

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

*Estudio de una Pasta Fluida (Barbotina)*  
*para la*  
*Elaboración de Productos Cerámicos*  
*Domésticos*

*Tesis que Presenta para su examen*  
*profesional de la Carrera de*

QUIMICO

*el pasante*

ANTONIO ANGELES ROJO

802

m CO, 1950



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO DE UNA PASTA FLUIDA (BARBOTINA) PARA LA  
ELABORACION DE PRODUCTOS CERAMICOS DOMESTICOS

---

ANTONIO ANGELES ROJO

México, D. F.

1 9 5 0

Dedico esta primera página para presentar mis palabras de agradecimiento a la Empresa - de la Fábrica de Loza "EL ANFORA", S. A., por la generosa ayuda económica que me facilitó - para llevar a cabo mis estudios en la Facultad de Química.

A la memoria de mi querido padre  
Don Bernabé Angeles Rojo.

A la memoria de mi querido hermano  
Amando Angeles Ocampo.

A mi querida madrecita.

Con mi gratitud y cariño, a mi querido --  
hermano, el Dr. Guillermo Angeles Ocampo, que  
se preocupó porque yo realizara mi carrera --  
profesional.

Agradezco al Señor Ing. Quím. Ambrosio Vargas E.,  
que sugirió el tema de la Tesis, sus orientaciones  
para llevar a cabo este trabajo, que pongo a la bené-  
vola consideración de mi Honorable Jurado.

A mis estimados maestros.

Estudio de Una Pasta Flúida (Barbotina) para la  
Elaboración de Productos Cerámicos Domésticos  
-----

CAPITULOS :-

- I.- Introducción.
- II.- Composición de la pasta flúida.
- III.- Ensayos para determinar la fluidez de la pasta, empleando diversos -- electrolitos defloculantes.
- IV.- Determinación del mínimo de fluidez y plasticidad óptima de la pasta.
- V.- Proceso de vaciado de la pasta.
- VI.- Efecto del exceso de electrolito - sobre la fluidez de la pasta.
- VII.- Efecto de la molienda de los materiales sobre la fluidez de la pasta.
- VIII.- Conclusiones.

## Capítulo I. Introducción

La elaboración de los productos cerámicos se funda en el empleo de los minerales arcillosos. Estos existen en diferentes clases, pero invariablemente son empleados de acuerdo con sus propiedades físicas. En su mayoría han sido el resultado de la disgregación primeramente mecánica y luego química debida a los agentes atmosféricos, de las rocas componentes del magma terrestre enfriado, principalmente de los feldespatos (1), produciéndose los diferentes hidrosilicatos de aluminio y que se les ha clasificado según la siguiente Tabla I (2):

| T a b l a I   |                |  |                       |
|---|----------------|--|-----------------------|
| Grupos de Minerales Hidratados Comunes en las Arcillas. |                |  |                       |
| Grupo   | Mineral        | Composición Química  | Forma Cris-<br>talina |
| Caolín  | Caolinita      | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$   | Caolinita             |
|   | Dickita        | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$   | Dickita               |
|   | Nacrita        | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$   | Nacrita               |
|   | Anauxita       | $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$   |                       |
|   | Halloysita     | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$   | Halloysita            |
|   | Alefana        | $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot nH_2O$   | Irregular             |
| Montmorilonita  | Montmorilonita | $(MgCa)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$                                 | Montmorilonita        |
|   | Beidallita     | $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$   |                       |
|   | Nontrebita     | $(AlFe)O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$   |                       |
|   | Saponita       | $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$  |                       |
| Arcillas alcalinas no definidas                         | Metabentonita  | $K_2O \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$                            |                       |
|   | Mica arcillosa | $K_2O \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$<br>en cantidades variables |                       |

En la Naturaleza no se encuentran en forma aislada sino mezclas de ellos junto con los demás productos de descomposición de las rocas feldespáticas y comúnmente también, todavía con los restos de estas rocas. Sin embargo, siempre predomina en esa mezcla, -

mineralógicamente llamada arcilla, uno de aquellos minerales arcillosos cuya composición química y propiedades físicas son, por consiguiente, las que sobresalen.

De acuerdo con la tabla anterior, doce minerales arcillosos -- hasta ahora son los que se conocen, pero sólo unos cuantos se localizan en abundancia, es decir, sólo unas cuantas arcillas suficientemente puras se encuentran en la Naturaleza como para tener aplicación en la Industria Cerámica para la fabricación de loza doméstica blanca.

La diferencia existente entre las arcillas aparece no como resultado de su análisis químico, con el que sólo se conoce el contenido en óxidos de silicio, aluminio, fierro, metales alcalinos y alcalino térreos, sino por la determinación de ciertas propiedades características en ellas y comúnmente llamadas en esta rama de la Industria Cerámica como propiedades físicas de las arcillas, éstas -- son la de plasticidad, contracciones debidas a su deshidratación a temperaturas bajas y a aquellas por cocción a temperaturas superiores a 1000 grados centígrados, la resistencia mecánica adquirida -- por esta cocción, su comportamiento frente a los electrolitos deflocculantes y otras propiedades que deben presentar para ser empleadas en la manufactura de loza doméstica.

En la fabricación de estos artículos, estos minerales se aceptan por el resultado que se obtenga de la determinación de sus propiedades físicas y muy raramente por aquél del análisis químico, ya que no existe medio que permita relacionar su composición química -- con el comportamiento que deba presentar durante su proceso de -- transformación en la fabricación de loza. La diferencia en estas -- propiedades físicas es lo que de manera práctica ha llegado a establecerse para distinguir a las arcillas entre sí, y por el conocimiento de tales propiedades es como se llega a tener mejor control en la producción de la loza.

Los métodos seguidos para la determinación de esas propiedades físicas útiles, podrían ser designados como ensayos cerámicos y no de análisis físico, ya que fundamentalmente consisten en comparar -- el comportamiento del material en análisis con el de otro ya en proceso de transformación en gran escala.

Dos son los principales procesos de elaboración de los productos cerámicos domésticos dependiendo especialmente de las propiedades físicas en las arcillas empleadas y se designan: "método de forjado" y "método de vaciado"; en estos métodos la proporción de sólidos a líquidos disminuye en el orden dado; en el primero las pastas preparadas son sólidas con un contenido de agua de más o menos 30 % (base seca) y en el segundo, que son líquidas, el contenido de agua es de más o menos 40 % (base seca) (3). La composición de las pastas empleadas en ambos métodos es parecida, por lo que las preparadas para el segundo método serían también sólidas con ese contenido de agua, sólo que se transforman a líquidas, es decir, a suspensio-

nes líquidas de materiales cerámicos por la adición de pequeñas cantidades de un electrolito defloculante, lo que en tales condiciones, en esta rama de la Cerámica, se les llaman "barbotinas" o pastas --flúidas.

El trabajo que presento trata del estudio de una de estas barbotinas y para comenzar a tener un concepto más claro de ellas, se menciona la definición general que Norton (4) les da y quien dice -- que son "una mezcla proporcionada de materiales arcillosos, no arcillosos (no plásticos), de agua y de una substancia defloculante, -- que presenta propiedades físicas apropiadas"; Wilson (5) define al proceso de vaciado de estas barbotinas, como el verter la suspensión a moldes huecos de yeso, en donde, los poros de las paredes in-- ternas del molde absorben parcialmente el agua de suspensión y so-- bre las cuales se depositan las partículas componentes de esa sus-- pensión.

En esta rama de la Industria de la Cerámica en México que se -- ocupa de la elaboración de loza doméstica por el método de vaciado, es común el uso de las barbotinas como Norton las define (3), y mi propósito en este trabajo es el de presentar desde el punto de vista práctico, un estudio acerca de la naturaleza de la defloculación de algunas arcillas mexicanas en forma aislada y la influencia de -- unas sobre las otras cuando forman parte de una barbotina.

