las arcillas residuales es común la presencia de sílice libre, feldespatos y fragmentos de la roca madre.

A continuación se dará una clasificación basada en la estructura y composición de las arcillas.

TABLA 1. CLASIFICACION DE LAS ARCILLAS.

I. Amorfas.

Grupo Alófana.

II. Cristalinas.

A. Tipo dos capas (estructura en forma de lámina, compuesta de unidades arregladas como una capa de silicio tetraedral, y una capa de aluminio octaedral).

1. Equidimensional.

Grupo Caolinita

Caolinita, Nacrita, etc.

2. Elongada.

Grupo Haloisita

B. Tipo tres capas (estructura laminar compuesta de dos capas de silicio tetraedral, y una capa central dioctaedral o trioctaedral).

1. Red de Expansión.

a. Equidimensional.

Grupo Montmorrillonita

Montmorrillonita, sauconita, etc.

Vermiculita

b. Alargada.

Grupo Montmorrillonita

Montrita, saponita, hectorita.

2. Red no expandida.

Grupo Illita.

- C. Tipo capas mezcladas regulares (apilamiento ordenado de capas de diferentes tipos).

Grupo Clorita.

- D. Tipo estructura en cadena (semejante a las cadenas de silicio de la hornablenda, unidas junto con grupos octaedrales de oxígeno e hidroxilos conteniendo átomos de aluminio y de magnesio).

Atapulgita.

Sepiolita.

Poligorskita.

En ésta clasificación se incluyen arcillas raras y de poca importancia. A continuación se dará una clasificación basada en sus características físicas y empleo industrial, para la cual se dividen en los siguientes grupos:

A.- Arcillas útiles a la industria cerámica.

B.- Arcillas bentoníticas.

C.- Tierras de fuller.

D.- Arcillas empleadas como diluyentes, como materiales de relleno, ocre, pigmentos, cementos, etc..

El estudio del comportamiento que tienen los trozos de arcilla al ser sometidos a la desintegración natural en agua permite hacer una clasificación tentativa de las arcillas en los grupos industriales mencionados, procediéndose a efectuar las pruebas que definen sus características y su posible aprovechamiento.

La terminología utilizada por los ceramistas para denominar a las arcillas es muy diversa, lo que en ocasiones causa confusión. Existen términos basados en su composición mineralógica, en su origen geológico, y algunos utilizados por los técnicos especializados que difie-

ren según la localidad geográfica. Sin embargo ocurren excepciones tales como el uso del término caolín, que se utiliza para indicar que el mineral está constituido principalmente de caolinita. Más adelante, al describir algunas de las arcillas más importantes, se dará una breve descripción de la procedencia de sus nombres.

FACTORES QUE CONTROLAN LAS PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS.- Los factores más importantes son: composición mineral, composición no mineral (materia orgánica presente), intercambio de iones y sales solubles, textura, y otros que describiremos brevemente.

El análisis químico de las arcillas demuestra que están formadas principalmente de sílice, alúmina y agua; aunque con frecuencia también contienen cantidades apreciables de hierro, álcalis y compuestos alcalinos. Las principales familias de minerales que las constituyen son: caolinita,  $(OH)_8Al_4Si_4O_{10}$ , montmorrillonita,  $(OH)_4Al_4Si_8O_{20} \cdot nH_2O$ , illita,  $K_y(AlFeMg_4Mg)(Al_ySi_{8-y})O_{20}(OH)_4$ , vermiculita,  $(OH)_4(SiAl)_8(MgFe)_6O_{20}(Mg.Al)_6(OH)_{12}$ , se encuentran acompañadas frecuentemente de otras familias que no mencionamos por ser de menor importancia. En asociación con los minerales anteriores, comunmente se encuentran: la gibsita,  $Al(OH)_3$ , diásporo,  $HALO_2$ , bauxita de composición indefinida pero que puede considerarse como,  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , calcita, dolomita, grandes hojas de mica, piritita, feldespatos y otros minerales no arcillosos.

La materia orgánica se presenta en dos formas: como partículas de madera, materia procedente de hojas, esporas, tec., no puede presentar se como moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie del mineral; una pequeña cantidad de materia orgánica puede tener un efecto de pimentación muy grande.

Algunos minerales contienen sales solubles en agua, que pueden --

haber sido acumuladas en la arcilla por un proceso de alteración, como la oxidación de la pirita para producir sulfatos. Las sales solubles en agua más comunmente encontradas son: cloruros, sulfatos, carbonatos alcalinos, compuestos alcalinos, aluminio y hierro.

La textura de una arcilla se refiere a la distribución del tamaño de partícula, la forma, la orientación en el espacio de una respecto a otra, las fuerzas que mantienen unidas a las partículas constituyentes y que son:

- 1.- Fuerzas debidas a la atracción ejercida por la masa de una partícula sobre la masa de otra.
- 2.- Fuerzas intermoleculares resultantes de la cercanía de una partícula a otra, con el traslape de campos de fuerza de moléculas en las capas superficiales de partículas adyacentes.
- 3.- Fuerzas electrostáticas debidas a cargas en la red cristalina como resultado de una sustitución sin balancear dentro de ella, debidas a rompimiento de enlaces dentro de la red, y a la fuerza atractiva que ejercen ciertos iones adsorbidos sobre la superficie del mineral.
- 4.- La acción enlazante de moléculas polares adsorbidas sobre las partículas que constituyen el mineral.

Una pequeña variación en la composición, hace que las propiedades de una arcilla sean completamente distintas de las de otras.

La sílice libre puede presentarse como cuarzo o como otras variaciones más reactivas, tales como: sílice coloidal, calcedonia, sílice opalina, etc.. Este compuesto ejerce su influencia reduciendo las propiedades de plasticidad y contracción en la arcilla, y disminuyendo su resistencia. En ocasiones la sílice reduce el poder refractario de la arcilla.

La presencia de arcilla montmorillonítica aumenta la plasticidad de la arcilla y ejerce una influencia perjudicial sobre el proceso de cocido, por los efectos de expansión y contracción que experimentan las piezas tratadas térmicamente. Este efecto es nocivo en la elaboración de productos cerámicos vidriados, tales como muebles sanitarios, porcelanas y azulejos.

Los feldespatos, y la acción fundente de los óxidos alcalinos que contienen, producen un abatimiento de los puntos de fusión de las arcillas.

Los óxidos de hierro, además de sus características perjudiciales por los colores que imparten a los productos, actúan como fundentes enérgicos.

**CARACTERISTICAS DE LAS ARCILLAS DESTINADAS A LA FABRICACION DE PRODUCTOS CERAMICOS.**- Los ceramistas utilizan en la elaboración de sus productos diversas arcillas, entre las que destacan por sus propiedades: la variedad conocida como "China Clay", el caolín común, arcillas plásticas conocidas como "Ball Clay", que pueden ser refractarias o no. Las arcillas impuras son empleadas en la elaboración de productos conocidos como de barro.

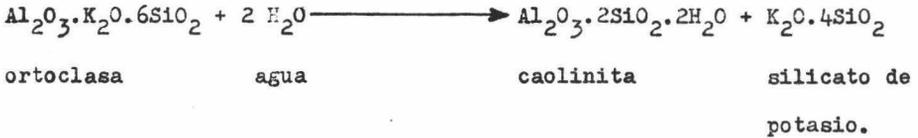
A continuación daremos una breve descripción de las arcillas más importantes para la industria cerámica, comenzaremos por las del grupo caolín.

Caolines.- La palabra caolín, proviene del término chino "kauling" que significa "colina alta", y es el nombre de una colina cercana a Jauchau fu, China, de donde fué obtenido por primera vez el material que lleva su nombre.

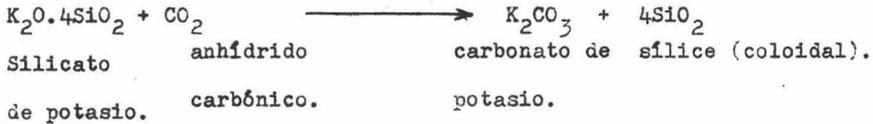
El caolín es una arcilla derivada por descomposición e intemperismo de rocas constituidas fundamentalmente de feldespato, impurificadas

con cuarzo, mica y óxidos de hierro. La roca de caolín está constituida fundamentalmente por el mineral caolinita y acompañado por los minerales constituyentes de la roca madre.

La alteración o descomposición de los feldespatos por intemperismo se denomina caolinización. La acción del agua sobre el feldespato ortoclasa se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



Algunos químicos no aceptan la formación de silicatos en forma de silicato de potasio, un silicato alcalino resulta siempre de la descomposición del feldespato, pero éste silicato a la vez se descompone por la acción del anhídrido carbónico libre contenido en el agua (agua hidrotermal), dando origen a la formación de carbonato de potasio o de sodio y de sílice coloidal.



Estos compuestos son separados de la roca así alterada por medio del agua, quedando de este modo un material insoluble rico en sílice, alúmina y agua, que es el compuesto final resultante de estas reacciones, y al cual se le dá el nombre de caolín con la fórmula química general:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Los caolines desde el punto de vista de su composición química, están constituidos esencialmente de dos unidades estructurales. La primera unidad está formada por dos capas de átomos de oxígeno e hidroxilos siguiendo un conjunto compacto. Dentro de las capas, los iones : aluminio, fierro II, fierro III o magnesio, están en combinación octa-

édrica (coordinación 6). El aluminio ocupa  $2/3$  de las posiciones posibles para recuperar el equilibrio de las cargas (minerales dioctaédricos). El magnesio las ocupa en su totalidad (minerales trioctaédricos). La segunda unidad está formada por los tetraedros de sílice, donde las bases están colocadas en un mismo plano de manera que constituyen las cavidades hexagonales.

El conjunto de las unidades define los diferentes minerales arcillosos que están caracterizados por las equidistancias basales de los arreglos que los constituyen: capa tetraédrica-capa octaédrica, capa tetraédrica, capa tetraédrica-octaédrica-tetraédrica etc..

Los caolines muy puros, ya sean residuales o sedimentarios, frecuentemente tienen composiciones que se asemejan a la de la caolinita. La fórmula general por celdilla unitaria para la caolinita es:

$2 ( 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} )$ , siendo su distancia basal de 7 angstroms, no existiendo una variedad química establecida, da un análisis teórico de 46.5 % de  $\text{SiO}_2$ , 39.5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y 14 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , las impurezas que presentan los caolines son trazas de: óxidos de hierro, óxidos de calcio, óxidos de magnesio, álcalis y óxidos de titanio.

Los caolines son de color blanco, blanco gris, o blanco amarillento. Se presentan en masas compactas de partículas cuyas dimensiones varían de 0.5 a 3.5 micrones. Son refractarios, de punto de fusión entre 1730 y 1785 °C, densidad de 2.4 a 2.5 g/cc. y de baja dureza y viscosidad. Tienen la propiedad de fijar moléculas de agua, y su capacidad de intercambio de cationes es bastante baja. Son poco atacables por ácidos, a excepción del ácido fluorhídrico. Estos minerales tienen importantes usos como material para cerámica. En las industrias de hule, para reforzar y endurecer; en la de papel, se le emplea como relleno y revestidor en la superficie del mismo, en pinturas como un pigmento,

en adhesivos y productos farmacéuticos, y en insecticidas como material inerte.

La industria cerámica requiere arcillas de alta plasticidad, que tengan un mínimo de contracción después de ser tratadas al calor a temperaturas del orden de 1300°C y que produzcan materiales de color blanco. El agua de plasticidad de los caolines oscila entre 23 y 35 % correspondiendo el límite inferior a los caolines poco plásticos y el superior a los altamente plásticos.

El porcentaje de contracción total en un caolín aceptable oscila alrededor del 7 % y se acepta como una buena contracción un 10 % y a veces hasta un 15 % si otras de las características restantes son satisfactorias.

Arcillas del tipo "Ball Clay".- El término "Ball Clay" tuvo su origen en Inglaterra, y se utiliza para designar una arcilla sedimentaria muy plástica. Este nombre se utiliza comunmente para cualquier arcilla sedimentaria de muy alta plasticidad. Estas arcillas están compuestas principalmente de caolinita, con cantidades variables de impurezas y materia orgánica. La montmorillonita puede encontrarse en cantidades variables junto con otras arcillas minerales. El color de las arcillas puede ir desde muy oscuro hasta muy claro, y después de someterse a altas temperaturas adquieren un color blanco, por lo que son adecuadas para la producción de artículos blancos. El color después del cocido depende de las impurezas presentes, siendo la más importante los óxidos de hierro.

La muy alta plasticidad de estas arcillas permite trabajar fácilmente el cuerpo cerámico en seco, pero tienen una alta tendencia a la contracción, lo que puede ocasionar el romimiento del artículo durante el secado. Las arcillas del tipo "Ball Clay" por su tamaño de par--

tícula muy fino (comunamente menos de una micra) actúan como excelentes aglutinantes, también sirven como una fuente para la obtención de óxido de aluminio,  $Al_2O_3$ , y dióxido de silicio,  $SiO_2$ , que pueden utilizarse para vidriados y barnices.

El color de estas arcillas, varía de ligeramente gris hasta ligeramente rosado, su agua de plasticidad varía de 34 a 45 %, su contracción lineal total varía de 14 a 18 %, después de cocerse todas adquieren color blanco, su punto de fusión varía de 1700 a 1745 °C.

Arcillas del tipo "China Clay".- Si un caolín sedimentario contiene casi el 100 % de caolinita se le denomina "China Clay". Por su origen los caolines sedimentarios son los que contienen el máximo de probabilidades de estar constituidos exclusivamente por caolinita.

Bentonitas.- El término bentonita inicialmente se aplicó a las arcillas del cretácico, localizadas cerca de Forth Benton, Wyoming. E. U. A. Las bentonitas para su estudio se pueden dividir en dos grupos: bentonitas cuyo contenido contenido de alúmina es resistente a la acción del ácido sulfúrico y sub-bentonitas, cuyo contenido de alúmina es atacado y disuelto por el ácido sulfúrico. Estas arcillas pueden o no ser activadas mediante tratamiento ácido adquiriendo propiedades adsorbentes . Existe otra clasificación de estas arcillas de acuerdo con sus características de adsorción, como la propuesta por Nutting, clasificación que se menciona al referirnos a las tierras de fuller o arcillas decolorantes.

La bentonita o arcilla bentonítica es una arcilla plástica, altamente coloidal, que se dispersa y expande notablemente en agua, aumentando hasta cuarenta y cuatro veces su volumen original. Las suspensiones en agua tienen la propiedad de formar geles tixotrópicos, aún cuando la proporción de bentonita es bastante baja. Esta propiedad ha deter-

minado una gran cantidad de usos industriales, siendo la principal su empleo en la preparación de lodos de perforación. Otros usos se refieren al aprovechamiento de sus propiedades coloidales y aglutinantes. En cuanto a su origen se ha aceptado el que las arcillas bentoníticas provienen de la alteración de cenizas de origen volcánico, estando constituidas principalmente de montmorillonita.

Existen otras arcillas que se encuentran clasificadas según sus usos, y que por considerarlas de menor importancia que las anteriores no serán mencionadas.

Se requiere un balance adecuado de las diferentes características de las arcillas de mayor demanda para fines cerámicos, tales como punto de fusión, agua de plasticidad, porcentaje de contracción total y color claro de los productos cocidos. Por lo general éste balance se logra mediante la formación de mezclas en las que intervienen diversos tipos de arcillas, cada uno con ciertas propiedades prominentes.

Las arcillas son y serán, una de las materias primas básicas para la fabricación de productos cerámicos, para la industria del cemento y otras que utilicen las propiedades físicas y químicas que las distinguen.

La industria cerámica requiere grandes tonelajes de arcillas previamente tratadas, libres de impurezas y con determinadas propiedades físicas, por lo que la distribución de tamaño de partícula debe ser constante y estar comprendida dentro de ciertos límites.

El efecto que las impurezas ejercen sobre las propiedades de la arcilla dependen de su naturaleza, comportamiento, cantidad y condiciones a que estarán sujetas durante el proceso industrial.

El trabajo de explotación comprende los siguientes pasos principales:

- 1.- Exploración geológica.

2.- Eliminación de suelos superiores al manto.

3.- Minado y transporte de la arcilla cruda a la planta de proceso.

Los procesos básicos, aplicables a la purificación de las arcillas son dos:

1.- Proceso seco o por clasificación neumática.

2.- Proceso húmedo o por clasificación de suspensiones.

El proceso seco incluye pulverización de la arcilla previamente secada, eliminación de impurezas y clasificación neumática. Una planta para purificar y preparar arcillas de grado comercial consta de un secador rotatorio y un molino de rodillos, acoplado en circuito cerrado a clasificadores ciclónicos tipo whizzer. La arcilla cruda conteniendo aproximadamente de 20 a 35 % de humedad, es alimentada en forma continua a un secador rotatorio del que emerge con un contenido de 1 a 2 % de humedad; el material seco se eleva a una tolva que alimenta a un molino de rodillos, y las impurezas y las diferentes fracciones por separar se obtienen mediante el ajuste de los clasificadores.