El estudio en cuestión, por otra parte, lo emprendí con el fin de determinar cuál de las diferentes clases de electrolitos es la -- mejor para ser usada como defloculante para pastas cerámicas de este tipo y encontrar las relaciones de las propiedades de las pastas flúidas, con respecto a su defloculación, con cantidades máximas y mínimas de defloculante, a aquella necesaria para la obtención de -- una barbotina propia para ser vaciada con las mejores ventajas posi-- bles.

Los materiales arcillosos y no arcillosos que usé para hacer -- este estudio, fueron tal como se extrajeron de la mina respectiva; -- el agua empleada fué aquélla de uso común y corriente (agua de Xochimilco); trabajando en tales condiciones con el fin de obtener re-- sultados fácilmente reproducibles en escala industrial y con un cog-- to relativamente bajo.

Fundándome en los anteriores puntos de vista y aunque los datos obtenidos como resultado de este estudio pertenecen particularmente a barbotinas para loza doméstica, igualmente pueden ser aplicables a cualquier tipo de barbotina destinada a la elaboración de loza va-- ciada, pudiendo servir por otra parte, como una guía para las fábric-- cas que se ocupen de estas actividades y hagan un estudio semejante de acuerdo con las condiciones muy particulares en ellas y obtengan así mejores ventajas en el empleo de sus materiales.

## Capítulo II.- Composición de la Pasta Flúida.

De acuerdo con la definición que Norton da (4) a una barbotina en ella intervienen dos clases de materia prima:

- (a) Materiales plásticos: arcillas.
- (b) Materiales no plásticos: cuarzo, feldespato, piedra caliza y rotura de pasta calcinada.

(a) Materiales plásticos. -- Entre los empleados para la elaboración de loza blanca, ocupan lugar particular aquéllos pertenecientes al grupo del caolín, conocidos precisamente con el nombre genérico de caolines. En ellos predominan los silicatos hidratados de aluminio de composición química variable, que por razones de vista industrial, se les representa por el más común de ellos: la caolinita (Tabla I, Capítulo I), mineral blanco al estado natural, constituido por cristales microscópicos y con una composición química teórica de 46.50% de  $\text{SiO}_2$ , 39.50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y 14% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los caolines con una pureza absoluta no existen en la Naturaleza; se encuentran por lo regular en los lugares de su formación, a los que se les llaman primarios o residuales (1), mezclados con fragmentos de incompleta descomposición de la roca madre y sílice libre (5); son poco plásticos, muy resistentes al fuego y persiste su blancura por calcinación, lo que es de gran ventaja para la fabricación de loza blanca.

Algunas masas de estos minerales arcillosos, según la situación de su yacimiento en la Naturaleza, fueron desintegradas mecánicamente por el agua meteorológica, arrastradas y vueltas a depositar generalmente en las márgenes de las corrientes de agua, así como en los lagos formados por ellas, en donde, por reposo prolongado, sedimentaron las partículas de los diversos minerales arrastrados, partículas en su mayor parte de tamaño coloidal, particularmente las de los arcillosos, originando de este modo la llamada arcilla sedimentaria (1), que en nuestro medio industrial comúnmente se le conoce como barro, y dotada casi siempre de gran plasticidad. Por derivar del grupo de caolines, industrialmente también se le asigna una composición química igual, a diferencia de su mayor o menor contenido de impurezas minerales; muy característico en estas arcillas sedimentarias es su mayor contenido en óxidos de fierro y muy notable aquél de la materia orgánica de naturaleza vegetal.

La forma estratificada de estas arcillas sedimentarias, en sus yacimientos, establece diversos grados de pureza en ellas, por lo que para la fabricación de loza blanca se prefieren aquellas que por calcinación sean blancas o ligeramente crema o gris; como los caolines, son muy refractarias y muy sensibles a los electrolitos de floculantes; esto último constituye la base para la preparación de una barbotina.

Las arcillas de inferior calidad, ricas en óxidos de fierro y que por calcinación adquieren color café rojizo, sólo son empleadas en Alfarería para la producción de loza, que vulgarmente se le conoce en nuestro medio como "loza de barro". Este tipo de arcillas sedimentarias son las que más abundan en nuestro país y dado su alto contenido en óxidos de fierro (hasta 4.5% como  $Fe_2O_3$ ) son impropias para la fabricación de loza blanca, pues aunque se mezcle con materiales arcillosos blancos, siempre llega a impartir una coloración crema.

Las arcillas sedimentarias, que como se verá más adelante, llegan a ser muy necesarias en la fabricación de loza vaciada y dada la escasez en nuestro país de estos materiales de buena calidad, hace que se tengan que importar generalmente a los Estados Unidos. En este país les dan el nombre de "arcillas bola", derivando tal nombre de aquellas arcillas sedimentarias muy plásticas que primeramente los cerámicos norteamericanos importaban de Inglaterra. Actualmente, el término "arcilla bola" ha llegado a ser de aplicación técnica para todas aquellas arcillas sedimentarias cuyas propiedades, particularmente las físicas, son muy semejantes a aquellas importadas de Inglaterra. Entre las características más importantes de las arcillas bola están aquellas de su alto grado de plasticidad y de la poca cantidad de agua requerida para desarrollarla, teniendo como consecuencia de esto, la poca contracción al secarlas; su gran sensibilidad frente a los electrolitos de floculantes; su alto grado refractario y poder ligante; bajo porcentaje de contracción por calcinación y de absorción de agua y su alta resistencia a la ruptura que adquieren por calcinación.

Otros materiales de especial interés en la manufactura de loza son los caolines lavados. Derivan principalmente de los caolines residuales a los que por su alto contenido en impurezas o con el fin de aproximar su composición un poco más a aquella de su representativo típico: la caolinita, se les purifica mediante lavados con agua, los cuales se efectúan en tanques provistos de agitadores. El material y agua en abundancia se introducen al tanque, el agitador al girar, golpea con sus aspas al material, se produce entonces una suspensión de partículas arcillosas y cuando el material está completamente deshecho se hace correr hacia otros tanques para que en ellos, por reposo prolongado, sedimenten las partículas arcillosas; se decanta el agua y el residuo se bombea a filtros prensa, con el fin de eliminar la mayor parte del agua; las impurezas, que desde luego no se deslien, como el cuarzo, por su propio peso sedimentan en el mismo tanque de agitación y en la canal que transporta a la suspensión arcillosa a los tanques de sedimentación (3).

Propiedades físicas de las arcillas. - El estudio y la determinación de las propiedades físicas de las arcillas para la fabricación de loza vaciada, presupone desde luego un orden por el que puedan obtenerse los mejores resultados; éste consiste en determinar primeramente aquellas propiedades físicas de las arcillas en estado natural y luego cuando se encuentran calcinadas. En el primer caso

se les determina su plasticidad, porcentaje de contracción por deshidratación a 100°C y su comportamiento frente a los electrolitos defloculantes; en el segundo caso el porcentaje de contracción debido a la cocción, porcentaje de absorción de agua.

Para esto, los materiales primeramente se someten a un proceso mecánico de desintegración, de manera que el tamaño de las partículas sea reducido a aquél con el cual se desarrollen aquellas propiedades y para tales propósitos, la finura de 200 mallas (74 micrones  $74 \times 10^{-4}$  cm por abertura en la malla) es suficiente. Como raramente es posible reducir un sólido a polvo fino en una sola máquina o en una sola operación, la desintegración de los materiales, por lo tanto, la efectué en varios pasos. Siguiendo los lineamientos dados por W.W.Scott (6) para el muestreo de materiales sólidos cuando están almacenados o cuando se encuentran en los carros de transporte, colecté la muestra gruesa de cada material arcilloso y el número con que en lo sucesivo se representará a cada uno de éstos, así como el nombre y localización de ellos se indica en la Tabla II.

| T a b l a I I  |                         |                    |
|--|-------------------------|--------------------|
| Materiales arcillosos empleados para el estudio de una barbotina |                         |                    |
| Material   | Naturaleza del material | Localización       |
| 1  | Caolín residual         | Edo. de Guanajuato |
| 2  | " lavado                | " " "              |
| 3  | " sedimentario          | " " "              |
| 4  | " (arcilla bola)        | E. U. A.           |
| 5  | " residual              | Edo. de Tlaxcala   |

Se molió la muestra gruesa de cada material hasta hacerlo pasar por un tamiz de 18 mallas; la molienda se llevó a cabo en un molino llamado de plataforma, que consiste principalmente de dos discos gruesos, pesados, que descansan sobre una plataforma circular giratoria y el conjunto dentro de un recipiente circular grande. En tales condiciones, cada material fué reducido en cantidad por cuarteo sucesivo, hasta más o menos 50 kg, el último paso consistió en tomar de esta última cantidad de muestra aquella necesaria para la determinación de las propiedades físicas respectivas y que fué suficiente con 1 kg para cada material.

Plasticidad.- Definiciones. Teorías acerca de su origen. Método para su determinación.- Ninguna de las propiedades de los materiales arcillosos es tan importante como su plasticidad, sin la cual son comparativamente de escasa importancia y valor para la manufactura de loza. Aunque generalmente se reconoce que cada material arcilloso posee una plasticidad peculiar, todavía no se ha logrado obtener un método completamente satisfactorio para poder interpretar la numéricamente, como tampoco ha sido posible, para los que se han

ocupado del estudio de esta propiedad en las arcillas, darle una de finición adecuada. No obstante, entre los cerámicos norteamericanos hay acuerdo en que la palabra plasticidad, es aplicable solamente a la verdadera propiedad física, por la cual, un material arcilloso - previamente molido y humedecido se presta para darle la forma del artículo que se desea producir con él.

Una de las definiciones técnicas apropiadas que generalmente emplean los cerámicos norteamericanos para describir esta propiedad tan compleja, incluye al factor "sin ruptura" como Ries (7) la define: "plasticidad es la propiedad de los materiales arcillosos, que les permite cambiar de forma sin presentar signos de ruptura bajo la presión de una fuerza y retener la deformación impartida cuando cesa la fuerza". Hauser y Johnson (8) también le dan una definición parecida: "... es la habilidad de una masa arcillosa húmeda para retener parcial o totalmente la deformación impartida por una fuerza, después que ésta se reduce a cero". Graham y Sullivan (9) dan una interpretación más práctica y consideran que es la propiedad en las arcillas, que las hace ser "manejables o trabajables" con más facilidad y sin la cual difícilmente podría efectuarse el proceso de fabricación de los diversos artículos cerámicos, mediante los aparatos apropiados y por presión moderada.

Teorías acerca de su origen. - Se han propuesto varias teorías para explicar la causa de la plasticidad en las arcillas, pero por ser una propiedad en la que intervienen varios factores para su manifestación, no ha llegado a concluirse cuál sea su motivo. Unas de las teorías que actualmente se aceptan como las más lógicas, son -- las que a continuación brevemente se exponen.

Wilson (5) anota con respecto a la plasticidad en las arcillas, que el agua químicamente combinada en ellas, asignando para éstas una representación química semejante a la dada en la Tabla I (Capítulo I), es la responsable de tal propiedad, fundándose en el hecho de que cuando se les calienta a la temperatura en que liberan totalmente sus moléculas de agua químicamente combinada (900°C, ver Tabla IX), pierden totalmente su propiedad de plasticidad.

Aunque así suceden las cosas (3), algunas autoridades consideran que la plasticidad también es debida parcialmente al grado de división de las partículas arcillosas; entre estas autoridades, Wiltaker (10) con sus trabajos acerca del efecto del tamaño de las partículas, sobre la plasticidad de la caolinita, concluyó para este mineral, que su plasticidad se incrementa a medida que se reduce el tamaño de sus partículas, indicando que el máximo de plasticidad se alcanza cuando las partículas llegan a tener una dimensión de cuatro micrones.

Por otra parte, sobre los trabajos de Bray (11) empleando la técnica de los Rayos X y de los estudios de Hummer (12) y Shaw (13) con el microscopio electrónico, quienes han a conocer que las partículas arcillosas en su mayoría tienen la forma de pequeñas placas o

de discos, Langmuir (14) y Schofield (15) sostienen que las placas arcillosas actúan de igual modo que placas grandes de vidrio superpuestas y húmedas, que fácilmente pueden ser deslizadas entre sí, aunque no separarlas jalando unas contra las otras. Piensan estos autores que esta misma condición se establece entre las plaquitas arcillosas y por la cual se desarrolla la plasticidad en la arcilla.

Los cerámicos norteamericanos en la necesidad de mejorar o alterar las propiedades físicas de las arcillas, empezaron a tener interés en la plasticidad y, en atención al efecto que en las diferentes clases de arcillas se experimenta, al tratarlas con soluciones ácidas, alcalinas o de algunas sales neutras solubles, fué como dió lugar al desarrollo de la teoría de que las "bases (cationes) intercambiables" en las arcillas, son quienes hacen que éstas sean plásticas. Para propósitos descriptivos puede decirse que el efecto consiste en que los cationes de cualquiera de las soluciones reemplazan a aquéllos de las arcillas, lo cual fué demostrado primeramente por el agricultor inglés Way (16). Graham y Sullivan (17) por tanto, -- trabajaron con seis arcillas de propiedades ampliamente diferentes, con el fin de conocer primero la naturaleza de las bases presentes en las arcillas, y luego el efecto del reemplazamiento de estas bases por otras diferentes, en relación a la plasticidad en cada arcilla.

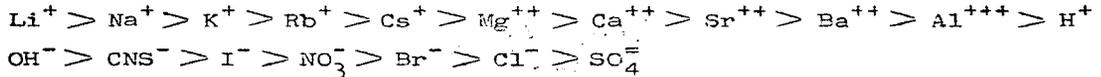
Por lixiviación ácida de las arcillas, reemplazaron a las bases de éstas por iones hidrógeno y luego las transformaron a la arcilla base, mediante la adición del catión en forma de álcali, de modo que el producto del intercambio siempre fué agua, no introduciendo así ningún otro ión que alterase los resultados. Las arcillas-hidrógeno primeramente formadas por lixiviación ácida, fueron transformadas respectivamente a arcilla-sodio, arcilla-calcio y a arcilla-magnesio, bases que encontraron como intercambiables en los materiales arcillosos que estudiaron y predominando el porcentaje de una de estas bases con respecto al de las otras. De los resultados que obtuvieron concluyeron que la plasticidad determinada por el método de torsión (15) está en el siguiente orden, de acuerdo con la naturaleza de los cationes actuando como bases intercambiables:

arcilla-H > arcilla-Ca > arcilla-Mg > arcilla-Na

De acuerdo con estos trabajos, Hauser y Johnson (18) exponen que el fenómeno de la plasticidad resulta del efecto de los cationes (bases) situados en las posiciones de intercambio en las partículas arcillosas y como propio y solo realizable en aquellas de dimensiones coloidales, porque, de acuerdo con el concepto de Gouy y Freundlich (19) acerca de la "doble capa de cargas eléctricas" características de los coloides en general, atribuyen que también se desarrolla sobre las partículas arcillosas de tamaño coloidal y sólo sobre la fractura de los cristales arcillosos, y queda constituida por aquellas cargas positivas de los cationes intercambiables y por las cargas negativas que resultan debido a la fractura del cris

tal o grupo de cristales arcillosos.