El proceso húmedo es más complejo, comprende: molienda en húmedo, eliminación de impurezas mediante cribas vibratorias, suspensión de la fracción arcillosa, ajuste de la sedimentación para lograr la separación de distintas fracciones, tratamiento de blanqueo y adición de reactivos a las fracciones finas, filtrado y secado. Una planta de este tipo requiere el manejo de grandes volúmenes de agua y consiste esencialmente de un molino tubular de bolas instalado para efectuar una molienda continua en húmedo, criba vibratoria, hidroclasificadores, tanques de blanqueo, filtro continuo tipo rotatorio y secadores.

IMPUREZAS EN ARCILLAS QUE TIENEN IMPORTANCIA DESDE EL PUNTO DE VISTA INDUSTRIAL Y LIMITES.

El efecto de las impurezas en las arcillas depende sobre todo:

- 1.- De la naturaleza.
- 2.- De la proporción en que se encuentran.
- 3.- Del tamaño y forma de los granos de la arcilla.
- 4.- De las condiciones como interaccionan, incluyendo la temperatura alcanzada, duración del calentamiento, la atmósfera existente en el horno y los efectos de algunas otras sustancias que pueden estar presentes.

Las principales impurezas en las arcillas del tipo caolín, pueden ser las siguientes: Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silicatos alcalinos  $\text{R}_2\text{O}(\text{SiO}_3)_n$ , silicatos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) $_n$ .( $\text{SiO}_4$ ) $_n$ , compuestos de fierro, compuestos que se encuentran en pequeñísimas cantidades en los caolines, agua de humedad, agua coloide, materia carbonosa, agua de constitución.

La sílice se encuentra en los caolines formando minerales:

- a).- En el estado libre como cuarzo, como sílice amorfa hidratada o sílice coloide.
- b).- Combinada, con la alúmina en forma de caolín y de otros ácidos silico-aluminosos, con óxidos y alúmina en forma de feldespatos, micas y otros sílico-aluminatos, con varias bases formando silicatos como la wolastonita ( $\text{CaO.SiO}_2$ ).

El efecto de la sílice libre en los caolines es el siguiente: reduce la plasticidad, es menor la contracción en el secado y en la cocción, puede aumentar la resistencia a cambios repentinos de la temperatura, reduce las propiedades refractarias.

La sílice combinada tiene similares efectos a la sílice libre pero ésta no baja el punto de fusión en el caolín.

Alúmina.- Se encuentra en los caolines en forma de feldespato, mica, hornablenda y otros sílico aluminatos similares, todos ellos son mode

radamente fusibles, la alúmina libre se encuentra raras veces en los caolines, pero ésta alúmina libre es abundante en las bauxitas y lateritas y está presente en algunos caolines derivados de esos materiales. Los compuestos aluminosos tienen los siguientes efectos sobre los caolines: si la temperatura es suficientemente alta reducen la plasticidad del caolín, reducen el poder refractario de los caolines; si ellos están en forma de sílico aluminatos. La alúmina libre aumenta el poder refractario de algunos caolines.

Silicatos alcalinos y silicatos de aluminio.- Principalmente en los caolines existen los silicatos alcalinos, como silicatos de aluminio; alcalinos tenemos el feldespato y la mica que son los minerales, entre otros, compuestos de álcalis insolubles en los caolines existiendo en éstos poco feldespato y poca mica. El efecto del feldespato y de la mica en las propiedades refractarias del caolín son negativas ya que disminuyen su punto de fusión dependiendo del porcentaje de feldespato y mica presentes.

Como sales solubles tenemos el sulfato de potasio, de sodio y cloruro de sodio. Estas sales también reducen el poder refractario del caolín, pueden también si están presentes en gran cantidad formar eflorescencias blancas en los artículos secos o después de cocidos. Las sales solubles también afectan la plasticidad del caolín, algunas veces tienden a aumentarla, pero por regla general siempre las reducen.

Compuestos de fierro.- Los compuestos de fierro, tal como se encuentran en los caolines son como: óxido ferroso, óxido férrico, óxido ferroso férrico, sulfuro de fierro, carbonato de fierro, silicatos ferrosos, sales de fierro solubles, principalmente como sulfato ferroso. Los efectos principales de los compuestos de fierro en el caolín son: afectan alterando el color de los caolines, y reduciendo sus propieda-

des refractarias. Los compuestos de fierro solubles pueden formar eflorescencias en el material, facilitan la conversión del cuarzo a tridimita.

Una pequeña cantidad de óxido férrico es impropia para el color blanco que se requiere tener en el material cocido, a menos que se encuentre presente una considerable proporción de carbonato de calcio en el caolín, entonces no es objetable cuando una proporción correspondiente de fierro se neutraliza por el calentamiento y se obtiene un producto blanco, en lugar del color rojo, (producto del óxido férrico).

El óxido férrico no reduce las propiedades refractarias de los caolines cocidos, procurando por todos los medios mantener una atmósfera oxidante, ya que el óxido férrico es altamente reductor. En una atmósfera reductora, por el contrario el óxido férrico actúa como fundente. Se ha encontrado que un caolín conteniendo óxido férrico y que es calentado a una alta temperatura, reduce rápidamente las propiedades refractarias, cuando se encuentra presente en menos del 6 % del óxido férrico.

Los óxidos ferrosos y magnéticos son sumamente indeseables, ya que obran como fundentes y se combinan con el caolín, formando silicatos fusibles; silicatos ferrosos y sílico aluminatos de fierro, el silicato más fusible es la fayalita cuyo punto de fusión está entre 1050 y 1075 °C, y el sílico aluminato de fierro más fusible que la fayalita es el que corresponde a la fórmula:  $2\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , cuyo punto de fusión es de 1140 °C.

El carbonato ferroso algunas veces se encuentra presente en el caolín, pudiendo ser transformado en el proceso de cocción a óxido ferroso con el correspondiente desprendimiento de dióxido de carbono, actúa como agente mecánico de agitación que origina y da a la masa cocida un ag

pecto vesicular, y el óxido ferroso da origen a masas negras indistintamente esparcidas en la masa cocida.

También puede ser oxidado el óxido ferroso a óxido férrico que es inofensivo, siempre y cuando no se requiera tener un producto muy blanco. La piritita que es un sulfuro de fierro, se descompone entre 400 y 600 °C, por lo que la mitad de su azufre que se desprende lo hace en forma de dióxido de azufre y el resto queda en forma de sulfuro que por subsecuente oxidación da origen al sulfato de fierro, que origina sobre la masa cocida manchas y eflorescencias de ésta sal.

En una atmósfera reductora se produce óxido ferroso al someter a una cocción una masa de caolín que contenga piritita, el óxido ferroso como ya se indicó arriba actúa como fundente, pero si la cocción se efectúa en una atmósfera oxidante, el fierro es completamente oxidado a la forma de óxido férrico, el cual no obra como agente fundente y no cambia las propiedades refractarias del caolín.

Silicatos de fierro y sílico aluminatos de fierro obran de una manera similar al feldespato; siendo moderadamente fusibles, e incrementan el aumento de materia vitrificante. Algunos sílico aluminatos de fierro como la nantronita son descompuestos en sus óxidos correspondientes al ser calentados.

Los compuestos solubles de fierro usualmente producen eflorescencias de colores en la superficie del material seco, y en la cocción el material adquiere manchas negras o grises.

Compuestos de calcio.- Se encuentra presente en los caolines como carbonato de calcio, y también en forma de calcita o aragonita o en otra forma del carbonato de calcio, algunas veces como variedades de la apatita, en forma de sulfato de calcio, yeso o anhidrita, en forma de silicatos de aluminio y calcio como oligoclasa y la anortita.

Estos compuestos tienen por regla general puntos de fusión bajos y actúan como fundentes de un modo semejante al óxido de calcio, pero con menos energía.

Oxido de calcio.- Este compuesto da origen a otros compuestos de calcio cuando se encuentra en cantidad menor del 10 % , reduciendo las propiedades refractarias de los caolines, que tienen un punto de fusión de 1435 a 1470 °C, si existe más del 10 % al 20 % las propiedades refractarias aumentan hasta 1520 °C, pero si llega a tener 34.5 % de CaO, se tienen caolines con un punto de fusión de 1230°C; con el 50 % del óxido las propiedades refractarias se mantienen hasta 1520 °C , pero con el 59.7 % del óxido las propiedades refractarias descienden hasta 1380 °C , y con el 70 % aumentan hasta 1610 °C.

Las propiedades del óxido de calcio en relación a la disminución o aumento de las propiedades refractarias de los caolines, varían en relación a las moléculas de alúmina y sílice que existen en el material.

Los aluminatos de calcio no son abundantes en los caolines pero pueden ser formados al calentar la mezcla de óxido de calcio y caolín; éstos aluminatos actúan como fundentes suaves.

Compuestos de bario.- Estos compuestos no se encuentran en los caolines, pero si llegasen a encontrarse actuarían de manera similar a los compuestos de calcio.

Compuestos de magnesio.- La presencia de estos compuestos en los caolines, se encuentran en la forma de magnesita silicatos complejos y como sílico aluminatos. Actúan como fundentes y reducen las propiedades refractarias de los caolines. La acción de estos compuestos de magnesio, casi son semejantes a los compuestos de calcio, pero con menor acción.

Compuestos de titanio.- Actúan como fundentes en los caolines, pero generalmente se encuentran en proporciones que no exceden del 2.5 %, siendo su acción negativa.

Compuestos de manganeso.- Cuando se encuentra presente en los caolines, actúa como fundente y en varios aspectos su acción es semejante a la que tienen los compuestos de fierro.

Compuestos de fósforo y vanadio.- Estos compuestos se encuentran en pequenísimas cantidades en los caolines, pero por regla general su acción es negativa. Si se encuentran en cantidades apreciables, los efectos que ejercen son considerables, porque reducen las propiedades refractarias del caolín, por ejemplo, alguna variedad de la apatita, algunas veces el vanadio produce un color verdoso en el caolín cocido.

Azufre.- Se encuentra presente en los caolines; en forma de piritita o en forma de sulfato de calcio; los sulfatos son más solubles, pero se encuentran presentes en los caolines debido al proceso de oxidación de los sulfuros, y también a la masa en el proceso de cocción sufre contaminación del azufre que se encuentra presente en el combustible que se usa para calentar el horno, o también contaminación con las aguas que se usan para hacer las pastas principalmente si son ricas en sulfatos.

Acción del calor sobre los sulfatos.- Estos se descomponen entre 300 y 1000 °C ; a 700 °C , en presencia de gases reductores y por regla general se reducen a sulfuros. Los compuestos de azufre insolubles no son usualmente rechazados cuando el material es usado para vidriado.

Los sulfatos solubles son altamente perjudiciales debido a que producen en el material ya seco eflorescencias blancas.

TABLA 2.- LIMITES DE IMPUREZAS EN LOS CAOLINES.

El caolín "China Clay" y caolines puros deben contener:

SiO <sub>2</sub> .....	46.00 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40.00 %
agua.....	14.00 %

Los caolines comerciales e industriales contienen:

SiO <sub>2</sub> .....	45.00 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39.00 %
Agua.....	13.00 %
Impurezas.....	3.00 %

Las impurezas como ya se indicó, son los óxidos de calcio, magnesio, fierro, cuarzo, etc..

Comercialmente los caolines no deben pasar del 3 % de impurezas ya que éstas impurezas actúan como fundentes.

De estos óxidos el 10 % de ellos obran como fundentes reales y un 7 % se combina con la sílice y la alúmina. Algunas de las impurezas de los caolines y el "china Clay", no se encuentran como simples óxidos, sino como silicatos y sílico aluminatos, tales como feldespatos, mica etc..

Si un caolín contiene más del 4 % de álcalis se le dá el nombre de caolín alcalino; y si existe una gran cantidad de minerales solubles, éstos pueden ser eliminados fácilmente por lavado.

Se les dá el nombre de caolines ferruginosos a aquellos que contienen gran cantidad de fierro, que por consecuencia no dan un material blanco; en la molienda de los materiales se emplean imanes con el objeto de quitar el fierro, para la manufactura de artículos de loza las impurezas obtenidas no deben ser mayores del 0.5 % del óxido de calcio, aunque hay caolines que llegan a contener hasta 5 %, el óxido de mag-

nesio no debe encontrarse en cantidad mayor del 2 %, pero en un material de calidad no debe pasar del 0.2 %.

La sílice libre en los caolines no debe exceder del 10 %, las muestras comerciales que tienen entre 10 y 25 % de sílice se les da el nombre de caolines silíceos.

Los caolines para la fabricación de cerámica, generalmente tienen la siguiente composición:

SiO <sub>2</sub> .....	45 a 54 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32 a 36 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1 a 2 %
CaO y MgO.....	1 a 1.5 %
Na <sub>2</sub> O y K <sub>2</sub> O.....	1 a 3 %

El óxido de calcio no debe exceder el 2 % ; el óxido de magnesio no debe exceder el 1 % y los álcalis no deben exceder el 4 %.

El presente estudio, tiene como fin primordial la localización de materiales que puedan utilizarse como materia prima para la industria cerámica, por lo que es conveniente dar una breve descripción de lo que se conoce como cerámica.

#### C E R A M I C A .

La cerámica es conocida por el hombre desde tiempos muy remotos. El hombre, ha sabido aprovechar la cualidad que tienen las arcillas, de dejarse moldear cuando están húmedas y conservar ésta forma cuando están secas y cocidas.

La palabra cerámica procede del griego "keramos" que significa arcilla.

No existe una definición precisa de lo que es cerámica, debido a que los orígenes de este campo se pierden en la antigüedad, modernamente se ha intentado definir este término, creando gran controversia.

y confusión; una de tales definiciones es la siguiente:

"Cerámica (sustantivo plural), comprende todos los materiales de ingeniería o productos que químicamente se consideran como inorgánicos a excepción de los metales y aleaciones metálicas, y que esencialmente son útiles y duraderos en los procesos realizados a alta temperatura. La palabra cerámica puede utilizarse como un sustantivo singular, pero también puede utilizarse como un adjetivo que significa inorgánico no metálico. Una diferencia primordial entre la cerámica y los metales es su enlace químico. Esta diferencia es la que causa las propiedades y la conducta que caracterizan a la cerámica. Compuestos tales como combinaciones cerámica-metal y otras que incluyen materiales orgánicos pueden incluirse como materiales cerámicos". Como puede observarse esta definición es demasiado confusa, por lo que consideraremos que no existe una definición precisa de lo que es cerámica, pero la industria cerámica comprende la fabricación de todos aquellos productos derivados de materias minerales inorgánicas, que se obtienen mediante un tratamiento térmico suficientemente fuerte, para alcanzar una vitrificación o descomposición parcial en una de las fases de la producción.

Los productos cerámicos son muy numerosos y se pueden clasificar en varios grupos:

GRUPO I.- Productos derivados de las arcillas (caolines y barros).

En estos productos se aprovechan las cualidades especiales de las arcillas. En el cuerpo de estos productos se alcanza una vitrificación parcial que le da dureza y resistencia mecánica. Ejemplos: ladrillos, tejas, tubos de drenaje, ladrillos refractarios, loza doméstica, etc..

GRUPO II.- Vidrios.

En este grupo los ingredientes se funden hasta alcanzar una fusión completa y los productos se obtienen en estado semifluido, viscoso. El

producto final se obtiene por medio del enfriamiento controlado.

Ejemplos: Vidrios para ventana, vasos, jarras, espejos, copas, etc.

GRUPO III.- Cementos y aglutinantes en general.

Las materias primas, se calcinan y se obtienen propiedades cementantes (aglutinantes). El producto final, se obtiene por medio de una molienda del material calcinado.

Ejemplos: Cemento portland, yeso, cal, etc.

Hoy en día, la cerámica comprende una gran variedad de materiales y productos. La cerámica convencional está caracterizada por una gran resistencia al ataque químico (a temperatura ambiente y a altas temperaturas), y por su conducta frágil y quebradiza bajo condiciones de tensión e impacto a bajas temperaturas o temperaturas moderadas.

La cerámica es uno de los materiales que tiene una gran cantidad de propiedades que la hacen útil para los más variados campos. Eléctricamente su rango va de semiconductores hasta aisladores de extremadamente alta constante dieléctrica. Ópticamente varían de opacas a transparentes. La mayoría de las cerámicas se comportan como aislantes térmicos; sin embargo, unas cuantas como la alúmina, carburo de silicio, y especialmente la berilita, se encuentran en un rango de conducción intermedia del calor.

En los próximos capítulos, se describirán en detalle los métodos utilizados para el análisis del material, que está destinado a la fabricación de productos cerámicos. Puesto que la arcilla debe tener ciertas propiedades algunas se identificarán mediante medios físicos y otras mediante medios químicos.

C A P I T U L O   I I I .

P R U E B A S   F I S I C A S   Y   Q U I M I C A S .

AGUA DE PLASTICIDAD.- Se manifiesta en el hecho de que la materia mezclada con agua, puede adoptar toda clase de formas mediante presión y modelado; al cesar la presión la arcilla conserva la forma dada. La plasticidad es la propiedad de las arcillas que les permite variar de forma por presión, torsión, tracción, etc., y que les permite conservarla sin romperse después que ha cesado la fuerza que lo ha producido.

A consecuencia de la absorción de agua, por las arcillas secas se produce un gran hinchamiento de las mismas, que es mayor en las arcillas plásticas, que en las menos plásticas.

Se puede medir el hinchamiento de una arcilla determinando el aumento de volúmen de una bola de arcilla introducida en una probeta graduada, el aumento de volumen es de un orden de 6 a 44 %, es decir, distinto para cada clase de arcilla, la absorción de agua tiene lugar hasta alcanzar el estado máximo de plasticidad.