En tal situación, estos autores consideran a la vez al grado de hidratación de los iones, que según Hofmeister (20) algunos tienen un poder de hidratación en el siguiente orden:



e indican así, el motivo de la hidratación de las partículas arcillosas al tratarlas con agua, en la determinación de la propiedad de plasticidad, concluyendo, que la cohesión entre las partículas, como resultante de las cargas eléctricas sobre cada partícula coloidal arcillosa, está en razón inversa del grado de hidratación de los cationes intercambiables y así resulta que una arcilla compuesta por partículas con intensas fuerzas de atracción y delgada película de agua (debida a cationes intercambiables de bajo grado de hidratación) tiene a sus partículas muy juntas con respecto a su fase sólida (según la base de este concepto), produciendo así una masa también muy plástica. La misma arcilla formada por partículas con intensas fuerzas de atracción, pero con película gruesa de agua, debida a cationes de alto grado de hidratación como el ión sodio, las partículas estarán muy separadas entre sí con respecto a su fase sólida, produciendo entonces una masa arcillosa menos plástica. Bajo tales conceptos, queda explicada la causa de la plasticidad en las arcillas y la de su diferencia en grado entre éstas:

De estas teorías que explican el origen de la plasticidad, aun que la última es la más aceptable, por fundarse en el punto de vista físico-químico de las arcillas, puede llegarse a la conclusión de que, la plasticidad no resultaría sin el concurso de los factores que cada teoría presenta.

Determinación de la plasticidad en los materiales arcillosos. - La dificultad en la valoración de la plasticidad se aprecia fácilmente cuando se toma en cuenta a las diversas teorías que han sido propuestas para la explicación de su origen. No obstante, existen varios métodos con la ayuda de aparatos especiales (21) para el examen de esta propiedad. Los métodos seguidos por los cerámicos norteamericanos incluyen pequeñas máquinas revolventoras, aparatos de torsión, de compresión o aparatos en que se combinan estos movimientos sin embargo, como no hay medio para calcular la cantidad de agua, que cada material requiere para desarrollar su óptimo de plasticidad, resulta que la interpretación de este óptimo de plasticidad es a juicio del operador, porque con esos aparatos siempre se trabaja con pastas arcillosas con diferentes porcentajes de agua, creándose por esto una gran desventaja al determinar la plasticidad de una arcilla por medio de tales aparatos.

El método del tacto que aun prevalece, debido a su extrema sencillez, es el que no requiere ningún aparato, siendo por lo mismo -

el más rápido en el examen de esta propiedad en cualquier arcilla y efectuar una comparación inmediata entre ellas. El propósito de eliminarlo y substituirlo por los actuales métodos físicos (aparatos mecánicos), químicos y colorimétricos (22), se funda precisamente en el hecho de depender estrechamente del sentido humano, que es diferente en cada persona, y, por lo mismo, no controlable; este método, por tal motivo, crea un inconveniente en su empleo, pero es el mismo que existe al trabajar con los aparatos de acción mecánica; - el juicio del operador.

Por el método del tacto se juzgan a las arcillas como poco --- plásticas, plásticas, muy plásticas y superplásticas, y sólo la --- práctica adquirida en la determinación de la plasticidad por tal método, permite hacer una clasificación como esa.

El método del tacto es el seguido en la valoración de la plasticidad de los materiales arcillosos empleados en el desarrollo del presente trabajo. Consiste en moler en seco la arcilla y pasarla -- por un tamiz de 200 mallas. Se pesan alrededor de 100 g, se les --- agrega agua y se mezcla perfectamente; la cantidad de agua sólo es hasta formar una pasta sólida, de manera que al amasarla entre los dedos no se pegue a éstos, apreciándose "el grado" de plasticidad - por la mayor o menor lubricación desarrollada en la pasta. Pero generalmente sucede, como acaba de describirse, que no todas las partículas del material molido llegan a ser humedecidas, porque se observa que al ir agregando el agua en pequeñas porciones, se forman aglomeraciones de partículas, que es necesario deshacer para que todas las partículas se humedezcan; no obstante, así todavía no se logra que la humedad de la pasta sea homogénea, lo que imposibilita un desarrollo completo de la plasticidad; entonces se prefiere triturar al material y tamizarlo por una malla menor que la número 20 (la muestra final de los materiales muestreados para este trabajo, se hizo pasar por un tamiz de 18 mallas), pesar 1 kg y molerlo en un molino de bolas (la descripción de éste se da en el Capítulo VII) propio para pruebas de esta naturaleza y agregar agua en exceso (más o menos dos litros) y dejar moler al material en esas condiciones hasta 10 hr. para los caolines residuales y cinco horas para los silíceos. Con la molienda así efectuada, generalmente se llega a tener una desintegración de las partículas que luego fácilmente pasan el tamiz de 200 mallas, con lo que se tiene la certeza de que cada partícula llega a estar completamente rodeada de agua y así se desarrolla en cada una la correspondiente "doble capa de cargas --- eléctricas", que según la teoría rige al fenómeno de la plasticidad. El exceso de agua agregado se elimina vaciando la suspensión arcillosa así formada, sobre placas de yeso. La absorción de agua se suspende cuando la solidez adquirida por la pasta es suficiente para efectuar la determinación de la plasticidad con los dedos.

Por este método y de acuerdo con la plasticidad así observada, formé una escala de uno a diez, y la índice en la siguiente Tabla - III-

| Material   | Naturaleza del material                 | Plasticidad                      |
|------------|---|----------------------------------|
| # 1<br># 5 | Caolines residuales                     | 1 }<br>2 } Poco plásticos<br>3 } |
| # 2        | Caolines lavados<br>(Residuales)        | 4 }<br>5 } Plásticos<br>6 }      |
| # 3<br># 4 | Caolines sedimentarios                  | 7 }<br>8 } Muy plásticos         |
|            | Grupo de la Montmoril<br>nita (Tabla I) | 9 }<br>10 } Superplásticos       |

Los métodos que se desligan casi totalmente del sentido humano son los químicos y los colorimétricos, con los que llega a tenerse una interpretación numérica más correcta. Su inconveniente, sin embargo, es el mayor tiempo que requieren para efectuarse y, por lo cual, no se prefieren para el control rutinario, pero para efectuar una comprobación en los resultados de plasticidad, obtenidos por el método del tacto, determiné ésta en los mismos materiales por medio del método químico propuesto por Ralston Russell (22), quien dice, fundándose precisamente en la teoría de la plasticidad, con respecto a la existencia de bases intercambiables en las partículas arcillosas, que las arcillas pueden ser clasificadas con respecto a su plasticidad, por la capacidad de intercambio de bases que presenten. Se refiere también a los trabajos de Kelley y Dora (23) que demuestran, que las arcillas finamente molidas, incrementan su capacidad de intercambio. Y aunque Van Horn (24) dice que la actividad de superficie de las partículas arcillosas depende de la pureza de la arcilla misma, fundándose en que se ha encontrado diferente contenido de minerales arcillosos en cada una (2) (7), por el cual también exhiben diferente capacidad de intercambio de bases, aunque el tamaño de las partículas sea el mismo, puede verse de todos modos, que el método propuesto por Russell ya no depende estrechamente del juicio arbitrario del operador como en el caso de los métodos con la ayuda de aparatos mecánicos y del tacto, sino del intercambio puramente químico de los cationes propios de cada material con aquellos de los reactivos empleados.

El método que Russell propone consiste en digerir en solución valorada de ácido clorhídrico durante una hora, una cantidad conocida de arcilla. Después que la suspensión se ha enfriado y que las partículas se han sedimentado, se toma una muestra del líquido transparente y se retitula con solución valorada alcalina. El resultado se reporta como bases intercambiables, en miliequivalentes por cada 100 g de arcilla. Expone, que para propósitos prácticos, se refiera al total de bases intercambiables como iones calcio.

Otra técnica que recomienda este autor, también muy sencilla, consiste en digerir la muestra arcillosa con una solución de una sal neutra, tal como el acetato de amonio. Se filtra por decantación y se lava por decantación, con solución de acetato de amonio, finalmente con agua destilada hasta eliminación de iones alcalino-térreos en el residuo. Del total del líquido filtrado se toman partes alícuotas y se evaporan a sequedad completa, luego se someten a un calentamiento más fuerte para transformar a óxidos las sales presentes, que finalmente son cuanteados volumétricamente.

En los métodos sugeridos, el autor no menciona la separación de las sales solubles en agua, ni las que son solubles en solución ácida, como impurezas propias de las arcillas, de manera que en el resultado de los cálculos estas sales también se encuentran incluidas. Hace necesario, por lo anterior, efectuar la separación de tales sales. Por eso, siguiendo los lineamientos de la digestión con solución de ácido clorhídrico, lavé por decantación con agua destilada, hasta eliminación total de iones cloruro para aislar de esta manera la "arcilla hidrógeno" formada. A la arcilla hidrógeno la digerí con un volumen en exceso, de solución valorada de sosa, durante una hora a 70°C en baño de María. Enfríe la suspensión arcillosa hasta que alcanzó la temperatura ambiente, la aforé a 100 cc y dejé sedimentar las partículas; del líquido transparente tomé partes alícuotas que retitulé con solución valorada de ácido clorhídrico.

Los datos obtenidos en la determinación de la plasticidad por el método descrito, los reporto en la siguiente Tabla IV como miliequivalentes de iones calcio por cada 100 g de material arcilloso - que pasó el tamiz de 200 mallas.

| T a b l a I V   |   |                         |  |  |   |
|---|---|-------------------------|--|--|---|
| Plasticidad determinada por el método de intercambio de bases |   |                         |  |  |   |
| Mate-<br>rial   | Naturaleza del<br>material arci-<br>lloso | gramos<br>de<br>muestra | c. c. de<br>solución<br>0.1175 N<br>de NaOH<br>para la<br>dige-<br>stión | c. c. de<br>solución<br>0.1100 N<br>de HCl<br>para la<br>retitula-<br>ción | m.e de<br>ión Ca <sup>++</sup><br>por cada<br>100 g de<br>muestra<br>arcillo-<br>sa |
| 1   | Caolines resi-<br>duales                  | 4.170                   | 40   | 33.00  | 6.19  |
| 5   |   | 2.757                   | 40   | 36.00  | 6.07  |
| 2   | Caolín lavado<br>(residual)               | 2.635                   | 40   | 35.50  | 8.65  |
| 3   | Caolín sedimen-<br>tario                  | 1.107                   | 40   | 35.00  | 23.15   |
| 4   | Arcilla bola                              | 1.963                   | 40   | 36.00  | 12.23   |

Con los resultados anteriores puede concluirse, que la plasticidad en las arcillas es proporcional a la capacidad total de intercambio de bases que presentan.

Contracción de los materiales arcillosos. - Los materiales arcillosos difieren grandemente en su contracción, por lo que es un motivo más para efectuar una selección entre ellos y escoger a aquellos que presenten la menor contracción.

Siempre se ha observado que la cantidad de agua retenida por la masa arcillosa en el momento de la determinación de la plasticidad, por el método del tacto, es diferente para cada material arcilloso y como las mismas condiciones de humedad se requieren cuando se determina esa propiedad con aparatos mecánicos, Keith (25) designa a esa cantidad de agua retenida como "agua de plasticidad o agua libre".

Esta agua de plasticidad consiste del agua de contracción y del agua de poro, que de poderse hacer con buen éxito, sería aquella que debe agregarse al material molido y seco para transformarlo a su condición de plasticidad óptima. Keith considera además, que el agua de contracción es la parte del agua de plasticidad que cubre a cada partícula arcillosa y que actúa como separante de las partículas entre sí con respecto a la fase sólida de éstas, y quien permite el libre movimiento de unas sobre las otras. Al secarse la masa arcillosa, las partículas llegan a estar en contacto presentándose en consecuencia un decremento en volumen de la masa arcillosa, al cual se le designa como "contracción de la arcilla".

El agua de poro es la otra porción del agua de plasticidad que ocupa los intersticios o conductos capilares que se forman entre las partículas; pero generalmente se acepta que la verdadera contracción en los materiales arcillosos partiendo de su condición plástica, sólo es debida al agua de contracción, o lo que es lo mismo, la contracción llega a ser completa sin la eliminación del agua de poro.

Cálculo del porcentaje de contracción y del agua de plasticidad. - En la preparación de las pastas para tales determinaciones se siguen los lineamientos dados para la determinación de la plasticidad por el método del tacto, por el método del tacto, porque en esas condiciones la contracción de la masa arcillosa fácilmente es medida por el método de las barras que por la sencillez de método es el más comúnmente usado.

Consiste en forjar en un molde de yeso propio para el caso, 3 barras provistas de una escala graduada de 20 cm de longitud. Como su forjado se facilita mejor si tienen la forma de una pirámide truncada, se procura que la altura de ésta sea de 1 cm, las bases rectangulares con dimensiones de 23 cm para la menor y de 24 cm para la mayor y respectivamente de 4 y 5 cm de ancho. Sobre el plano de la base menor se marca la escala, la cual el molde mismo puede -

grabarla durante el forjado de la barra. La barra se desprende del molde y se seca a temperatura ambiente y luego a la temperatura de 100°C hasta lograr peso constante; se mide la distancia de separación de los límites de la escala y la diferencia con respecto a la condición húmeda de la barra, es la contracción sufrida.

La contracción medida por el método descrito sólo es lineal, - prefiriéndose a la de la contracción del volumen, por la facilidad con que es medida y porque es suficiente para conocer tal propiedad en los materiales arcillosos empleados en Cerámica.

Empleando la siguiente ecuación:

$$C \text{ (contracción)} = \left( \frac{L_h - L_s}{L_h} \right) 100$$

en donde:  $L_h$  = longitud en mm de la barra húmeda  
 $L_s$  = longitud en mm de la barra seca a 100°C  
C = contracción en por ciento.

se calculó la contracción de los materiales arcillosos en estudio y los resultados se indican en la siguiente tabla:

| T a b l a V                                       |                         |     |     |      |
|---|-------------------------|-----|-----|------|
| Contracción a 100° C de los materiales arcillosos |                         |     |     |      |
| Material  | Naturaleza del material | Lh  | Ls  | C    |
| 1   | Caolín residual         | 200 | 187 | 6.5% |
| 5   | " "                     | 200 | 190 | 5.0% |
| 2   | " lavado                | 200 | 193 | 3.5% |
| 3   | " sedimentario          | 200 | 182 | 9.0% |
| 4   | Arcilla bola            | 200 | 191 | 4.5% |

Agua de plasticidad.-- La determinación del agua de plasticidad la efectué en la forma siguiente: con una pequeña espátula introduje una porción de la misma pasta arcillosa húmeda empleada para el forjado de las barras, a un pesafiltro previamente puesto a peso -- constante a 100°C, pesé nuevamente y puse a secar a 100°C la muestra de pasta húmeda hasta lograr peso constante; la pérdida de peso la relacioné a 100 g de pasta húmeda (condición plástica). Los resultados obtenidos se dan en la siguiente tabla:

| T a b l a V I |                    |         |                 |                     |
|---------------|--------------------|---------|-----------------|---------------------|
| Material      | Peso de la muestra |         | Pérdida de peso | Agua de plasticidad |
|               | húmeda             | seca    |                 |                     |
| 1             | 9.00 g             | 6.25 g  | 2.75 g          | 26.60 %             |
| 2             | 14.50 "            | 10.75 " | 3.75 "          | 30.60 "             |
| 3             | 29.00 "            | 21.00 " | 8.00 "          | 38.10 "             |
| 4             | 65.50 "            | 42.00 " | 22.50 "         | 35.20 "             |
| 5             | 30.00 "            | 22.20 " | 7.80 "          | 26.00 "             |