Los fenómenos que ocurren entre la arcilla y el agua pueden explicarse por la acción simultánea de cuatro causas:

- 1.- La carga eléctrica de las partículas de arcilla.
- 2.- Su forma laminar.
- 3.- La absorción de un manto de agua por la partícula.
- 4.- La elevada tensión superficial del agua.

La distribución de las partículas de arcilla influye sobre la plasticidad y deformabilidad de las pastas hechas con ellas. Las partículas inicialmente desordenadas por el proceso de moldeado, se sitúan paralelamente unas con otras, con lo que aumenta considerablemente su

cohesión y plasticidad.

Para determinar la cantidad de agua de plasticidad se procede de la siguiente manera: a un peso determinado de arcilla seca, se le agrega poco a poco agua (de una probeta graduada) amasándose intensamente hasta llegar a su máxima plasticidad.

Según su contenido acuoso, la arcilla adquiere diferentes propiedades. Con ésta base se ha formulado el siguiente esquema:

Límite de merma	Límite de pegajosidad	Fluido
No moldeable	Moldeable	Liq. Esp. Liq.
Sólido	Sólido no pegajoso	Pegajoso
	Región plástica.	

Límite de enrollamiento

Límite de fluidez.

El límite de fluidez significa el porcentaje de agua, en el que dos masas de arcilla separadas, pero puestas en el mismo recipiente ya no se deshacen ni se juntan en una sola masa fluida al dar un fuerte golpe en el borde del recipiente.

El campo plástico alcanza desde el límite de enrollamiento, en el que la arcilla no se deja enrollar con menor contenido de agua, la arcilla no puede moldearse con la mano.

Dichos límites y la distancia entre ellos oscila mucho según la arcilla, por ejemplo: en ciertas arcillas plásticas procedentes del periodo terciario ( 20 - 70 millones de años), en arcillas amarillas, la moldeabilidad abarca desde 27 a 60 % de agua, mientras que es de 12 a 20 % para las arcillas acuosas 'morenas'.

El límite de pegajosidad es intermedio entre estas zonas, y corresponde por lo tanto, a la plasticidad máxima aceptable por la arcilla

de que se trata.

**CONTRACCION AL SECAR.**- La formación de grietas durante el secado de una pasta se considera ocasionada por la contracción irregular, debida a la distribución irregular del agua en la arcilla.

Por eso los objetos hechos de la arcilla húmeda se contraen al secar. La contracción lineal puede medirse en porcentajes, midiendo antes y después del secado la distancia entre dos puntos marcados, como se mencionó antes, la merma es más grande para las arcillas del tipo caolín y menos para las calcáreas, la contracción lineal de las arcillas para alfareros es de 5 a 9 % normalmente, en las arcillas calcáreas la merma es muy reducida (1 a 2 %).

La arcilla seca se tritura y se amasa con agua hasta que se crea haber adquirido la máxima plasticidad, no debe ser demasiado húmeda (lo que se conoce pegándose la arcilla a los dedos) ni demasiado seca (lo que se conoce por quebrarse fácilmente las barras de esta arcilla al doblarse un poco). Después se aplana sobre una plancha de yeso, suavizando esto un poco y procurando que la pasta (llamada generalmente pastel) tenga un grueso uniforme de 5 a 7 mm. de grueso; la arcilla de fundición puede verterse en planchas de yeso y esperar a que la arcilla quede mate; después con la ayuda de un cuchillo, se corta la arcilla en pedazos de 5 a 12 cms., aproximadamente; con un calibrador se hacen dos marcas lo más pronto posible sobre la arcilla, a una distancia de 10 cms. Se debe dar tiempo al secado especialmente al principio, no apresurándolo con calefacción. Alcanzando cierto punto el proceso, la contracción cesa, porque se llega al límite de ésta; cuando las placas están secas, se mide nuevamente la distancia entre las dos marcas del calibrador. Esta contracción se indica como un porcentaje de la longitud original.

**CONTRACCION VOLUMETRICA.**- Para efectuar esta medición, se coloca una porción de la arcilla dentro de una probeta graduada y se lee el volumen, se seca el barro a una temperatura de 100 °C hasta eliminación total del agua, se vuelve a introducir en la probeta y se hace la lectura, el resultado es la diferencia entre los dos volúmenes y se expresa en % en volumen.

**RESISTENCIA.**- La resistencia a la rotura en seco es la que oponen los objetos fabricados con arcilla después de secarlos al aire o a temperatura ambiente, ésta resistencia depende de la arcilla, y de la manera como sea tratada para darle forma, (prensado, torneado, vaciado en molde) y puede determinarse por ensayos estáticos o dinámicos, las barras deben secarse a 110 ó 115 °C hasta pérdida total de humedad.

Las barras hechas en forma de prisma rectangular se colocan sobre dos cuchillas paralelas y horizontales separadas 20 cm. Se lastra con un cuchillo de presión que está unido con el canjilón y a su vez está unido con un marco de suspensión. El canjilón vacío y la suspensión están equilibradas mediante un contrapeso que pende de un cordón. Los perdigones que sirven de carga se introducen por una abertura adecuada y cesan de entrar en el momento en que se produce la rotura con la carga P. En kilogramos se calcula la resistencia.

La fórmula que se emplea es la siguiente:

$$N = \frac{3}{2} \frac{Pa.l}{b.h^2} \quad \text{Kg/cm}^2.$$

Donde:        M = módulo de rotura.  
                 P = peso en Kg.  
                 b = ancho de la barra.  
                 l = longitud.  
                 h = altura de la barra.

Otra manera de efectuar este proceso, es sometiendo barras de diámetro conocido hasta que se quiebren.

Se pueden formar cuerpos prismáticos que se trituran en prensas midiendo la presión correspondiente a la resistencia, expresándola en  $\text{lb/in}^2$  o  $\text{Kg/cm}^2$ .

La pasta tiene resistencia a la rotura por tres tipos de esfuerzos: compresión, tensión y cortante.

Las barras que se utilizan como muestra, ya secas, tienen dimensiones aproximadas de  $1 \times 1 \times 6$ , existen moldes especiales que son de fierro y están atornillados para poderse desarmar y limpiar perfectamente, con el fin de tener barras completamente regulares.

#### DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS DE UN MATERIAL A -200 MALLAS.

##### 1) PREPARACION DEL MATERIAL:

El material se dispersa cuidadosamente en el medio líquido escogido, usando agitadores mecánicos y si es preciso algún agente dispersante que variará con el material que se haya escogido. Para arcillas y suelos pueden usarse unas gotas de amoniaco, de silicato de sodio, de oxalato de sodio etc.. La concentración debe ser aproximadamente de 20 a 30 grs. de material seco por litro de suspensión.

MATERIAL: Una probeta de 1000 cc por cada muestra.

Un vaso pyrex de 600 ml.

Una pipeta aforada de 20 ml.

Seis vasos pyrex de 30 ó 50 ml.

Estufa y balanza analítica con sus pesas.

Pésense 20 grs. del material seco a  $110^\circ\text{C}$ , pónganse en el vaso de 600 ml con 5 ml de amoniaco y agítense por espacio de 15 min. con 500 ml de agua destilada. Pásese esta suspensión a una probeta de 1 lt y déjese reposar por 24 horas.

METODO DE DETERMINACION POR PIPETEO: La suspensión es agitada cuidadosamente y dejada en reposo, anotando el tiempo. Exactamente 1 min. y 56 segs. después, se toman 20 ml. por medio de una pipeta insertada, de suerte que la punta esté exactamente 10 cm abajo de la superficie de la suspensión. El contenido de la pipeta es pasado a uno de los vasos de 50 ml. previamente tarado y se evapora suavemente teniendo cuidado de que no haya pérdida. El residuo es pesado y el resultado multiplicado por 50 para saber la cantidad de material de 31 micras o menor, en la muestra. Esta cantidad es restada de la cantidad original, dándonos la cantidad de material mayor de 31.25 micras.

La suspensión es agitada nuevamente y exactamente a los 7 min. y 44 segundos, se repite la operación. El peso del material extraído corresponde a la porción menor de 15.63 micras. Del peso de la muestra inicial se resta el material menor de 31.25 micras y el del material menor de 15.63 y el resultado nos representará el material entre 31.25 y 15.63 micras.

Repítanse estas operaciones hasta obtener todos los datos necesarios, tomando el tiempo de asentamiento de la tabla adjunta, pero excluyendo la agitación de la suspensión entre pipeteada y pipeteada.

TIEMPO DE SEDIMENTACION PARA ANALISIS POR PIPETA.

DIAMETRO		VELOCIDAD	ALTURA	HORAS	MINUTOS	SEGUNDOS
mm.	Micras	cm/seg.	H en cm.			
1/16	62.50	0.347	20	0	0	58
1/32	31.25	0.0869	10	0	1	56
1/64	15.63	0.0217	10	0	7	44

DIAMETRO		VELOCIDAD	ALTURA	HORAS	MINUTOS	SEGUNDOS
mm.	Micras	cm/seg.	H en cm.			
1/128	7.82	0.00543	10	0	31	
1/256	3.91	0.00136	10	2	3	
1/512	1.95	0.00034	10	8	10	
1/1024	0.98	0.000085	5	16	21	
1/2048	0.49	0.000021	5	65	25	

DEFLOCULACION.- La arcilla es un coloide, la carga eléctrica de las partículas es la causa de la estabilidad de la suspensión.

Las arcillas son eléctricamente neutras y su carga negativa procede de los hidroxilos absorbidos por el agua.

Cuando se adiciona arcilla a una solución que contenga iones hidroxilo disminuye el pH de la solución, la disminución del mismo aumenta con el tiempo, este fenómeno resume que la arcilla absorbe iones hidroxilo. Las arcillas en la electrolisis se desplazan al anodo, de esta manera se logra que las partículas coloidales se separen en forma de polvos finísimos, este fenómeno es usado en algunos lugares de Europa para la purificación de las arcillas, en lugar del tamizado que actualmente se conoce, es uno de los más caros, pero es el más práctico para purificar, y se llama electroforesis.

Para la determinación de la cantidad de sosa en la preparación de la barbotina como para el control diario de la consistencia de ésta, se necesita un aparato para medir la viscosidad.

Procedimiento empleado: Se hace una pavilla de la muestra de arcilla con agua, procurando que tenga mayor plasticidad, se le agrega silicato de sodio poco a poco y se da el resultado en por ciento de silicato de sodio que se necesitó para que la arcilla tuviera la consistencia de una barbotina.

PROPIEDADES A LA COCCION.- POROSIDAD.- Se llama porosidad de una arcilla a la suma de sus poros y a la capacidad de absorción de una cantidad de agua en por ciento de volumen o en peso que admiten todos sus huecos capaces de absorberla. Los huecos pueden ser poros abiertos o poros cerrados. Los poros cerrados son inaccesibles a los líquidos de impregnación, los abiertos son abarcados completamente al determinar la capacidad de absorción de agua, según la clase de arcilla y el método elegido puesto que estos poros se comunican con la superficie, por lo que nos damos cuenta de que hay porosidad real y porosidad aparente. La porosidad aparente es la que comprende los poros abiertos únicamente y la porosidad real comprende los poros abiertos y cerrados, pero generalmente los poros son abiertos y los cerrados son tan pequeños que casi no se toman en cuenta en algunas determinaciones prácticas. La porosidad aparente que es la que importa en la industria cerámica, se determina para la capacidad en por ciento en peso y de absorción para el agua.

Se considera como poros a los huecos que se han originado debido a la naturaleza de la arcilla y a la forma de elaboración de la misma.

También existen poros formados por influencia exterior cuando se forman cavernas hechas por sustancias de tamaño grande como el fierro, pirita, marcasita, etc., o también pedazos de madera que se queman durante la cocción; todos estos factores deben tomarse en cuenta para no formarse un criterio erróneo de la calidad de esa arcilla.

Después de haber ensayado varios métodos para determinación de la porosidad, el de mejores resultados y más fácil aplicación es:

La arcilla cocida en forma de barras y libre de humedad se pesa, y se sumerge dentro de un recipiente con agua teniendo la precaución de que la distancia de la barra a la superficie del agua sea de 5 a 10 cm. con objeto de que el agua no ejerza presión sobre el aire que se encuentra en los poros de la muestra.

Se somete a un calentamiento de 100 a 120 °C aproximadamente 2 horas, inmediatamente después se sumerge la muestra en otro recipiente que contiene agua fría por un tiempo razonable para su enfriamiento completo en seguida, se seca, se enjuga en un baño húmedo y se pesa rápidamente. La diferencia de peso expresada en porcentaje es el resultado.

COLOR.- Las arcillas se presentan en todos los colores aunque estos casi siempre tienen tonalidades sucias, esta coloración se halla determinada principalmente por la presencia de compuestos solubles de hierro. La adición de ácido tánico da lugar a las más diversas coloraciones características, la intensidad de la coloración depende de la cantidad de hierro disuelta.

Las arcillas pardas y negras adquieren esa coloración por el humus y el lignito que contienen, algunas de estas coloraciones también las dan las resinas, ceras, grasas y proteínas. Se disuelven en disolventes orgánicos. La principal coloración de la arcilla es la que toma después de la cocción.

Todas las arcillas y caolines calcinadas en combustión oxidante, toman un color que oscila del amarillo al pardo.

En las arcillas que tienen poco hierro, el color amarillo es débil, y si la cocción se hace a más de 1000°C, el color amarillo desaparece en gran parte, debido a que aparece el color azul del silica-

to ferroso.

El contenido de óxido ferroso disminuye hasta los 1000°C, en cambio el óxido férrico aumenta. En la combustión oxidante se reduce el contenido de óxido férrico, ya que éste empieza a perder oxígeno a los 1000 °C, este paso de férrico a ferroso es la causa de que se aclare el color de las piezas cerámicas al aumentar la temperatura de cocción.

El aumento de alúmina disminuye el color. Para el color de productos cerámicos es muy importante la presencia o ausencia del oxígeno del aire, durante el enfriamiento, puesto que de este depende la oxidación del fierro de la capa exterior de la pieza cocida.

El oscurecimiento producido por la acción de temperaturas elevadas, o por reducción de las arcillas ricas en fierro, puede aclararse nuevamente mediante cocción oxidante.

La coloración roja es debida a la presencia de cal en las arcillas que tienen 2 ó 3 veces más alúmina que óxido ferroso.

Cuando hay coloración verde amarillenta es provocada por las sales solubles de vanadio. El fierro y manganeso producen en la superficie externa matices de color negro.

**RESISTENCIA A LA COCCION.**- Casi todas las arcillas cocidas presentan una elevada resistencia a la compresión y una reducida resistencia a la tracción. Cuando se dobla una barra se efectúa en las capas interiores el trabajo de compresión y en las superiores la tracción.

La resistencia a la flexión, tiene una importancia mayor para los productos cerámicos.

La resistencia se eleva elevando la temperatura de cocción. La resistencia más elevada no comprende en todos los casos a las pastas con mayor compacidad.

Las resistencias elevadas dependen fundamentalmente de la elasticidad

dad de las piezas cocidas, Como en el caso de la resistencia al secar, esta prueba sigue el mismo camino con la diferencia que las barras hechas para ésta son más delgadas, a fin de no necesitar mucha fuerza para romperlas y utilizar algún fundente para hacer una pieza sólida.

Para quemar una arcilla se controla el cocimiento dentro del horno por medio de conos pirométricos. Estos conos hechos de diferentes materiales y composiciones llamadas de temperatura alta, de temperatura baja y de temperatura media según el mayor o menor fundente que tenga el cono. Los fundentes que se utilizan en los conos son:

Fundentes positivos:



Fundentes negativos:



El cono tiene como característica muy importante, su forma piramidal con un determinado ángulo para que la temperatura a la cual ceden, siempre caigan para un solo lado. Estos conos están numerados para diferenciarlos, llevando una diferencia de temperatura entre cada uno de ellos cuando mayor sea el número que tenga, mayor es la temperatura que resiste.

Los conos no miden la temperatura, únicamente sirven para conocer la temperatura a que se llevó a cabo la cocción.

CONTRACCION AL QUEMAR.- La contracción al quemar, y la contracción total se miden de la misma manera, expresandolas como un porcentaje de la longitud primitiva de la pieza, es decir, secado al aire o con la humedad de moldeo respectivamente y en caso necesario también se pasa de la dimensión total a la dimensión cúbica. Para medir esta contracción se procede a hacer el mismo trabajo que en la contracción al secar.

Para la contracción total hay que calcular las medidas finales de la pieza cocida debido a que en raras ocasiones es igual a la suma de la contracción al secar y la contracción al quemar.

#### PRUEBAS PARA CARACTERIZAR A UNA ARCILLA.

##### PRUEBA GENERAL.-

Consiste en la desintegración natural en agua y observación del comportamiento final de la arcilla al cabo de 24 horas. Los resultados se interpretan de la manera siguiente:

##### CLAVE A. CARACTERISTICA DESCRIPTIVA.

Arcilla coloidal, con grumos coloidales, grado de hinchamiento mayor de 15 veces el volumen original. Clasificación tentativa: bentonita de primera calidad. Determinaciones por efectuar: hinchamiento, viscosidad, poder decolorante.