Comportamiento de los materiales arcillosos frente a los electrolitos defloculantes. - Es difícil decir con exactitud cuándo se conoció por primera vez al efecto que producen ciertos electrolitos sobre las partículas arcillosas en suspensión acuosa. Este efecto, sin embargo, indudablemente que fué estudiado mediante ensayos rudimentarios, mucho tiempo antes que fuera revelada su aplicación desde el punto de vista industrial. La primera aplicación concerniente al uso de electrolitos en pastas arcillosas, con el fin de disminuir la viscosidad de éstas, se debe a Goetz (26), por lo cual solicitó patente en Alemania en 1891. Después de esta patente siguieron otras sobre el uso de varios electrolitos como defloculantes (27) y desde entonces, comúnmente fué conocida la aplicación de ciertas sales como defloculantes en la preparación de barbotinas.

La teoría relativa al mecanismo de la defloculación por medio del estudio del efecto de los electrolitos, sobre la viscosidad de suspensiones en agua de partículas de materiales arcillosos, comienza con Weber (28) quien pretendió explicar la razón de la dificultad encontrada en algunas arcillas para ser transformadas a suspensiones fluidas por adición de pequeñas cantidades de soluciones de álcalis, atribuyendo que las sales solubles presentes, por naturaleza, en las arcillas y especialmente los sulfatos, son quienes impiden que la suspensión de partículas arcillosas sea fluida con muy bajo porcentaje de agua. Fundando su razonamiento sobre la teoría de la plasticidad dada por Schloesing (26), Weber concluyó que el ion sulfato actuaba como floculante de la porción coloidal de la arcilla, lo que impedía que la suspensión arcillosa se transformase en suficientemente fluida por la adición de un electrolito alcalino, a menos que los iones interferentes fuesen previamente eliminados.

Esta explicación un poco simple de la naturaleza coloidal de las arcillas, dió lugar a una serie de estudios acerca de la constitución de ellas, con el fin de emitir un mejor entendimiento con respecto al efecto de los electrolitos sobre las suspensiones arcillosas y, como resultado de en la actualidad, se admite que la defloculación de las suspensiones arcillosas, se debe a la carga eléctrica que se establece sobre las partículas coloidales propias de la arcilla.

La interpretación desde el punto de vista físico-químico, del establecimiento de la carga eléctrica sobre las partículas coloidales arcillosas, los autores la fundan sobre el concepto de Gouy y - Freundlich (19) acerca de la "doble capa de cargas eléctricas" situadas en forma difusa sobre las partículas coloidales en general. Johnson y Norton (29) entre los primeros autores de esta teoría de la defloculación de arcillas, consideran que el fenómeno de la defloculación sucede igual que una reacción común de intercambio de bases y que lo que ocurre, por tanto, es una función de superficie en las partículas arcillosas, de modo que las reacciones de intercambio frente a los electrolitos defloculantes, toman parte de las características de aquellas reacciones de intercambio que se efectúan al reaccionar dos electrolitos entre sí.

Por lo tanto, a las arcillas y en atención a los trabajos de - Graham y Sullivan (17) acerca del origen de la plasticidad en ellas, las consideran como electrolitos coloidales (30), lo que de acuerdo con los conceptos modernos de la química de los coloidales, la estabilidad de las partículas coloidales arcillosas en suspensión depende de su habilidad para desarrollar sobre ellas una carga eléctrica de cierta intensidad y resultante de su "doble capa de cargas eléctricas difusas" (31), porque al establecerse una intensa carga eléctrica superficial en cada partícula coloidal, en una suspensión de ellas, se producirá también un máximo de repulsión entre ellas y su sedimentación, por consiguiente, llegará a su mínimo; pero cuando la carga superficial en cada partícula llega a ser cero o cercanamente a cero, se presenta una colisión entre las mismas habiendo más o menos una cohesión molecular (32) y, consecuentemente, hay formación de agregados de partículas que entonces sedimentan fácilmente, es decir, hay floculación de las partículas. La viscosidad de un sistema arcilla-agua cuando se encuentra floculando, será alta, porque la mayor parte del agua se encuentra atrapada por los agregados de partículas; en el caso contrario, cuando existe repulsión entre las partículas (defloculación), la viscosidad es baja (32).

Por otra parte, de acuerdo con la reacción de intercambio de bases que se efectúa en las arcillas, se considera que ellas son de naturaleza negativa y que reducidas a partículas de tamaño coloidal actúan como "coloides arcillosos negativos" (28), indicando con esto, que actúan como aniones al tratarlas con soluciones de electrolitos al deflocularlas.

Existen dos teorías generales relativas a la consideración del origen de la carga negativa (o cargas negativas) sobre las partículas arcillosas coloidales y aunque los estudios en que se fundan estas teorías sólo se refiere al mineral arcilloso: caolinita, las conclusiones obtenidas son igualmente aplicables al resto de minerales de su grupo, es decir, a las caolines (Tabla I, Capítulo I).

Un grupo de investigadores (33) sugirió que los grupos  $\text{OH}^-$  sobre la capa de alúmina en los cristales arcillosos, figura 1, tienen la habilidad, debida a su carácter anfótero, para poner en libertad a sus iones hidrógeno y asumir, por consiguiente, una carga

negativa. Esto hace que la partícula arcillosa adquiera las propiedades de un anión con capacidad para atraer cationes en su esfuerzo para neutralizar a sus cargas negativas. Otro grupo de investigadores (33), sostiene que las cargas superficiales negativas de las partículas arcillosas se desarrollan por "adsorción selectiva de iones" debido a la existencia de valencias insaturadas sobre los cristales arcillosos, fundándose en que, aunque puede considerarse que el cristal (de caolinita), figura 1, es eléctricamente neutro, no sucede lo mismo cuando es una fracción de cristal o fracción de un grupo de cristales, como aproximadamente se indica en la figura 2.

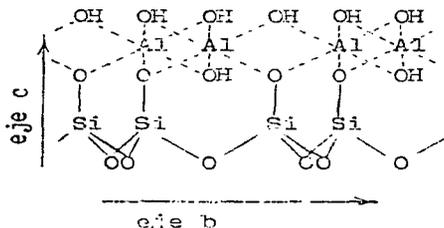


Fig. 1.- Esquema de la estructura atómica del cristal de caolinita (39)

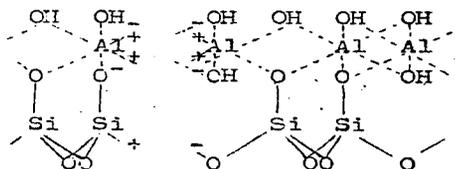


Fig. 2.- Cristal fracturado de caolinita, presentando los lugares insaturados (40)

Hauser (31) en parte está de acuerdo con esta última teoría, porque admite como improbable la adsorción de aniones por las ligaduras rotas de los átomos de aluminio y de silicio sumamente ocultos en la estructura atómica del cristal y resultantes como consecuencia de la fractura de éste, pero que la adsorción de iones OH<sup>-</sup> se efectúa sobre los átomos de oxígeno de las capas de sílice. La alta polaridad de los iones OH<sup>-</sup> adsorbidos, conduce al establecimiento de cargas negativas superficiales en la partícula arcillosa, que entonces atraen cationes en su esfuerzo para neutralizarse.

De lo anterior puede verse que el origen de las cargas sobre las partículas arcillosas coloidales, es todavía objeto de controversias y que ninguna conclusión ha llegado a ser definitiva relacionando a los sistemas arcillosos en cuanto a la formación o no de formación de la "doble capa de cargas eléctricas difusas" por cualquiera de las teorías mencionadas. Sin embargo, por las semejanzas con respecto al sistema cuya carga ha sido trazada para la adsorción selectiva de iones, mecanismo que está en favor de la presente época, la teoría de la carga sobre la partícula arcillosa coloidal, en lo que sigue, se funda sobre el desarrollo de esa carga como resultado de la adsorción selectiva de ciertos iones.

Holdridge y Francis (34) de acuerdo con los trabajos de Graham y Sullivan (17) acerca del estudio del efecto de las bases intercambiables sobre la plasticidad en las arcillas, exponen, que éstas en

general y tal como se extraen de su yacimiento, por lo menos prácticamente, están saturadas con cationes que desde luego no son iones hidrógeno, y cuando la arcilla (partículas coloidales) es suspendida en agua, estos cationes entran en disociación, pero situándose a cierta distancia de la fase sólida de la partícula, lo cual depende de su grado de hidratación, formándose de este modo el grupo de cargas contrarias, que ellos designan como "contracargas", necesarias para el establecimiento de la "doble capa de cargas eléctricas difusas".

Johnson y Norton (29) de acuerdo con Holdridge y Francis, esquemáticamente ilustran a una partícula coloidal arcillosa con su doble capa de cargas eléctricas difusas y suspendida en agua, como se presenta en la figura 3:

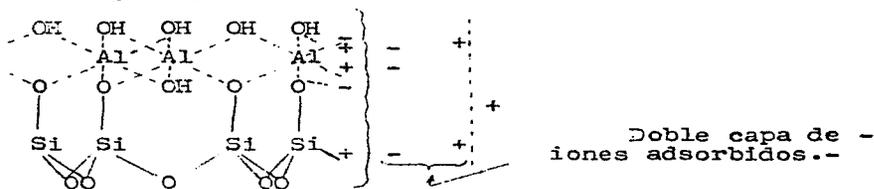


Fig. 3.- Fragmento de cristal de caolinita mostrando la posición de los iones adsorbidos (40)

Los aniones adsorbidos (signos negativos) se localizan inmediatamente sobre la superficie de la partícula, mientras que el grupo contracargas o sean también las bases intercambiables, se encuentran muy separadas y difundidas (signos positivos) quedando constituida así la doble capa de cargas eléctricas difusas de Gouy y Freundlich (29); la línea punteada representa al límite externo de la película de agua que reviste a la partícula y cuyo espesor depende del grado de hidratación de los cationes intercambiables (20).

Johnson (35), Bradfield (36), Hirshon (37) y Schofield (38) de acuerdo con Gouy y Freundlich (21) consideran a la partícula coloidal arcillosa con su doble capa iónica y agua de revestimiento, como a un condensador eléctrico, cuyo potencial puede ser medio mediante la fórmula de Helmholtz (39):

$$Z = \frac{4 \pi e d}{D}$$

en donde:

Z = potencial electrocinético

e = carga negativa total

d = promedio del espesor de la doble capa de cargas eléctricas

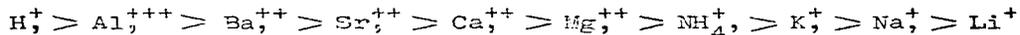
D = constante dieléctrica del medio (agua)

Z es una medida de repulsión entre las partículas coloidales y como puede ser visto, es directamente proporcional a la carga que predomina como resultado de la neutralización de los iones y al espesor de la capa de agua de revestimiento.

Las partículas coloidales arcillosas adsorberán preferentemente a los iones  $\text{OH}^-$  sobre las fracturas de sus cristales donde haya valencias sin saturar, debido también a su ruptura y cuando la concentración de otros aniones sea menor; lo cual significa en otros términos, que los iones  $\text{OH}^-$  proporcionan a la partícula coloidal la carga más intensa y, por consiguiente, al máximo valor para Z y estabilidad de la suspensión (35). Pero si la concentración de otros aniones es mayor que aquella de los  $\text{OH}^-$ , ocurrirá un intercambio -- aniónico, efectuándose éste, adsorbiendo a aquellos que proporcionen mayor estabilidad al sistema. Los siguientes iones están dados por el orden de decremento de su adsorción por las partículas arcillosas.



La adsorción de cationes por las partículas coloidales arcillosas cargadas negativamente, también siguen un orden de incremento -- de adsorción selectiva como sigue:



con los que también consideran los autores (31) (35) (36) que los iones monovalentes, con excepción del ión hidrógeno como anomalía, siempre proporcionarán mayor estabilidad al sistema arcilla-agua y por lo cual serán los preferentemente adsorbidos por las partículas. Tal consideración la fundan sobre la Teoría de la Hidratación de -- los iones debida a Hofmeister (19) y dicen que, en primer lugar, -- aisladamente estos iones en solución ya se encuentran revestidos de moléculas de agua, y que el espesor de este revestimiento aumenta -- del ión Hidrógeno al ión litio; de este modo, la facilidad para que un catión pueda acercarse a las cargas negativas sobre la partícula arcillosa coloidal, está gobernada por el grado de hidratación del catión.

El ión hidrógeno con su bajo contenido de agua de hidratación llega a estar muy cerca de las cargas negativas de las partículas -- arcillosas, lo que da lugar a que neutralice a esas cargas.

La "arcilla hidrógeno" en suspensión, resultante del tratamiento de la suspensión arcillosa con un ácido, de acuerdo con lo anterior, tendrá una fuerte tendencia a flocular, porque las partículas prácticamente están descargadas en esas condiciones. Los iones sodio, según la teoría de la hidratación, en solución acuosa se encuentran intensamente hidratados, debido a su alto poder de hidratación y su distancia de separación con respecto a las cargas negativas sobre la partícula arcillosa, cuando ya constituyen al grupo -- respectivo de contracargas, por tratamiento de la suspensión arcillosa con una solución con iones sodio, es de tal modo, que el valor

de "d" en la ecuación de Helmholtz resulta, comparativamente grande no neutralizando por tanto, a las cargas negativas de la partícula; el potencial Z, en consecuencia es máximo en cada partícula arcillosa, lo que hace que exista repulsión entre ellas y proporcione mayor estabilidad a la suspensión arcillosa, diciéndose en otros términos que la suspensión está defloculada.

En el presente trabajo, para definir más claramente el mecanismo de la defloculación de arcillas, de manera que en forma práctica quede demostrada la teoría que hace ver que se consigue la mejor defloculación de estos materiales, tratándolas con sales y álcalis de metales alcalinos, trabajé con varias de estas sustancias, agregándolas en cantidades variables a una suspensión previamente preparada de cada material arcilloso. El efecto de los electrolitos sobre estos materiales ya dados a conocer en la Tabla II, puede ser visto de manera concreta por la variación de viscosidad que se experimenta en la suspensión en agua de cada material y, además, por medio de las curvas de viscosidad; figura 5, se puede distinguir el efecto relativo de los diferentes electrolitos ensayados.