##### CLAVE B. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Arcilla coloidal, en grumos coloidales bastante notables, buen grado de hinchamiento, 10 veces el volumen original. Clasificación tentativa: bentonita de segunda, o sub-bentonita. Determinaciones por efectuar: hinchamiento, poder decolorante, alúmina soluble en ácido sulfúrico, absorción de aceite, elementos solubles en tetracloruro de carbono, color de calcinación, plasticidad y pérdida de calcinación.

##### CLAVE G. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración en escamas o laminillas de textura coloidal, de folio o laminillas sin ninguna orientación, de aspecto coloidal, jabonoso o terroso, forman pequeños montículos o se asientan, pueden hincharse. Clasificación tentativa: Arcilla impura. Determinaciones por efectuar: hinchamiento, poder decolorante, alúmina soluble en ácido sulfúrico, color de calcinación, plasticidad, pérdida por calcinación.

##### CLAVE H. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración en escamas o laminillas grandes, de textura concoi-

dal, laminar o de folio, de aspecto concoidal, jabonoso o terroso.

Clasificación tentativa: arcilla impura. Determinaciones por efectuar: hinchamiento, poder decolorante, alúmina soluble en ácido sulfúrico, color de calcinación, plasticidad, pérdida por calcinación.

CLAVE I. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Gránulos finos de aspecto terroso, forman montículos o se asientan.

Clasificación tentativa: arcilla impura. Determinaciones por efectuar: hinchamiento, poder decolorante, alúmina soluble en ácido sulfúrico, color de calcinación, plasticidad, pérdida por calcinación.

CLAVE J. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Gránulos gruesos de aspecto terroso, forman montículos o sedimentos (terrones de tierra vegetal). Clasificación tentativa: tierra vegetal y arcilla impura. Determinaciones por efectuar: plasticidad, color de calcinación, pérdida por calcinación.

CLAVE K. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración parcial o nula, gran abundancia de gránulos o impurezas notables: arenas, feldespato, cuarzo, remanente de la roca original cementados por arcilla, compactas o silicificadas. Clasificación tentativa: arcilla impura. Determinaciones por efectuar: se desecha o se determina el contenido de cuarzo y porcentos de feldespato, efectuando las determinaciones de sílice, alúmina y álcalis totales.

CLAVE L. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración nula o incipiente, terrones de restos vegetales.

Clasificación tentativa: tierra vegetal. Determinaciones por efectuar: se desecha.

CLAVE M. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración nula o incipiente, no coloidal, aspecto de toba se-

miconsolidada silicificada o caolinizada, alterada, pesada, Clasificación tentativa: productos de transición entre arcillas y tobas. Determinaciones por efectuar: color de calcinación, plasticidad, pérdida por calcinación.

CLAVE N. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración nula o incipiente, no coloidal con aspecto general de un caolín pesado. Clasificación tentativa: caolín impuro o arcilla caolinizada. Determinaciones por efectuar: color de calcinación, plasticidad, pérdida por calcinación.

CLAVE O. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración parcial en trozos pequeños de tamaño diverso, de fractura concoidal con aristas agudas de aspecto jabonoso, terroso y pesado. Clasificación tentativa: caolín plástico, arcilla caolinizada plástica. Determinaciones por efectuar: plasticidad, color de calcinación, CPE, distribución de partículas.

CLAVE P. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración nula o incipiente, notablemente, flota en el agua hundiéndose lentamente conforme se hidrata aparecen fracturas y formaciones de pocos gránulos. Clasificación tentativa: tierra de fuller impura, arcilla absorbente, tierra diatomacea. Determinaciones por efectuar: adsorción de aceite, adsorción de querosina, poder decolorante, observación microscópica.

CLAVE PP. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS:

Igual comportamiento, pesado o semipesada. Clasificación tentativa: toba sedimentaria, o tierra diatomacea. Determinaciones por efectuar: observación al microscopio.

CLAVE Q. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración nula o incipiente, notablemente ligeras, flotan hundándose lentamente conforme se hidratan. Clasificación tentativa: tierra de fuller, arcilla adsorbente, tierra diatomacea. Determinaciones por efectuar: absorción en aceite, adsorción de querosina, poder decolorante, observación microscópica.

CLAVE R. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Desintegración nula o incipiente, de color rojizo, amarillento u ocre, textura pizoolítica, con esferulitas, mediana dureza. Clasificación tentativa: bauxita, laterita. Determinaciones por efectuar: alúmina total, sílice total, alúmina soluble en sosa, óxido férrico total.

CLAVE S. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Arcillas muy ligeras en peso, fácilmente desintegrables, suaves y producen sensación de talco al tacto, no abrasivas, altamente absorbentes, de color blanco o crema, pueden o no desintegrarse. Clasificación tentativa: tierras diatomaceas. Determinaciones por efectuar: observación microscópica.

CLAVE T. CARACTERISTICAS DESCRIPTIVAS.

Material suave, color gris claro, como terrones, grumos, arenas o arenillas de aspecto vítreo, fácilmente deleznales, abrasivos. Clasificación tentativa: pumicita, ceniza y vidrio volcánico. Determinaciones por efectuar: observación microscópica.

GRADO DE HINCHAMIENTO EN AGUA. Volumen final que adquieren dos gramos de muestra al término de 24 y 48 horas. Un volumen final de 18 cc amerita la prueba siguiente:

VISCOSIDAD DE UNA SUSPENSION DE ARCILLA EN AGUA. AL 6 % EN PESO.

Una viscosidad de 10 centipoises sugiere posibilidades que deben in

vestigarse.

ALUMINA SOLUBLE EN ACIDO SULFURICO AL 35 % EN PESO AL CABO DE UNA HORA.

Una proporción cercana al 30 % indica presencia de Halloysita.

Un valor de alúmina soluble al 12 % indica probable sub-bentonita, con posibilidades de ser activada.

PODER ADSORBENTE, ABSORCION DE ACEITE DE LINAZA.

Técnica de Gardner Coleman. Los resultados se interpretan de acuerdo con las especificaciones propias para pinturas.

PODER DECOLORANTE, ADSORCION DE AZUL DE METILENO.

Una adsorción superior a 7g por 100 g de arcilla, amerita investigación.

Grado de acidez o potencial de hidrógeno. pH. Técnica Hüber Corp.

Observación de color natural o determinación fotométrica de color.

La muestra se muele a menos de 100 mallas. Técnica Hüber Corp.

Color final de calcinación se efectúa a 1300°C.

Plasticidad o por ciento de agua de plasticidad.

Prueba modificada por Atterberg.

Contracción total se efectúa a 1300 °C.

DETERMINACION DE LA TEMPERATURA EQUIVALENTE AL CONO PIROMETRICO

T . E . C . P .

DISTRIBUCION NATURAL DE PARTICULAS. Análisis granulométrico previa disgregación en agua mediante el uso de desfloculantes.

ALUMINA SOLUBLE EN ALCALIS, SOSA AL 10 % AL CABO DE UNA HORA.

Un valor superior al 30 % de óxido de aluminio sugiere mayor investigación probable presencia de lateritas o bauxitas.

DETERMINACION DE SILICE, ALUMINA. Y FIERRO TOTAL .

proporciones muy bajas de fierro y elevadas en sílice, o bajas en

sílice y fierro y elevadas en alúmina, caracterizan a materiales útiles a las industrias de vidrio y cerámica.

#### DETERMINACION DE FIERRO SOLUBLE EN ACIDOS.

Bajas proporciones de fierro en arcillas adsorbentes caracterizan a materiales útiles a la industria de insecticidas a base de cloro.

#### DETERMINACION DE CARBONATO DE CALCIO, CARBONATO DE MAGNESIO Y MAGNESIA TOTAL.

Bajos contenidos de magnesio y elevados en cal determinan la posibilidad de emplear esa arcilla en la industria de cales y cementos. Elevados porcentajes de magnesio determinan la probable presencia de una roca dolomítica útil a la industria de refractarios.

#### PRUEBAS QUIMICAS.

Identificación de los compuestos más importantes de una arcilla.

ALUMINIO.- A 0.2 g de la muestra contenida en un crisol de platino de 25 ml. se agregan 2 ml. de  $H_2SO_4$  diluido 1:1 y 20 ml. de HF. Se evapora hasta la aparición de humos densos.

Se lava con agua y se filtra por filtro Whatman No. 1. Al filtrado se le agregan unas gotas de anaranjado de metilo y amoníaco diluido 1:1 hasta reacción alcalina. Un precipitado blanco gelatinoso indica la presencia de aluminio.

MATERIAS ALCALINAS.- El filtrado de la identificación de aluminio se evapora a sequedad, se agregan unas gotas de agua y se identifican en la flama usando vidrio de cobalto para identificar el potasio.

SILICIO.- Se pesa una muestra de 0.20 g y se pasa a un vaso de 100 ml. Para tratarla con 10 ml de  $H_2SO_4$  1:1. El contenido se calienta hasta la aparición de humos blancos agregándole después de enfriado 25 ml de agua. Se filtra en papel filtro Whatman No.42 y se lava dos veces con agua caliente.

El papel filtro y su contenido se pasan a un crisol de platino, se

seca y se calcina hasta que el carbón del papel filtro se haya oxidado y el residuo esté blanco.

Se deja enfriar y por medio de un pincel pasando la ceniza a una cápsula pequeña de plomo, agregándole un poco de  $\text{CaF}_2$  sólido y se mezcla por agitación, a continuación se agregan varias gotas de ácido sulfúrico para remojar el sólido. La cápsula se cubre con una tapa de plomo especial que tiene un agujero de  $1/4$  de diámetro en su centro. Un pedazo de papel filtro negro se humedece con agua y se pone en la superficie exterior de la tapa de plomo. Un vaso pequeño que contiene agua fría se pone sobre el papel filtro y todo el conjunto se pone sobre una plancha de vapor, de tiempo en tiempo se remueve el vaso y una o dos gotas de agua se agregan al papel filtro para mantenerlo húmedo durante la prueba.

Después de 5 minutos, el papel filtro se remueve y se examina; un punto blanco que coincide con el agujero de la tapa indica silicatos.

#### DETERMINACION DE $\text{SiO}_2$ .-

##### MATERIAL:

Crisol de platino de 30 ml.

Alambre de platino.

##### REACTIVOS:

Carbonato de sodio (anhidro).

Acido perclórico al 72 %

Acido clorhídrico 1:4.

Acido sulfúrico al 10 %

Acido fluorhídrico al 48 %.

Se funde medio gramo de muestra con 0.6 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en el crisol de platino. Se enfría el crisol y su contenido y se pasa a un vaso limpio de 400 ml. manteniendo el crisol vertical. Se llena el crisol hasta  $3/4$

partes de agua destilada, y el vaso con su contenido se pasa sin taparlo debajo de una plancha calentada por gas o su equivalente en calor de manera que el contenido del crisol sea calentado por arriba. Se evapora el agua hasta que la muestra esté seca. Se remueve el vaso y el crisol de la fuente de calor, se recubre con un vidrio de reloj (para evitar proyecciones debido a la contracción de la muestra al enfriarse) y se enfría hasta temperatura ambiente. Se llena el crisol con HCl 1:4 hasta  $\frac{3}{4}$  (usando piseta) y se pasa otra vez debajo de la plancha caliente volviendo a evaporar a sequedad antes de agregar el mismo volumen de HCl conc., se repite el tratamiento con HCl conc. y finalmente se evapora a sequedad cuidando de no sobrecalentar, durante una hora a 110 - 115 °C. Se enfría y se llena el crisol casi hasta el borde con ácido perclórico al 72 %, se tapa el vaso y se pone sobre una plancha de vapor por un minuto, esto afloja la masa dentro del crisol. Ahora se ladea el crisol y se lleva a una ligera ebullición sobre una plancha caliente manteniendo el vidrio de reloj encima del crisol mediante soportes; se continúa esta ebullición por 10 min. se remueve de la plancha caliente y se enfría, a continuación se remueve el crisol de la solución y se lava bien con agua agregando 150 ml. de  $H_2SO_4$  1:1 calentando la solución a 30 °C., filtrando inmediatamente la sílice por papel filtro Whatman No.42. Se lava alternativamente doce veces con agua caliente y  $H_2SO_4$  al 10 % y finalmente tres veces con agua. Se calcina el residuo en un crisol de platino hasta peso constante. Se agregan unas cuantas gotas de agua a la sílice calcinada y un ml. de  $H_2SO_4$  1:1 más 15 ml. de HF y se evapora hasta aparición de humos usando un radiador para crisol sobre un mechero de Fisher después de enfriar se agregan 15 ml. de HF y se vuelve a evaporar hasta la aparición de humos de  $H_2SO_4$ , se calienta con cuidado sobre una flama direc

ta hasta que todo el  $H_2SO_4$  se halla eliminado y entonces se calcina a 1000 °C durante 15 minutos. La pérdida de peso da la sílice.

El material no volátil que quedó como residuo en el crisol se funde con carbonato de sodio disolviéndose con HCl diluido y se agrega al filtrado de aluminio.

**CALCULOS:**

$$\% SiO_2 = (A - B) \times 200$$

**DETERMINACION DE OXIDO DE ALUMINIO.**

**Material:**

Crisol de platino de 25 ml.

**Reactivos:**

Agua de bromo.

Nitrato de amonio al 25 %.

**Procedimiento:**

El filtrado de la determinación de la sílice, se concentra a 300 ml. agregando 10 ml. de bromo y calentando a ebullición.

Por medio de un gotero se agrega amoníaco hasta que la solución quede sin coloración, usando como indicador rojo de metilo se sigue agregando amoníaco hasta cambio de color, calentándose por un tiempo hasta que el olor del amoníaco desaparezca.

Se filtra y se lava el precipitado con agua, agregándole después ácido clorhídrico diluido hasta disolverlo totalmente repitiéndose una vez más éste proceso, finalmente se deja decantar sobre una plancha de vapor, se filtra y se lava con una solución al 2 % de nitrato de amonio. El precipitado se calcina en un crisol de platino hasta peso constante.

**Calculos:**

$$\% Al_2O_3 (Fe_2O_3) = \text{peso del } R_2O_3 \times 200.$$

Este porcentaje incluye todos los elementos precipitados con amoníaco.

Si se determina el fierro o cualquier otro de estos elementos por otros métodos, éstos se deben restar para dar el verdadero valor del  $Al_2O_3$ .

DETERMINACION DEL CaO.

Reactivos:

Solución saturada de oxalato de amonio.

Acido sulfúrico 2 N.

Solución 0.1 N de  $KMnO_4$ .

Procedimiento:

Al filtrado alcalino de aluminio y fierro se le calienta a ebullición agregándole 10 ml de solución de oxalato de amonio. Poniéndose en una plancha de vapor por una hora, filtrándose y lavándose con agua caliente hasta la eliminación del oxalato. En el filtrado se hace la determinación del magnesio. El residuo y el papel filtro se digieren en ácido sulfúrico 2 N, a una temperatura que no exceda los 70 °C y se titulan los oxalatos con solución de permanganato 1 N.

Calculos:

$$\% \text{ CaO} = \text{ml de } KMnO_4 \text{ normales} \times 5.6$$

DETERMINACION DEL OXIDO DE MAGNESIO.

Reactivos:

Solución de fosfato diamónico al 10 %

Amoniaco.

Procedimiento:

El filtrado de CaO se evapora a 300 ml dejándose enfriar se acidula con HCl diluido agregando después 25 ml de solución de fosfato diamónico y 100 ml de amoniaco concentrado dejándose reposar por algún tiempo. Se filtra y se lava con amoniaco y se calcina en un crisol de porcelana, se pesa como  $Mg_2P_2O_7$ .

Calculos:

$$\% \text{ de MgO} = 36.1 \times \text{peso de Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Peso de la muestra.}$$

DETERMINACION DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Material:

Cápsula de platino de 100 ml.

Colorímetro fotoeléctrico.

Reactivos:

Acido sulfúrico diluido.

Acido fluorhídrico 48 %

Acido tartárico.

Mercaptoacetato de amonio.

Procedimiento:

Una muestra de un gramo en una cápsula de platino se le agregan 40 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 3/4 partes de ácido fluorhídrico, evaporándose hasta aparición de humos densos de  $\text{SO}_3$ . Se deja enfriar agregándole después agua hasta 250 ml. En un matraz volumétrico de 500 ml se agregan 2 g de ácido tartárico se alcaliniza con amoníaco y se agregan 5 ml. de solución de mercaptoacetato de amonio. El color rojo indica la presencia de fierro. Se diluye a 500 ml y se pasa al colorímetro fotoeléctrico utilizando un filtro de color azul. La muestra se compara con una muestra estandar.

Calculos:

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{lectura de la muestra} \times \text{g de estandar} \times 100}{\text{lectura del estandar} \quad 1.0}$$

DETERMINACION DE ALCALIS.

Material:

Cápsula de platino de 75 ml.

Cápsula de porcelana de 500 ml.

Reactivos:

HF al 48 %

CaO

**Procedimiento:**

0.5 g de muestra que se haya tamizado mediante un tamiz de 150 mallas y previamente seca, se pasan a una cápsula de platino de 75 ml. y se humedecen con agua. Se agrega un exceso de HF (10 ml. son suficientes) y se evapora a sequedad mediante baño maría. El residuo se trata con agua y se pasa a un vaso de 100 ml. al cual se le han agregado previamente 2.5 g. de CaO purificado. La cápsula se lava con agua pasándose el producto a un vaso, se agita, y después de llevar a ebullición por 5 minutos se filtra mediante papel filtro de porosidad fina recibiendo el filtrado en una cápsula de porcelana de 300 ml.. Los hidróxidos y fluoruros precipitados se lavan varias veces con agua hirviendo y el residuo se tira.

El filtrado se trata con cuatro gotas de oxalato de amonio y sin taparse el vaso se digiere por una hora a una temperatura un poco menor que la temperatura de ebullición, reduciéndose el volumen después a 50 ml.

Se filtra mediante un papel filtro fino recibiendo el filtrado en una cápsula de platino, lavando el residuo poco, pero bien con una solución al 1% de oxalato de amonio. Después de tratar el filtrado con un exceso de HCl (para convertir los carbonatos a cloruros) éste se evapora a sequedad a baño maría.

La sal de amonio se volatiliza completamente a temperatura baja fundiendo apenas la sal. El residuo se disuelve con un mínimo de agua y se filtra con un papel filtro pequeño, recibiendo el filtrado en una cápsula de plástico tarada. El residuo se lava con un poco de agua fría y se tira, se agregan unas gotas de HCl al filtrado para convertir los carbonatos a cloruros y se repite la evaporación.

La sal se deja apenas fundir sobre una flama chica y se seca en un desecador, se pesan rápidamente y se reportan como álcalis totales en forma de cloruros. El residuo se reserva para la determinación de sodio y potasio.

La materia no volátil renovada por filtración después de la primera volatilización de las sales de amonio, es de poca consecuencia.

El el caso específico de los caolines, es necesario conocer algunos componentes más de los que se describieron anteriormente, que pueden ser perjudiciales, en sus diferentes aplicaciones industriales, para que una vez conocidos, se busque la manera de sustraerlos o de neutralizar sus efectos, por medio de revolturas con otras arcillas o de lavados. Estos componentes son los que se describen a continuación:

#### DETERMINACION DE DIOXIDO DE TITANIO: $TiO_2$ .

Si el material problema es probablemente caolín, se pulveriza finamente y se pasa por malla del No. 200, previamente secado de 100 a 110 °C, en la estufa durante dos horas; se pesa una porción de 0.5 a 1.00 g. teniendo cuidado de no exponerlo mucho al aire durante la operación de pesada, ya que el caolín es muy higroscópico.

El caolín se mezcla con seis veces su peso con una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de potasio puros y anhidros.

La mezcla de caolín y fundente, se coloca en un crisol de platino, se tapa y se calienta primero a temperatura baja, para evitar que el desprendimiento gaseoso sea brusco y provoque pérdidas; después de esto se aplica la flama del mechero a su máxima intensidad, durante unos quince minutos, hasta fusión tranquila. Terminada la reacción, se deja enfriar el crisol. En éstas condiciones, la masa solidificada se separa y se pone en un vaso o cápsula, se cubre con un vidrio de reloj, se agrega agua y ácido clorhídrico, hasta que cese la efervescencia. Se lleva a evaporar a completa sequedad y el residuo sólido

se mantiene por dos horas a 105 °C. Una vez frío, se agrega de nuevo ácido clorhídrico y agua, se calienta alrededor de 10 minutos, se filtra lavando muy bien con agua caliente, hasta que una gota del líquido filtrado no de reacción de cloruros. Se recomienda hacer dos o tres evaporaciones. El ácido silícico permanece en el papel filtro.

El filtrado de la separación del ácido silícico, se le añade ácido nítrico en pequeña cantidad, con el fin de oxidar las sales ferrosas a férricas, se hierve y se agrega de tres a cuatro gramos de cloruro de amonio y una vez que está disuelto, se le deja caer con agitación continua amoníaco concentrado, hasta ligero olor a amoníaco o vire con el indicador, se hierve dos minutos más y el precipitado obtenido se filtra, se disuelve en ácido clorhídrico, se vuelve a precipitar y filtrar, lavando con agua caliente y con una solución de nitrato de amonio al 2 %. El precipitado se disuelve con ácido sulfúrico diluido calentando hasta que está completamente disuelta.

Se toman 50 cc de ésta solución y se colocan en un vaso de 100 cc se agregan unas gotas de ácido sulfúrico y agua oxigenada, se mezcla y se añade agua oxigenada, hasta que no haya más aumento de color, en estas condiciones se lleva a comparar con el colorímetro fotoeléctrico de Duboscq o mediante comparación con soluciones tipo. El cálculo de por ciento de titanio en forma de dióxido de titanio, se calcula utilizando la fórmula de Beer, que es como sigue:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{e_2}{e_1} ; C_1 = \frac{e_2 \times C_2}{e_1}$$

$C_1$  = concentración de la solución problema.

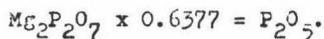
$C_2$  = concentración de la solución tipo.

$e_1$  = lectura de la solución problema.

$e_2$  = lectura de la solución tipo.

DETERMINACION DEL FOSFATO:  $P_2O_5$ .

El contenido de una de las copas del colorimetro, correspondiente a la copa que tiene la solución problema se vierte a un vaso y se lava la copa con agua destilada, el vaso conteniendo la solución problema se coloca sobre una parrilla hasta que se decolora por ebullición, una vez decolorada, se agrega amoníaco hasta formar un ligero precipitado, se trata con ácido nítrico en pequeña cantidad con el fin de disolver el precipitado, se le agrega molibdato de amonio, con el cual se forma un precipitado de fosfo-molibdato de amonio, se lleva de nuevo a la parrilla hasta tener precipitación completa, se deja en reposo por dos horas, terminado este tiempo, se filtra y se lava hasta que una gota de líquido filtrado no dé color con el ferrocianuro, debido al fierro que pasa en el filtrado; se procede a disolver el precipitado contenido en el filtro con una solución de amoníaco 1:2, una vez disuelto se trata con mezcla magnésiana y amoníaco, se deja reposar durante 24 horas, después de éste tiempo se filtra, lava, calcina y se pesa como  $Mg_2P_2O_7$ ; que multiplicado por el factor nos da la cantidad de  $P_2O_5$ :



En el siguiente cuadro se esquematiza un método para realizar análisis de arcillas, distinto al que se describió en detalle anteriormente.

Material fundido con 10 g de  $(\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)$ . Disuelta la fusión en HCl y evaporada a sequedad. Redisuelta con HCl y lavada hasta eliminación total de cloruros.

PRECIPITADO: 93 - 99 % de  $\text{SiO}_2$ . Se calcina, enfría y pesa. El residuo se trata con HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

FILTRADO: "a" Aforarlo a 200 ml. y tomar las siguientes alícuotas:

5 ml determinar la  $\text{SiO}_2$ , aún en la solución.

100 ml precipitar  $\text{R}_2\text{O}_3$  con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

50 ml precipitar con  $\text{BaCl}_2$ . Pesar  $\text{BaSO}_4$  e informar como  $\text{SO}_3$ .

PRECIPITADO: Calcinarlo y pesarlo. Comprobar el peso en una calcinación adicional.

FILTRADO: Evaporar a 200 ml. Añadir  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y alcalinizar con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

PRECIPITADO: Titúlese permanganométricamente el  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  siguiendo la técnica usual.

FILTRADO: Añadir ácido ascórbico, solución complejante y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Titular con EDTA usando Eriocromo negro T como indicador.

Solución "b": A 1,000 g de muestra añadir  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y HF. Evaporar a sequedad hasta eliminación total de  $\text{SO}_3$ . Se agrega  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y agua, se pone a hervir hasta que se han disuelto todas las sales solubles, enfriar y aforar a 200 ml y tomar las siguientes alícuotas:

5 ml para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  colorimétrico

10 ml para  $\text{Na}_2\text{O}$  flammométrico.

10 ml para  $\text{K}_2\text{O}$  flammométrico.

10 ml para  $\text{TiO}_2$  colorimétrico.

50 ml para  $\text{P}_2\text{O}_5$  colorimétrico

10 ml para  $\text{MnO}$  colorimétrico.

CALCULO DEL ANALISIS NORMATIVO DE LOS CAOLINES.

En todo análisis químico de caolines, es importante verificar el cálculo del análisis normativo de ellos. Este cálculo del análisis racional nos indica de una manera fácil las cantidades que existen en el caolín de minerales impurificantes, tales como feldespato, cuarzo, limonita, apatita, mica, además de la cantidad real de caolinita y agua. Para el cálculo del análisis normativo, se debe de conocer primero los pesos moleculares y las fórmulas químicas de los minerales normativos de los caolines y que son los siguientes:

TABLA 2.

Nombre del mineral	Fórmula química	Peso molécul. ar.
Caolinita (Kl)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	258
Ortoclasa (Or)	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	556
Albita (Ab)	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	524
Anortita (An)	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	278
Muscovita (Mu)	$K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	781
Limonita (Lm)	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	178
Apatita (Ap)	$3CaO \cdot P_2O_5 \cdot CaF_2/3$	336
Rutilo (Ru)	$TiO_2$	80
Serpentina (Sp)	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	276
Cuarzo (Q)	$SiO_2$	60
Agua (Aq)	$H_2O$	18.

Partiendo del análisis químico se calcula el No. de moles, dividiendo el porcentaje de cada uno de los componentes entre su peso molecular.

Obtenidos los valores correspondientes al número de moles, se pro-

cede a calcular el porcentaje de cada mineral que constituye el caolín con el fin de obtener la normativa mineral que será llamado análisis normativo, se procede a calcular el porcentaje como sigue:

1.- Se calcula la ortoclasa como sigue: se multiplica el No. de moles encontrado para el  $K_2O$  por el peso molecular de la ortoclasa que es de 556.

2.- Se calcula la albita partiendo del No. de moles para  $Na_2O$  multiplicando este valor por el peso molecular de la albita que es de 524.

3.- La serpentina se calcula partiendo del número de moles correspondiente a  $MgO$ , multiplicado este valor por el peso molecular de la serpentina que es de 276. Se divide el resultado entre tres debido a que la serpentina tiene tres moléculas de  $MgO$  y sólo ha sido calculada en el análisis una molécula de  $MgO$ .

4.- Para calcular la cantidad correspondiente de limonita se parte del No. de moles para el  $Fe_2O_3$ ; el cual se multiplica por el peso molecular de la limonita que es de 178.

5.- Se calcula la cantidad de Rutilo partiendo del No. de moles del  $TiO_2$ , que se multiplica por su peso molecular que es 80.

6.- Para calcular la cantidad de apatita, se parte del No. de moles para el  $P_2O_5$ , el cual se multiplica por el peso molecular de la apatita que es de 336.

7.- Para el cálculo de la cantidad de caolinita, se parte de la diferencia que se obtiene de restar el No. de moles para el  $Al_2O_3$ , las cantidades de  $Al_2O_3$  requeridas para formar las otras moléculas de los minerales normativos que son la albita y la ortoclasa; este valor es restado del No. de moles de  $Al_2O_3$  y la diferencia se multiplica por el peso molecular de la caolinita que es de 258.

8.- Para el cálculo de la cantidad de agua se parte del No. de mo-

les y de este valor se restan las cantidades de agua requeridas por otros minerales que son la limonita, caolinita, y la sepeentina, la diferencia se multiplica por 18.

9.- Para calcular la cantidad de cuarzo, se parte del No. de moles de  $\text{SiO}_2$  y de esta cantidad se restan las cantidades de  $\text{SiO}_2$  requeridas por los minerales, ortoclasa, albita, sepeentina, caolinita, y la diferencia se multiplica por el peso molecular del cuarzo que es de 60.

Reunidos todos los datos anteriores, se tiene la composición mineralógica del caolín en estudio, a este conjunto de minerales así calculados, se les dá el nombre de análisis normativo. El análisis normativo es importante porque nos indica, cuáles son los minerales que impurifican a los caolines en estudio.

C A P I T U L O I V .

A N A L I S I S T E R M I C O D I F E R E N C I A L .

El análisis térmico diferencial, es un producto de las investigaciones cerámicas modernas, ha venido a ayudar a la industria citada a resolver con eficacia algunos de sus más grandes problemas, tales como el mejoramiento en el control de la materia prima, desde que esta se encuentra en su fuente de origen, hasta que se almacena, obteniéndose así el análisis mineralógico, rápido y económico de multitud de muestras que se toman, ya sea con el objeto de encontrar mejores fuentes de abastecimiento o con el propósito de controlar la calidad de la arcilla extraída.

Hasta hace algunos años se utilizaba únicamente el análisis químico para la identificación de las arcillas, pero debido a que el comportamiento físico de éstas, se debe a su composición cristalográfica y a las impurezas que contienen, el referido análisis químico daba poca información en cuanto al comportamiento físico de las arcillas.

Para obtener información más amplia se han venido utilizando diversos métodos, desde los rayos X , hasta los que utilizan el microscopio petrográfico, microscopio electrónico; el primero de ellos se describirá en otro capítulo, el segundo y tercero no los describiremos por no haberlos utilizado.

El análisis térmico diferencial es el método que cumple con los requisitos de rapidez y exactitud, además de ser más económico que los anteriores, sin embargo, no siempre dice la última palabra.

HISTORIA.\* En 1887 Le Chatelier describe una nueva técnica experimental que utilizaba la acción del calor sobre las arcillas y dió

origen a la técnica llamada hoy en día análisis térmico diferencial. Le Chatelier y otros investigadores como, Ashley Wholin Rieke Walach Mellor y Holdecroft estudiaron los cambios térmicos que se llevan a cabo en una sustancia cuando es calentada al graficar su temperatura que ha sido medida con un termopar en función del tiempo. Rupturas en la curva de calentamiento se obtuvieron en esa forma, indicando la deshidratación, descomposición, transiciones de fase y otras reacciones que se llevan a cabo por medio del calor. Este método de la curva de calor no era muy sensitivo para pequeños efectos y era adversamente afectado por el ritmo de calentamiento y el equipo de graficación.

En 1899 Roberts Austen sugirió que se usara un sistema de dos termopares en lugar de uno en la determinación, uno de los termopares fué puesto en la muestra problema y el otro como referencia dentro del horno por lo que se leía una temperatura diferencial, la cual era muy sensible a pequeños cambios de temperatura que el método en el que se usaba un solo termopar.

En 1903 en una comunicación olvidada Burgess discute la representación de una curva de enfriamiento sobre la temperatura y el tiempo tomando como referencia a un cuerpo neutro cuya temperatura esté  $T^+$  y graficaba  $dT/dt$  contra  $dt/dT$  estas representaciones varias fueron interpretadas para tres clases de transformaciones:

- a.- La sustancia permanece a una temperatura constante.
- b.- La sustancia se enfría a un ritmo constante que puede o no ser constante sobre una porción de la transformación.
- c.- La sustancia adquiere un incremento de la temperatura durante la primera parte de la transformación.

Burgess también discute los diversos tipos y arreglos experimentales graficadores que se conocían en su época. También presentó ecu

ciones que permitían el cálculo de los calores de transformación que fueron observados.

La primera aplicación del termopar diferencial para el estudio de un problema químico fué hecho por Houldsworth y Cobb aunque previamente Fener ya había estudiado las transiciones de fase de los silicatos minerales. Este último investigador estudió el comportamiento de arcillas piropiásticas y bauxitas por el calor.

Después del primer escrito publicado, numerosos investigadores han informado de los comportamientos de las arcillas y los minerales. Muy recientemente el análisis térmico diferencial se ha aplicado a problemas básicos de la química, aparte del estudio de los sistemas inorgánicos y orgánicos, el estudio de polímeros ha despertado un interés muy grande.

Se ha logrado una gran perfección en el método y en los aparatos usados, por lo que actualmente es un elemento de trabajo indispensable en toda industria cerámica moderna.

BASE DEL METODO.- El análisis térmico diferencial mide las variaciones endotérmicas o exotérmicas asociadas con los cambios físicos y químicos, de un material cuando éste se calienta a un gradiente uniforme con respecto a un material inerte a los cambios térmicos. Las diferencias se registran en gráficas y son características para una sola sustancia.

Los cambios de calor o de entalpia ya sean endotérmicos o exotérmicos son causados por las transiciones de las fases, tales como fusión, estructura cristalina, inversiones, ebullición, sublimación y vaporización, reacciones de deshidratación, reacciones de disociación o reacciones de oxidación y reducción, destrucción de enrejados cristalinos, y reacciones químicas. En términos generales, transiciones

de fase, deshidratación, reducción y algunas reacciones de descomposición producen efectos endotérmicos, mientras que cristalización, oxidación y algunas reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos.

Los efectos caloríficos que ocurren durante estos cambios físicos y químicos son medidos por el método "diferencial" de ahí el nombre de análisis térmico diferencial. En el análisis térmico la temperatura de la muestra es medida como una función del tiempo y una curva de calentamiento o de enfriamiento es graficada. En ésta técnica la temperatura de la muestra es continuamente comparada con un material de referencia, la diferencia en temperaturas es graficada como una función de la temperatura del horno o el tiempo, si se supone que la temperatura del horno es una función lineal con respecto al tiempo. Experimentalmente esto se logra empleando un horno que contiene dos cámaras idénticas y simétricas. Cada una de ellas contiene un termopar o cualquier otra clase de termómetro. La muestra que se va a investigar es puesta en una de las cámaras y la sustancia térmicamente inerte es puesta en la otra, la muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica similar, tal como la alfa alúmina ( $Al_2O_3$ ), la muestra y la alfa alúmina son calentadas a un ritmo constante por el horno y la diferencia en temperaturas ( $\Delta t$ ) entre ellas, es detectada por los implementos de detección que se tengan, esta diferencia de las temperaturas se grafican ya sea en función de la temperatura del horno o como una función del tiempo. La curva de análisis térmico diferencial da una medida mucho más sensible de los cambios endotérmicos o exotérmicos que si simplemente se graficara la temperatura de la muestra sin un patrón de referencia. La posición, el número y la forma de los picos exotérmicos o endotérmicos nos da una forma de identificar cualitativamente la sustancia en cues-

tión. Además como el área bajo o sobre la curva es proporcional al cambio de calor que se involucró esta técnica es útil en determinaciones semicuantitativas o en algunos casos cuantitativa de compuestos orgánicos o inorgánicos como arcillas, metales, minerales, grasas, aceites, materiales poliméricos, carbones, carbonatos, maderas y otras sustancias.

También puede ser usado para determinar el daño que sufre un polímero por el calor, calor de adsorción. La efectividad de materiales catalíticos, calores de polimerización y otros cuantitativamente, se puede usar para la determinación de un componente reaccionante en una mezcla o el calor de reacción que se involucra en un cambio físico o químico.

En todas las teorías que explican el comportamiento del análisis térmico diferencial se involucra de una forma u otra el área bajo la curva diferencial producida por los cambios energéticos; las ecuaciones que representan a los diversos parámetros fueron desarrolladas a través de las relaciones convencionales de transferencia de calor entre geometría de la muestra y la muestra de referencia.

En la teoría desarrollada por Speil y otros y modificada por Kerr y Kulp el área encerrada por la curva diferencial está dada por:

$$\frac{M (\Delta H)}{g k} = \int_a^c \Delta T dt \quad \text{donde:}$$

M = masa de la muestra reactante.

H = calor de reacción.

g = constante geométrica que depende del aparato.

k = conductividad térmica de la muestra.

$\Delta T$  = temperatura diferencial.

a, c = límites de integración de la curva diferencial.

Esta expresión es quizá la más simple que relaciona el calor de reacción de la muestra al área del pico a través del uso de constantes de proporcionalidad; desprecia los términos diferenciales y los gradientes de temperatura en la muestra y solo considera el área del pico independientemente del calor específico de la muestra, por lo tanto es básicamente una relación de aproximación.

Vold obtuvo la siguiente expresión:  $\frac{H}{cs} \left( \frac{dT}{df} \right) = \left( \frac{dV}{dt} \right) TA (y - Y_s)$ .

Donde:

cs = capacidad calorífica de la celda más su contenido, f es la fracción de la muestra transformada a un tiempo t dado.

y = temperatura diferencial.

Ys = temperatura diferencial en un estado constante y que se obtiene a lo largo de un tiempo suficientemente grande.

Al principio el pico  $y_1 = 0$  cuando  $t = t_1 = 0$  la temperatura diferencial luego se eleva a un valor Ys dependiendo primeramente de la capacidad calorífica de la muestra y el material de referencia, el promedio de elevación del calor y los coeficientes de transferencia de calor. Después de que una transformación es completada la temperatura diferencial nuevamente se aproxima a Ys de acuerdo con la ecuación dada.

Un análisis práctico de análisis térmico diferencial incluye el graficado del logaritmo de  $y - Y_s$  contra el tiempo empezando en la cima del pico, los puntos deberán quedar sobre la curva que viene a ser lineal al final de la transformación y nos da un valor del tiempo en el cual la transformación ha sido completada.

Las limitaciones inherentes de esta teoría de acuerdo con Vold son: suponer que es constante la capacidad calorífica de la muestra y que la

temperatura de la muestra es uniforme a cada instante del tiempo. La capacidad calorífica de la muestra es la de la celda más la de la muestra, más la cantidad de muestra transformada, más la cantidad de muestra no transformada; estas cantidades cambian durante el curso de la reacción por lo tanto en la práctica la capacidad calorífica de la celda se hace muy grande de tal manera que las fluctuaciones sean consideradas como menores aunque la sensibilidad sea reducida. La temperatura no uniforme de la muestra no se considera de importancia aunque afecte la temperatura de transformación. Hay muchísimas teorías que explican con mayor detalle el análisis térmico diferencial.

Las curvas de análisis térmico diferencial no son muy reproducibles de un aparato a otro; puesto que los datos son bastante empíricos, no se puede hacer una correlación, por ejemplo, entre la temperatura del pico y la estabilidad térmica del material problema; no sólo son las temperaturas del pico dependientes de los instrumentos y parámetros de la muestra sino en general la forma de la curva y la magnitud de los picos y áreas de los mismos. Ya que las curvas dependen tanto de los factores del instrumento como de los de la muestra. Se han dado consideraciones especiales para que todas las unidades sean estandarizadas principalmente en lo que respecta a las celdas y los hornos. Las curvas de análisis térmico diferencial dependen en general de dos tipos de variables que son: Factores de instrumento, atmósfera del horno, forma y tamaño del horno, material de la celda, geometría de la celda, tamaño del punto de unión del termopar, alambre empleado en el termopar, tiempo de calentamiento, velocidad y respuesta del instrumento detector, posición del termopar en la muestra. Características de la muestra, tamaño de partícula, conductividad térmica, capacidad calorífica, densidad de empacamiento, alineamiento

encogimiento de la muestra, cantidad de muestra, efecto del diluyente, grado de cristalinidad.

PREPARACION DE LA MUESTRA.- Debido al interés en las investigaciones y adelantos en lo que a análisis térmico diferencial se refiere, las sociedades cerámicas de casi todos los países han propuesto una serie de normas que deben cumplir tanto el aparato como la técnica a seguir, así como el material mismo en el momento de hacer la prueba. La distinta procedencia de los materiales de prueba, con sus diferentes características y los variados tipos de aparatos existentes, obligan a cada investigador a variar las normas establecidas, aunque siempre se procura que los cambios sean los menos posibles. Las normas propuestas por las sociedades cerámicas pueden reunirse en:

- a.- El gradiente de calentamiento deberá ser uniforme y siempre el mismo.
- b.- El tamaño de partícula para cada tipo de material deberá ser uniforme y siempre el mismo.
- c.- Se procurará que el empacamiento de las muestras y de los materiales de comparación en los recipientes de prueba, sea siempre el mismo.
- d.- La cantidad de muestra para un tipo determinado de material será siempre el mismo.
- e.- Se especificarán todas las diferencias notables conforme a las normas generales en el termograma obtenido.

El tamaño de partícula puede influir en la magnitud de las curvas obtenidas, dependiendo casi exclusivamente del material usado, ya que por ejemplo en los minerales de montmorillonita es muy importante controlar la granulometría y en las arcillas no importa, la razón no es

conocida, pero probablemente esté relacionada con los factores estructurales. Para tener un criterio uniforme conforme al tamaño de partícula, se acostumbra moler a 65 mallas Tyler (0.0208 mm.) todos los materiales sin importar su origen.

La cantidad ideal de muestra sería la que formara una esfera infinitamente pequeña que cubriera en su totalidad la unión de los termopares, las muestras grandes tienden a dar curvas amplias que se interfieren entre sí, en general se prefiere que sean pequeñas, tanto como lo permita la sensibilidad del aparato. La cantidad usual varía de 0.2 a 1.0 gramos sin tener diferencias apreciables en las curvas obtenidas.

MATERIAL INERTE DE COMPARACION.- Como material inerte comunmente se utiliza alúmina calcinada pero se ha llegado a emplear parte de la muestra tratada a 1000 °C, esto tiene la ventaja de dar el mismo tamaño de partícula de material inerte y de muestra, pero hay el peligro de que ocurran reacciones reversibles y den datos falsos. El cuarzo calcinado (deberá estar libre de caolinita) también se emplea y en general se puede usar cualquier tipo de material con tal de que sea inerte a los cambios de temperatura, una cosa es indispensable, el tamaño de partícula deberá ser lo más similar posible entre la muestra y el material de comparación.

RECIPIENTES DE PRUEBA.- Todos los aparatos para A.T.D. necesitan de compartimientos especiales para alojar los materiales de prueba, para ello se utilizan diversos tipos de recipientes, la forma de ellos varía desde los que tienen forma de crisol hasta los cilíndricos, la capacidad de los compartimientos depende de las muestras que se van a investigar, pero generalmente son de poco volumen, (0.25 a 0.50 g.) la razón de ésto es, porque usando pequeñas cantidades de material alrede

dor de la punta del termopar se observan picos más agudos en las gráficas obtenidas, generalmente se diseñan para dar el máximo efecto con la menor cantidad de muestra.

Como material de construcción de los recipientes se emplea metal o productos cerámicos, el más común de los primeros es el níquel, pero también se usan el platino, plata, cobre, aleaciones como platino-rodio, etc.. Los crisoles metálicos tienen la ventaja de ser más fácil su construcción y no ser porosos; pero tienen la desventaja de que los picos registrados son pequeños debido a la rápida transmisión del calor a través de la pared del recipiente. Los crisoles cerámicos dan curvas mayores para el mismo espesor de pared, por el pequeño grado de calor transmitido, eso los habilita para dar la misma sensibilidad con menor cantidad de muestra, tienen además la ventaja de que no hay que aislar los termopares, pero tienen el inconveniente de que su posición en el horno es muy difícil de establecer por su baja conductividad térmica y por su naturaleza porosa que puede influir en los cambios térmicos de la muestra. El tamaño de los crisoles influye en los picos de oxidación y es más, si el espesor de la pared en los recipientes de prueba metálicos es delgado, influye hasta la forma en que han sido diseñados. Casi todos los recipientes son cilíndricos, ya sean cortos o largos, ésta dependerá de los resultados que se quieran obtener, ya que por ejemplo: un recipiente largo y angosto, tenderá a disminuir las reacciones de cristalización.

Para tener un medio ambiente más estable dentro de los recipientes de prueba, es recomendable cubrirlos con una tapa. Es difícil escoger un tipo determinado de cubierta, puesto que influirá en las salidas y entradas de vapores que pueden aumentar o modificar alguna reacción. Una tapa de material metálico evitará reacciones de oxidación y un ma-

terial poroso dará un medio más estable.

COMPARTIMIENTO AISLADOR.- Para lograr una buena distribución de calor se acostumbra usar un compartimiento aislador, y que al igual que los recipientes de prueba puede ser metálico o de material cerámico, aunque se prefiere metal por su rápida transmisión del calor, ya que los cerámicos dan hasta 70 °C de diferencia entre la superficie externa y el centro de los materiales probados, pero tiene la ventaja de anular todas las irregularidades del gradiente de calor.

FUENTE DE CALOR.- Las características que necesita llenar un sistema para proporcionar calor al aparato son las de: producir tanto calor como para llevar el sistema a una temperatura preestablecida y a una velocidad de calentamiento uniforme, generalmente se logra esto usando una resistencia eléctrica, pero es posible utilizar otros sistemas de calentamiento, con tal de que se cumplan los requisitos mencionados.

MEDICION DE LA TEMPERATURA.- Para medir la temperatura de las muestras y de el material inerte de comparación se ha acostumbrado usar termopares por diversas razones, la primera de ellas es que no son atacados fácilmente, las siguientes, porque dan medidas rápidas, dan oportunidad de usar poca cantidad de material y además su ubicación dentro de los recipientes de prueba no tiene problemas, ya que el espacio que ocupan es muy pequeño. Los termopares pueden ser de los del tipo "base metal" que son económicos, de fácil construcción y reparación, además de generar bastantes milivoltios, pero son relativamente fáciles de atacar por lo que su vida es corta. Los termopares más usuales son los de metales nobles, como los de platino con platino - rodio; se caracteri - zan por ser muy resistentes y por lo tanto su vida es más larga en comparación con los "base metal" y para temperaturas de 1000 a 1500 °C

son esenciales. De las desventajas que tienen únicamente es de mencionarse ésta, requieren de un equipo para registrar temperatura más sensible que en el otro tipo de termopares, porque la diferencia de potencial provocada es menor.

CONTROL DE TEMPERATURA.- Para poder obtener futuros termogramas que sean comparables entre sí es necesario que el control de temperatura pueda reproducir fielmente un determinado incremento de calor. No es importante, pero sí deseable en la práctica que el incremento sea uniforme y es preferible que el control sea automático y no manual (control de corriente o de ciclo), pues éste conduce a errores con el tiempo.

INCREMENTO DE TEMPERATURA.- Desde los primeros métodos de análisis térmico diferencial se ha buscado el mejor incremento de temperatura y se han experimentado velocidades de calentamiento desde 0.5 °C/min. hasta 200 °C/min. con diferentes resultados.

En general los efectos observados son los siguientes: a baja velocidad de calentamiento las curvas producidas son pequeñas y angostas y conforme se incrementa, las curvas van aumentando de tamaño, haciéndose más anchas y altas, hasta que llega un momento (diferente para cada tipo de material), en que los picos se cruzan entre sí, dificultando su identificación.

Para casi todos los trabajos de mineralogía se acostumbra usar 10 °C/min. ya que para esta velocidad las curvas son de razonable tamaño, pero no tan grande que el cruzamiento sea problema.

INTERPRETACION DE TERMOGRAMAS DE CAOLINES.- Para la interpretación de los termogramas se toma en cuenta generalmente: el grado de inclinación de las curvas, su magnitud, la temperatura en la cual empiezan a formarse, la temperatura a la cual tiene lugar su máximo efect

térmico las reacciones, la temperatura en la cual tienen final las curvas y principalmente la relación entre ellas.

Es importante saber si la muestra se secó a 100 °C, o se analizó sin secar, si tenía materia orgánica o no, pues la combustión de los componentes orgánicos así como la oxidación de pirita (FeS) u óxidos similares pueden enmascarar reacciones características, para evitar que la materia orgánica interfiera se utiliza la extracción con solventes u oxidación con agua oxigenada, para eliminar el efecto que producen las demás sustancias que estorban, se ha llegado a utilizar atmósfera inerte.

C A P I T U L O V .

R A Y O S X .

Los rayos X fueron descubiertos el 8 de noviembre de 1895 por el Prof. de Física de la Universidad de Würzburg, Alemania, Wilhelm Conrad Röntgen y fueron llamados así debido al desconocimiento de su naturaleza en ese tiempo. Fueron usados sin un entendimiento preciso de lo que eran; no fue sino hasta el año de 1912 cuando se estableció su naturaleza. En ese año, Laue, razonando a partir de la teoría ondulatoria electromagnética desarrollada por Maxwell, predijo que los rayos X serían difractados por cristales, los cuales servirían como enrejado tridimensional, de la misma manera que la luz es difractada por un enrejado óptico ordinario que es esencialmente bidimensional. La verificación hecha por sus asistentes Friedrich y Knipping, estableció, sin duda alguna la idéntica naturaleza de los rayos X y la luz. Se distinguen solamente por el hecho de que los rayos X tienen longitudes de onda más cortas que las de la luz. ( $6 \times 10^{-11}$  cm. generados en tubos de rayos X comunes,  $1.2 \times 10^{-12}$  cm. generados por el betatrón de cien millones de volts,  $3.5 \times 10^{-13}$  cm. generados a 350 millones de volts, y  $1 \times 10^{-13}$  cm. generados a mil millones de volts); mientras que la luz tiene un promedio de  $6 \times 10^{-4}$  cm. de longitud de onda.

Röntgen descubrió los rayos X durante un estudio sistemático para determinar si se podría producir una radiación capaz de atravesar la materia opaca por la cual no podía pasar la luz. Para lograr este fin mandó una carga eléctrica a través de un tubo al alto vacío. La radiación, en caso de presentarse se descubriría sobre una pantalla de papel recubierta con cristales de platocianuro de bario. Al tapar con papel opaco el tubo encontró fluorescencia en

la pantalla. Cuando interponía un objeto pesado entre el tubo y el cristal la fluorescencia se apagaba, de donde se deducía que el efecto se debía a un tipo de radiación expulsado por el tubo. Esta radiación recibió el nombre de rayos X para indicar su naturaleza desconocida.

Aparte de producir fluorescencia en algunas sales, estos rayos aparecían sobre las placas fotográficas y tenían la propiedad de ionizar los gases, por lo que existían tres métodos para analizarlos: el visual, el fotográfico y el eléctrico. Se demostró que los rayos X hacen efecto, aunque a menor escala, directamente sobre la retina para producir una ligera iluminación de todo el campo visual. Los rayos no sufrían ni refracción ni reflexión como la luz, ni se doblaban en el campo magnético como los rayos catódicos. No obstante los rayos se difundían en presencia de cualquier sustancia y se absorbían parcialmente por cualquier clase de materia. Los elementos de alto peso atómico los absorbían en mayor grado que los elementos de bajo peso atómico.

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada con suficiente energía eléctrica es desacelerada rápidamente. Generalmente se usan electrones para este propósito; la radiación es producida en tubos de rayos X que contienen una fuente de electrones y dos electrodos metálicos; el alto voltaje mantenido a través de los electrodos hace que los electrones se dirijan rápidamente al ánodo chocando contra el electrodo positivo, anticátodo o blanco donde se estrellan a gran velocidad. Los rayos X se producen en el punto de impacto y son emitidos en todas direcciones. Si  $e$  es la carga del electrón ( $4.8 \times 10^{-10}$  u.e.s.) y  $V$  el voltaje en u. e. s. ( 1 volt en unidades prácticas = 1/300 volt u.e.s.) entre los electrodos, la energía cinética en ergs del impacto del electrón está dada por la ecuación:

$$E_c = eV = \frac{1}{2} mu^2$$

Donde:

$$m = \text{masa del electrón } (9.11 \times 10^{-28} \text{ g.})$$

$u$  = velocidad antes del impacto.

La mayor parte de la energía cinética se convierte en calor. Menos del 1 % se transformará en rayos X.

Cuando se analizan los rayos provenientes del anticátodo, se encuentra que están constituidos de una mezcla de radiaciones con diferentes longitudes de onda, y la variación de la intensidad con éstas depende del voltaje del tubo.

El espectro continuo se debe a la rápida desaceleración de los electrones, golpeando el anticátodo, pues como ya se mencionó, cualquier carga desacelerada emite energía. Sin embargo, no todos los electrones son desacelerados de la misma manera, algunos frenan con un solo impacto y ceden toda su energía instantáneamente, mientras que otros resultan desviados de su trayectoria por medio de los átomos del anticátodo, perdiendo sucesivamente fracciones de su energía cinética total, hasta que se consume en su totalidad. Los electrones frenados de un solo impacto dan por resultado fotones de máxima energía. Tales electrones transfieren toda su energía a la del fotón por lo cual:

$$eV = h\nu_{\text{máx.}} \quad ; \quad \nu_{\text{máx.}} = \frac{eV}{h} \quad ; \quad \lambda_{\text{loc}} = \frac{c}{\nu_{\text{máx.}}}$$

sustituyendo máx:

$$\lambda_{\text{loc}} = \frac{c}{\nu_{\text{máx.}}} = \frac{hc}{eV} \quad ; \quad \lambda_{\text{loc}} = \frac{12,400}{V}$$

Esta ecuación da el límite de la longitud de onda corta ( $\lambda_{\text{loc}}$ ) en angstroms como una función del voltaje aplicado  $V'$  (en unidades prácticas). Si un electrón no para con el primer impacto, sino que se desvía, decreciendo solamente su velocidad, entonces solo se emite como radiación una fracción de su energía y el fotón producido es de

menor energía que el fotón de máxima intensidad. El rayo X correspondiente tiene una frecuencia menor que la frecuencia máxima y una longitud de onda más grande que la  $\lambda_{loc}$ . La totalidad de las longitudes de onda de rango superior al de  $\lambda_{loc}$ , constituye el espectro continuo.

Cuando el voltaje en un tubo de rayos X se eleva arriba de un cierto valor crítico, característico para el metal del anticátodo, aparece una intensidad máxima precisa para ciertas longitudes de onda, superpuestas sobre el espectro continuo. Debido a que estas longitudes de onda son estrechas y características del metal usado como blanco se llaman líneas características. Estas líneas caen dentro de varios grupos, referidas como K, L, M, etc., en el orden de incremento de las longitudes de ondas, todas las líneas juntas forman el espectro característico del metal usado como anticátodo.

Para un blanco de molibdeno, las líneas K tienen una longitud de aproximadamente 0.7 angstroms. Las líneas L, cerca de 5 angstroms, y las líneas M, longitudes de onda aún más altas.

Las componentes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  tienen longitudes de onda tan cercanas que no siempre se resuelven en línea separada; si hay resolución, son llamadas  $K\alpha$  doble, y si no, simplemente la línea  $K\alpha$ . Similarmente  $K\beta_1$  usualmente se refiere como la línea  $K\beta$ .  $K\alpha_1$  es siempre cerca de dos veces más fuerte que  $K\alpha_2$ , mientras que el ratio de la intensidad  $K\alpha_1$  a  $K\beta_1$  depende del número atómico, pero tiene un promedio de alrededor de 5/1.

Las líneas características de los rayos X fueron descubiertas por W.H. Bragg y sistematizadas por H.G. Moseley. El último encontró que la longitud de onda de una línea en particular decrece con el número atómico a medida que el emisor se incrementa. En particular, Moseley encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el número atómico Z:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$$

donde C y  $\sigma$  son constantes.

Mientras que el espectro continuo es causado por la desaceleración rápida de los electrones por el anticátodo, el origen del espectro característico está en los átomos del material de que está hecho el anticátodo. Para entender este fenómeno, es suficiente el considerar al átomo como consistente de un núcleo central rodeado por electrones que quedan en varias celdas. Si uno de los electrones que bombardean el anticátodo tiene suficiente energía cinética, puede desplazar a un electrón fuera de la celda K, dejando al átomo en un estado de excitación de alta energía. Uno de los electrones exteriores cae inmediatamente dentro del lugar vacío de la celda K, emitiendo energía en el proceso, y el átomo estará otra vez en su estado de energía normal. La energía emitida en forma de radiación, de una longitud de onda definida, y es la radiación K característica.

El hueco de la celda K puede ser llenado por un electrón de cualquiera de las celdas exteriores, dando esto origen a series de líneas K; líneas  $K\alpha$ , y líneas  $K\beta$ ; por ejemplo, resultado de llenar el hueco de una celda K por un electrón de las celdas L o M respectivamente. Es posible llenar el hueco de una celda K, ya sea desde la celda L o M, de manera que un átomo del blanco puede estar emitiendo radiación  $K\alpha$ , mientras que su vecino está emitiendo  $K\beta$ . Sin embargo, es más probable que la celda K sea llenada por un electrón L que por un electrón M, y el resultado es que la línea  $K\alpha$ , es más fuerte que la línea  $K\beta$ . De aquí también se deduce que es imposible excitar una línea K sin excitar todas las demás. Las líneas características L se originan de una manera similar: Un electrón es desplazado de la celda L y el hueco es llenado por un electrón de alguna otra celda. Se ve que

debe haber un voltaje crítico de excitación para la radiación característica. La radiación K, por ejemplo, no puede ser excitada a menos que el voltaje del tubo sea tal, que los electrones que bombardean tengan suficiente energía para desplazar un electrón de la celda K de un átomo del anticátodo. Si  $T_k$  es el trabajo necesario para remover un electrón K, luego la energía cinética necesaria del electrón está dada por:

$$1/2 mu^2 = T_k$$

Se requiere menor energía para remover un electrón L, que para remover un electrón K, puesto que este último está más lejano del núcleo. De aquí se deduce que el voltaje de excitación para L es menor que para K y que la radiación característica K no puede ser producida sin la radiación acompañante L, M, etc..

Cuando los rayos X chocan con cualquier forma de materia, son en parte transmitidos y en parte adsorbidos. Los experimentos muestran que la disminución fraccional en la intensidad I de un haz de rayos X a medida que pasa a través de cualquier sustancia homogénea, es proporcional a la distancia recorrida x. De tal manera que:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I$$

donde la constante de proporcionalidad es llamada coeficiente de absorción lineal y depende de la sustancia considerada, de su densidad y de la longitud de onda de los rayos X; resolviendo la ecuación diferencial anterior:

$$\int_{I_0}^{I_x} \frac{dI}{I} = -\mu \int_0^x dx$$

$$\ln I \begin{bmatrix} I_x \\ I_o \end{bmatrix} = -\mu \begin{bmatrix} x \\ 0 \end{bmatrix} x$$

$$\ln I_x - \ln I_o = -\mu x$$

$$\ln \frac{I_x}{I_o} = -\mu x$$

$$\frac{I_x}{I_o} = e^{-\mu x}$$

$$I_x = I_o e^{-\mu x}$$

donde  $I_o$  es la intensidad del haz incidente de rayos X, e  $I_x$  es la intensidad del haz transmitido después de pasar a través de un espesor  $x$ .

El coeficiente de absorción lineal  $\mu$  es proporcional a la densidad  $\rho$ , lo cual significa que la cantidad  $\frac{\mu}{\rho}$  es una constante del material, e independientemente de su estado físico (sólido, líquido, o gas). Esta última cantidad, llamada coeficiente de absorción de masa, es usualmente la que se tabula.

La ecuación puede entonces escribirse como:

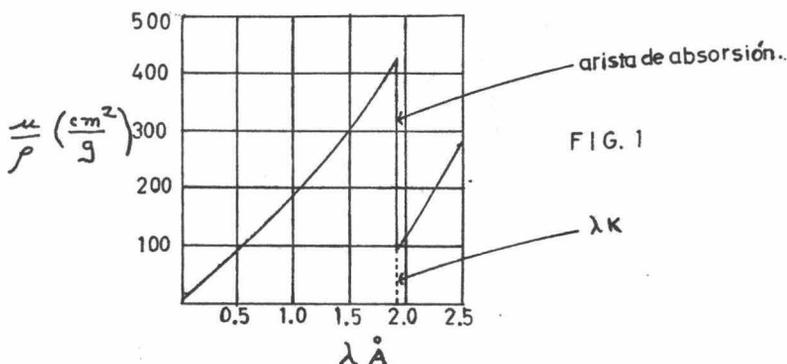
$$I_x = I_o e^{-(\mu/\rho) \rho x}$$

Ocasionalmente es necesario conocer el coeficiente de absorción de masa de una sustancia que contenga más de un elemento; en donde la sustancia es una mezcla mecánica, una solución o un compuesto químico, ya sea en estado sólido, líquido o gaseoso, su coeficiente de absorción es simplemente el promedio de los coeficientes de absorción de masa de sus elementos constituyentes. Si  $p_1, p_2$ , etc., son los pesos de las fracciones de los elementos 1, 2, etc., en la sustancia y  $(\mu/\rho)_1$  y  $(\mu/\rho)_2$ , sus coeficientes de absorción de masa, luego el coeficiente

de absorción de masa de la sustancia está dado por:

$$\frac{\mu}{\rho} = p_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + p_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots + p_n \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_n$$

La forma en que el coeficiente de absorción varía con la longitud de onda, proporciona una explicación de la interacción de rayos X y átomos. La curva de la figura 1. muestra esta variación para un absorbedor de níquel, que es característica para todos los demás absorbedores.



La curva consiste de dos ramas similares, separadas por una discontinuidad llamada arista de absorción. A lo largo de cada rama, el coeficiente de absorción varía con la longitud de onda aproximadamente, de acuerdo con la relación:

$$\frac{\mu}{\rho} = K \lambda^3 Z^3$$

donde K es igual a una constante, con un valor diferente para cada rama de la curva y Z el número atómico del absorbedor. En la expresión anterior se deduce que los rayos X de longitud de onda muy corta son altamente penetrantes, denominándoseles "duros", mientras que los rayos X de longitud de onda larga son fácilmente absorbidos y se dice que son "blandos".

La materia absorbe rayos X de dos maneras diferentes: por dispersión y por absorción verdadera. Estos dos procesos juntos, hacen la absorción total, medida por la cantidad  $\mu/\rho$ . La dispersión de rayos X por átomos es similar en algunos aspectos a la dispersión de la luz visible, por partículas de polvo en el aire. Se efectúa en todas direcciones y, puesto que la energía de los haces dispersados no aparece en el haz transmitido, se dice que, por lo que se refiere al haz transmitido, esta energía fue "absorbida".

El fenómeno de dispersión, excepto para los elementos muy ligeros, es responsable sólo de una pequeña fracción de la absorción total. La verdadera absorción es causada por la transmisión electrónica dentro del átomo y se visualiza mejor cuando se observa desde el punto de vista de la teoría cuántica de la radiación.

Un electrón de suficiente energía puede chocar con un electrón K y sacarlo del átomo, causando la emisión de una radiación característica K. Un quantum de rayos X incidente también puede proporcionar la cantidad mínima de energía. En este caso el electrón expulsado se llama fotoelectrón y la radiación característica emitida se conoce como radiación fluorescente, la cual radia en todas direcciones y tiene exactamente la misma longitud de onda de la radiación característica causada por el bombardeo electrónico sobre un anticátodo del mismo elemento, ya que un átomo que contenga un hueco en la celda K, al ser llenado éste, independientemente del proceso que originó dicho hueco.

Cualquier tubo de rayos X debe contener:

- 1.- Una fuente de electrones.
- 2.- Un acelerador de alto voltaje.
- 3.- Un anticátodo de preferencia metálico.

Además puesto que parte de la energía cinética de los electrones,

se convierte en calor en el anticátodo; este último debe refrigerarse por medio de agua, para prevenir su fusión. Los tubos de rayos X pueden dividirse en dos tipos básicos, de acuerdo con las características de las fuentes que proporcionan electrones: tubos de filamento, en donde la fuente de electrones es un filamento caliente, y tubos de gas en donde los electrones se producen por la ionización de una pequeña cantidad de gas en el tubo.

Los rayos X se propagan como ondas electromagnéticas, emitiendo "paquetes" discontinuos o cuantos, de acuerdo con la ecuación de Planck  $E = h\nu$ , donde E es la energía en ergs, h la constante de Planck ( $6.6 \times 10^{-27}$  erg. seg.) y  $\nu$  la frecuencia en  $\text{seg}^{-1}$  del corpúsculo o cuanto, llamado fotón.

#### PROPIEDADES DE LOS RAYOS X .

- 1.- Son invisibles y pasan a través del espacio sin transferencia de materia.
- 2.- Se propagan en línea recta.
- 3.- Son reflejados, difractados, refractados, y polarizados como la luz.
- 4.- Se propagan a una velocidad aproximada a  $3 \times 10^{10}$  cm/seg, como la luz.
- 5.- Son vibraciones transversales electromagnéticas.
- 6.- Se caracterizan por un amplio rango de longitudes de onda (aproximadamente de  $1 \times 10^{-8}$  cm. a  $1 \times 10^{-4}$  cm.).
- 7.- Se producen por el impacto de rayos catódicos (y también por iones positivos) con la materia; probablemente generados en el interior de las estrellas; producidos durante la desintegración nuclear; por bombardeo en el ciclotrón y en las bombas atómicas.
- 8.- Son capaces de impresionar una placa fotográfica.

- 9.- Son capaces de producir fluorescencia y fosforescencia en algunas sustancias y colorear algunos minerales.
- 10.- Pueden ionizar gases e influir en las propiedades eléctricas de los líquidos y sólidos.
- 11.- Son absorbidos diferencialmente por la materia.
- 12.- Pueden liberar a fotoelectrones y producir pares electrón - positrón, a energías superiores a un millón de eV y mesones a energías aún mayores.
- 13.- Son capaces de actuar fotoquímicamente.
- 14.- Pueden dañar o matar células vivas y producir mutaciones genéticas.
- 15.- Son emitidos en un espectro continuo, cuyo límite de longitud de onda corta queda determinado exclusivamente por el voltaje en el tubo.
- 16.- Son emitidos con una línea espectral característica del elemento químico del anticátodo.
- 17.- Tienen la absorción espectral característica de los elementos químicos.
- 18.- Son difractados por cristales que actúan como enrejados, de acuerdo con la ecuación fundamental  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .
- 19.- Se difractan en enrejados ópticos y se reflejan totalmente a muy pequeños ángulos, en espejos, para formar imágenes aumentadas que se utilizan en microscopios de rayos X.
- 20.- Actúan como ondas en fenómenos de interferencia; pero en otros fenómenos como cuantos discretos de energía, que pueden dispersarse por electrones.

#### MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.-

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un monocristal,

su dirección puede no ser la adecuada para ser reflejado por uno de sus planos. Para que esta reflexión sea posible es necesario que  $\lambda$  o  $\Theta$  sean compatibles con la ley de Bragg. Según la forma en que esto se logra, se distinguen fundamentalmente los métodos normales de difracción que se emplean en los análisis de los cristales.

Método de Laue.- En el que se mantiene fijo un monocristal y sobre él se hace incidir la radiación blanca que, en general procede de un anticátodo de Woulframio. En este caso la variable es la longitud de onda.

Método de los polvos.- Siendo  $\Theta$  la variable, porque en él se coloca el material cristalino pulverizado incidiendo sobre él un haz monocromático y entre las miriadas de partículas orientadas al azar siempre habrá algunas con la dirección conveniente para que se produzcan todas las reflexiones de los posibles planos reflectores.

Método del cristal giratorio.- En donde se hace girar (u oscilar) un monocristal en un haz monocromático de rayos X. La rotación lleva los distintos planos a la orientación necesaria para que se produzca la reflexión. La variable es entonces  $\Theta$ .



CAPITULO VI .  
EXPERIMENTACION .

Las pruebas de caracterización de la arcilla, se realizaron siguiendo las técnicas descritas en el capítulo III de la presente tesis, denominado pruebas físicas y químicas.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

DATOS FISICOS:

Tipo:	Arcilla
Localización:	Tecomatepec Estado de México.
Color:	Café rojizo.
No. de Attberg:	30 %
Plasticidad:	Ligera.
Trabajabilidad:	Mediana.
Compasidad:	Alta.
Arenosidad:	Mediana.
Tersura:	Mediana.
Tixotropía:	Mediana.
Pegajosidad:	Mediana.
No. de Briquetas:	6.5
Contracción al secado:	8 %

CARACTERISTICAS AL QUEMADO:

	Temperatura °C.			
	900	1000	1100	1200
Tersura:	Alta	Alta	Alta	Alta.
Hinchamiento:	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo.
Sinterización:	Nula	Nula	Nula	Nula.
Fracturas:	Nulas	Nulas	Nulas	Nulas.
Color:	Café claro	Ladrillo	Café	Café

Acabado:	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno.
Dureza				
(respecto al acero)	Menos	Más	Más	Más.
Eflorescencia:	Nula	Nula	Nula	Nula.
Deformaciones:	Ningunas	Ningunas	Ningunas	Ningunas.
Contracción:	2 %	2 %	2 %	6 %
Peso seco:	13.20	13.75	13.59	13.38
Peso saturado:	15.24	15.70	15.24	14.22
Peso suspendido:	8.16	8.44	8.42	8.10
% de absorción:	19.56	18.68	12.91	9.96
Peso específico aparente:	2.6	2.5	2.6	2.5

Cono pirométrico equivalente: Norton No. 13

ANÁLISIS QUÍMICO:

Sílice ( $\text{SiO}_2$ )	65.15 %	$\text{H}_2\text{O}^+$	4.35 %
Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	15.48 %	$\text{H}_2\text{O}^-$	2.07 %
Potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ )	1.35 %		
Sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	0.95 %		
Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	6.06 %		
Hierro ( $\text{FeO}$ )	1.22 %		
Fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	0.00 %		
Manganeso ( $\text{MnO}$ )	0.07 %		
Magnesio ( $\text{MgO}$ )	0.00 %		
Titanio ( $\text{TiO}_2$ )	0.86 %		
Cal ( $\text{CaO}$ )	0.90 %		
$\text{SO}_3$	0.23 %		
$\text{CO}_2$	0.87 %		

Se realizó un estudio de la muestra por difracción de rayos X (figura 1), dando por resultado: alfa cuarzo, feldespatos, montmorillonita e illita.

Para realizar un mejor estudio de la muestra por difracción de rayos X, se deferró y se preparó de la siguiente manera:

#### ELIMINACION DE FIERRO.

##### Reactivos:

Bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), N

Citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), 0.3 M

Ditionita de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), en polvo.

##### Procedimiento:

Se colocan 5 g de arcilla en un tubo centrífugo de 90 ml, se añaden 5 ml de  $\text{NaHCO}_3$  N y hasta 40 ml de citrato de sodio 0.3 M. La mezcla se calienta a 70 °C (no por encima de 80 °C) en un baño de agua, se agrega de 1 a 2 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , se agita durante un minuto y luego se agita intermitentemente durante 15 minutos. Se decanta el líquido sobrenadante y se conserva para el análisis de hierro. Se repite el tratamiento si la arcilla tiene un alto contenido de hierro.

#### PELICULA DELGADA EN VIDRIO, PRETRATAMIENTO DE SOLUCION.

##### Reactivos:

Cloruro de potasio (KCl), 1 N.

Acetato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ ), 1N.

Cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ), 1 N.

Glicerol, al 10 por ciento, por volumen, en etanol.

##### Procedimiento:

Se coloca una alícuota que contenga 50 mg de arcilla en un tubo centrífugo de 50 ml. Se añaden unos cuantos ml de KCl 1 N, se centrifuga y se decanta el sobrenadante claro. Se combinan los sedimentos para obtener 50 mg en el tubo. Se lava cuatro veces, suspendiendo y

centrifugando en porciones de 20 ml de KCl N. Después del último lavado con KCl N, se lava con agua hasta que parte de la arcilla quede suspendida después de la centrifugación. Agregar unas cuantas gotas de acetona o centrifugar a mayor velocidad, o ambas cosas, para floccular la arcilla. Descartar el sobrenadante. Las arcillas estarán ya libres de cloruros. Se suspenden los sedimentos en agua y se ajusta el volumen de la suspensión para tener el peso deseado de arcilla por placa. Para la mayor parte de las arcillas, 50 mg por placa (27 x 46 mm) da la intensidad máxima de reflexión, con un desmoronamiento mínimo de las películas de arcilla. Para las arcillas amorfas, es adecuado utilizar 25 mg por placa, si se secan las placas de vidrio en una atmósfera de baja humedad.

Para la saturación de magnesio y la solvatación de glicerol, póngase una alícuota que contenga 100 mg de arcilla en un tubo centrifugo de 50 ml. Lávese dos veces con acetato  $Mg(OAc)_2$  N, y a continuación, tres veces con  $MgCl_2$  N. Lávese la suspensión, para eliminar los cloruros o hasta que la arcilla se disperse. Pónganse 2.5 ml de suspensión de arcilla que contenga 50 mg de arcilla en una placa de vidrio (25 mg de arcilla si es amorfa). Solvátense la arcilla restante en el tubo de ensayo, con glicerol (aproximadamente 0.5 ml de glicerol al 10 por ciento, en etanol, por 50 mg de arcilla). Mézclense bien y pipitéese 50 mg de arcilla a la placa de vidrio. Esta última deberá estar húmeda; pero no mojada. O bien, prepárese la placa de glicerol, añadiendo este al 10 por ciento, gota a gota, a las placas, hasta que la película de arcilla esté húmeda.

El estudio de la muestra tratada por difracción de rayos X de la muestra tratada se muestra en la figura 2, que dió por resultado: mont morrillonita, clorita de aluminio, arcilla interstratificada y muscovita.

Se realizó también un estudio de la muestra por análisis térmico diferencial (figura 3), dando por resultado: montmorillonita e illita.

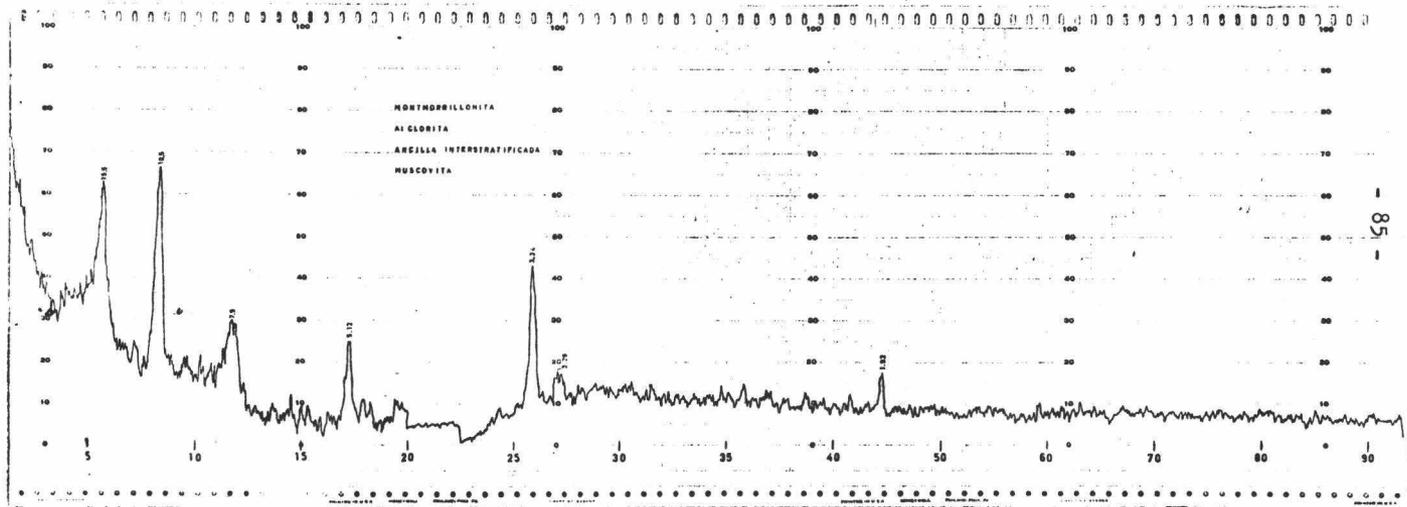
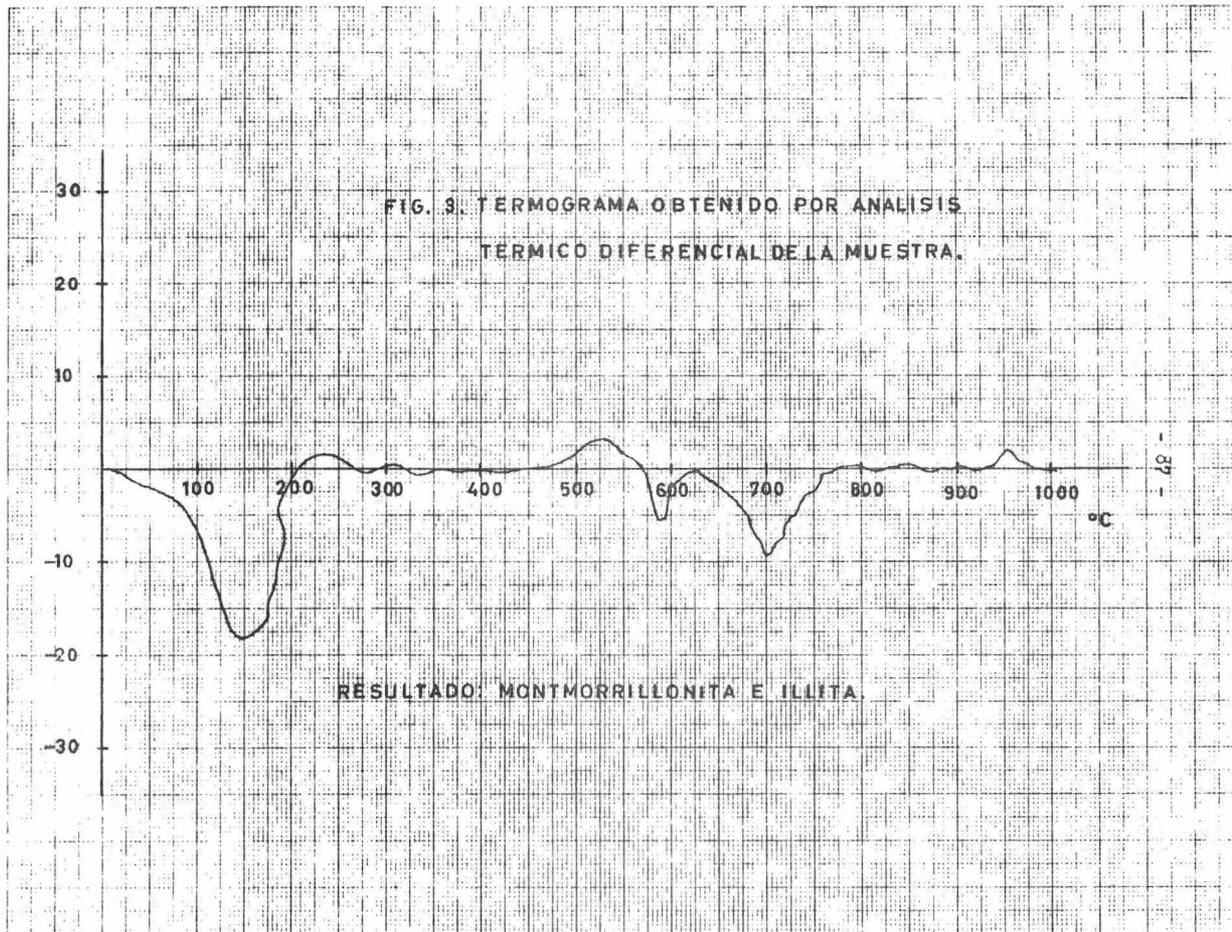
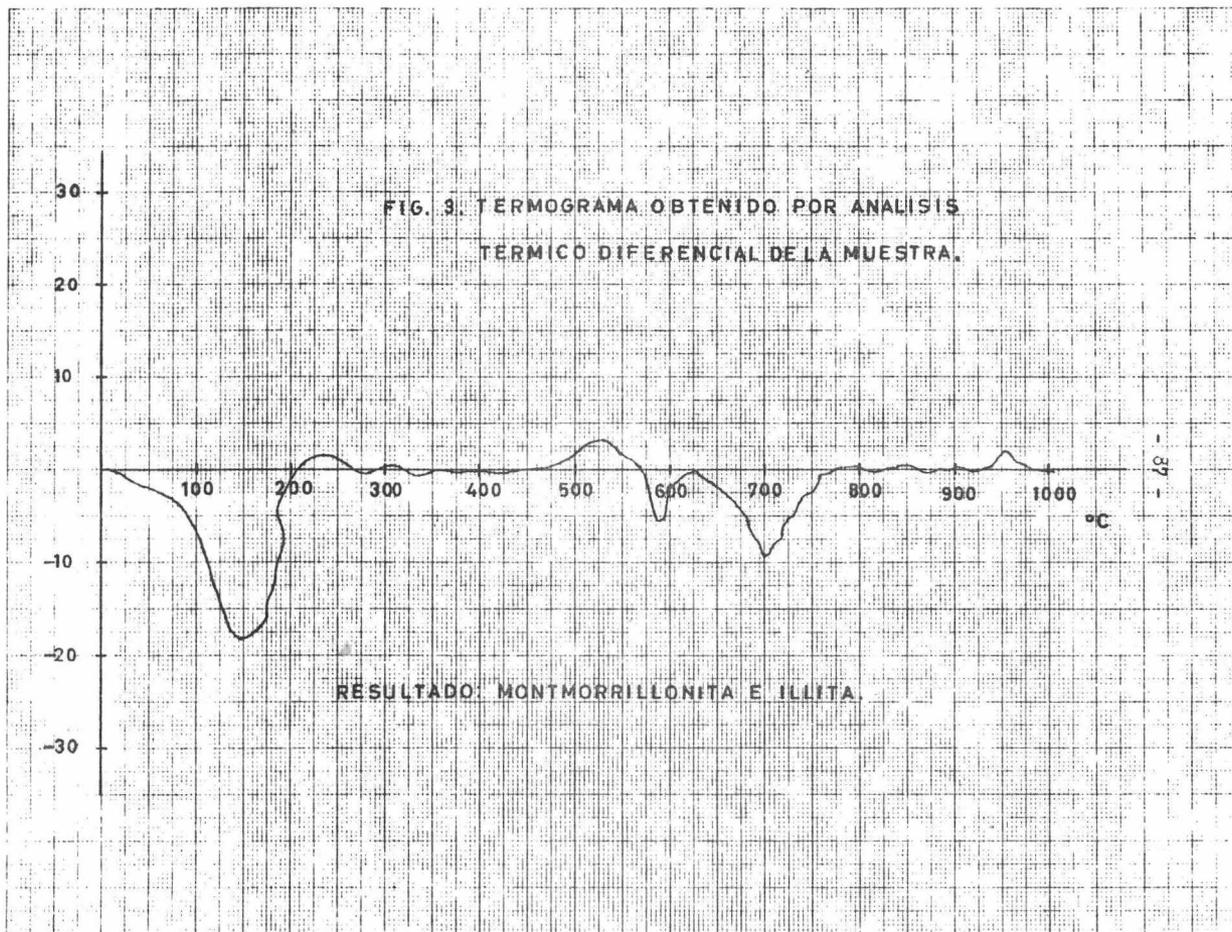


FIGURA 2.- DIFRACCION POR RAYOS X DE LA MUESTRA TRATADA,





C A P I T U L O V I I .  
C O N C L U S I O N E S .

De acuerdo a los análisis de laboratorio efectuados, se deduce que el material estudiado, presenta las características necesarias para usar dicho material en trabajos de alfarería; lo cual a la vez ubica un nuevo yacimiento de arcillas en el Estado de México, que debido a su potencia puede ser explotado por muchos años, para beneficio de las comunidades rurales cercanas a dicho yacimiento.

Con la terminación del presente trabajo, se cree haber hecho una pequeña contribución al desarrollo del país, y haber cumplido con los objetivos que se habían fijado.

C A P I T U L O V I I I .

B I B L I O G R A F I A C O N S U L T A D A .

- KIRK D.E. & OTHMER K.F. Encyclopedia of Chemical Technology.  
Interscience Publishers Co. 1967. Tomo III.
- GRIM E.R. Clay Mineralogy. Mc Graw Hill Book Co. 1968.
- HUBER J. M. CORPORATION. Kaolin, Clays and the Industrial Uses.  
New York 1965.
- MONTESCO JOSE. Tratado práctico de cerámica. G. Gili. Barcelona  
1963.
- LADOO R.R. Non Metallic Minerals. Mc Graw Hill Book Co. 1961.
- RIES H. Clays, Ocurrence, Properties and Uses. John Wiley & Sons.  
New York 1958.
- OROZCO D. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Porrúa 1967.
- TRADWELL. Tratado de Química Análitica. Tomo II AN. C. Manuel Marín  
y Cía. Barcelona 1968.
- HOBART H. WILLARD. L. MERRIT. y J.A. DEAN. Métodos Instrumentales de  
Análisis. C.E.C.S.A. 4a. Ed. 1965.
- SMOTHERS W.J., YAO CHIANG ALLAN WILSON, Bibliography of Differential  
Thermal Analysis, Research Series No. 21, November 1961.  
University of Arkansas.
- WENDELANT W. Thermal Methods of Analysis. Interscience, New York  
1964.
- BROWN G. The X ray in Theory and Experiment. New York 1935
- COMPTON A.H. ALLISON S.K. The X ray Identification and crystal struc-  
ture of clay minerals. Mineralogical Society. London 1961.
- PEREZ PRIEGO D.R. Determinación de la relación Rb/Sr en rocas, Tesis  
1964.
- A.S.T.M. Index to the powder diffraction file 1964.

TWENHOFEL & TYLER: Methods of Study of Sediments. Mc Graw Hill 1941.

A.S.T.M. Standards, 1944, Mechanical Analysis of Soils.

CONTIN AGUSTIN. Investigación de Suelos. Métodos de laboratorio y procedimientos para recoger muestras. Editorial Trillas. México 1973.