Significado de la viscosidad de suspensiones arcillosas. - La propiedad física más notable en los líquidos es su habilidad para fluir, ya que cuando se hace pasar un líquido a través de un tubo de diámetro pequeño, la velocidad de flujo depende de la naturaleza del líquido y de la fuerza que hace posible ese flujo. Helz (38) en sus estudios sobre viscosidad de líquidos, clasifica a éstos como newtonianos y como no newtonianos. Para los primeros atribuye que su velocidad de flujo y la resistencia a éste (viscosidad) están en relación constante, presentando por consiguiente un solo valor de viscosidad. Para el otro tipo de líquidos, entre los que desde luego incluye a las suspensiones arcillosas, aquella relación entre su velocidad de flujo y la resistencia a éste no es una constante, por esto es que en vista del hecho de que las suspensiones arcillosas defloculadas no son realmente líquidos verdaderos, la viscosidad -- que en ellas se observa y mide, se designa como "viscosidad aparente o consistencia", aun cuando las determinaciones sean hechas con el mismo tipo de instrumentos que aquellos usados para la medición de la viscosidad en los líquidos verdaderos (41).

Los líquidos verdaderos o newtonianos (Helz) comienzan a fluir por efecto de la fuerza causada por su propio peso. Las suspensiones arcillosas, como se verá más adelante, requerirían la aplicación de una cierta presión inicial para que comenzaran a fluir a través del orificio del viscosímetro empleado, si no fuera porque el valor de esa presión inicial está influenciada o gobernada totalmente por la naturaleza y cantidad de electrolito agregado a la suspensión para deflocularla.

Medición de la viscosidad de suspensiones de los materiales arcillosos en estudio. - Las viscosidades de los líquidos verdaderos o de las suspensiones arcillosas defloculadas cuyas propiedades de fluidez rayan en aquellas de los líquidos verdaderos, son medidas por cualquiera de los tres siguientes métodos generales (41):

- (a) Por el tiempo de flujo sometido a presión fija o variable a través de un orificio.
- (b) Según un principio de torsión con el que se requiere un -- aparato también llamado de torsión (42).
- (c) Por la velocidad de caída de una esfera metálica o de un -- émbolo buzo a través del líquido contenido en un tubo.

En las determinaciones que llevé a cabo en esta parte de mi -- trabajo, no pretendí obtener valores absolutos de la viscosidad a -- rente de las diferentes suspensiones arcillosas, sino sólo estimar la fluidez desarrollada por el efecto dado por los distintos defloculantes, dados en la Tabla VII, y que fué suficiente para obtener resultados de razonable grado de exactitud desde el punto de vista de su aplicación práctica. Para tal fin usé un viscosímetro de cons -- trucción y manejo sumamente sencillos y de los comúnmente empleados para las mediciones de viscosidad por el método general (a). Con el empleo de este sencillo viscosímetro, por otra parte, no hay necesi -- dad de transformar el resultado a unidades absolutas, lo que es --- otra ventaja en su empleo. Sin embargo, la viscosidad de las suspen -- siones en cuestión, es también la viscosidad que puede ser expresa -- da tanto en centipoises como en cc/seg.

Entonces, por el método genral (a), para medir la viscosidad - de la suspensión arcillosa defloculada, ésta se hace pasar a través de un tubo de longitud y radio conocidos y sometido a una carga hidrostática en decremento. La figura 4 muestra en detalle a las dife -- rentes partes de que consta este viscosímetro, que fué diseñado por W. Shearer (43) y con dimensiones empíricas, habiendo sido construí -- do de modo que puede ser usado con las ventajas más favorables para efectuar determinaciones en cualquiera de la variedad de suspensiones flúidas arcillosas y en particular para aquéllas que contienen partículas gruesas, es decir, de dimensiones mayores que aquéllas - de las partículas coloidales, hasta de 100 mallas (43). Consta de - un bulbo de vidrio que lleva adaptado un tapón de hule provisto de un tubo de latón de pequeño diámetro interior: 0.41 cm; de un balan -- cín de brazos iguales en peso y en longitud, que como se ve por la figura 4, en uno de ellos se cuelga el bulbo vacío y en el otro un platillo con la tara del bulbo con todo y tapón. El bulbo, que es - de vidrio, está graduado volumétricamente con tres tramos interrumpidos y marcados con los números 1, 2 y 3, cada uno de estos tramos contiene un volumen diferente, pero estando siempre en una relación constante entre sí de: 1:0.775:0.6; o sea que los volúmenes dados - por los espacios 2 y 3 se refieren al del espacio 1 como sigue:

|             |                             |
|-------------|-----------------------------|
| Espacio 1.- | 1 x 25 cc = 25 cc           |
| "           | 2.- 0.775 x 25 cc = 19.3 cc |
| "           | 3.- 0.6 x 25 cc = 15 cc     |

Pero para el caso que se refiere a las determinaciones de viscosidad en esta parte del presente estudio, sólo interesan el prime

ro y último trazos, porque con ellos se conoce un volumen de 105 cc así como el tiempo que tarda en desalojarse por su propio peso. La consideración de los demás trazos, se hace al hablar del mínimo de fluidez en el Capítulo IV.

El mecanismo de estas mediciones consiste en lo siguiente: del material arcilloso seco y previamente molido y hecho pasar por un tamiz de 200 mallas, se pesa una cierta cantidad (250 g como mínimo) y se coloca en un frasco seco de 1000 cc y de tapón esmerilado, se van agregando pequeñas porciones de agua hasta formar una suspensión homogénea y fluída por agitación brusca del frasco, pero cuidando que el total de agua agregado sea lo mínimo posible, lo que se logra hasta que no haya interrupción en el flujo de los 105 cc de suspensión al dejarlos escurrir del viscosímetro como en seguida se explica. En la suspensión así formada, se introduce el bulbo por el lugar del tapón y se succiona por el vástago hasta que la suspensión succionada rebasa un centímetro de altura sobre la llave, se cierra ésta, y por lavado con agua se elimina a la suspensión exteriormente adherida al bulbo y tapón, y se seca perfectamente, se cuelga del balancín y se determina su peso. Se hace salir la suspensión abriendo la llave, y con un cronómetro se mide el tiempo de escurri

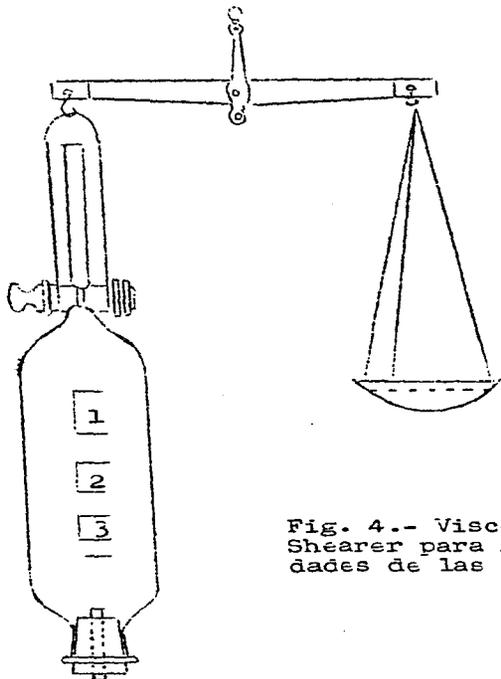


Fig. 4.- Viscosímetro de Walter Shearer para medir las viscosidades de las barbotinas.

miento de los 105 cc de suspensión limitados precisamente por el -- primero y último trazos.

Con el uso de este aparato, como se ve, se tienen en una sola operación los valores de peso específico y de viscosidad de la suspensión, y contra los valores obtenidos en la condición del tratamiento del material arcilloso simplemente con agua, se comparan -- aquellos obtenidos al tratar otras muestras del mismo material con cantidades pequeñas y sucesivas de electrolito defloculante.

En la siguiente Tabla VII indico los diversos electrolitos que elegí para el examen de defloculación de los materiales arcillosos que han sido enumerados en la Tabla II

| T a a b l a V I I                           |  |
|---|--|
| Electrolitos examinados como defloculantes. |  |
| Grupo                                       | Fórmula  |
| Alcalis                                     | NaOH   |
|   | NH <sub>4</sub> OH   |
| Sales básicas                               | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  |
|   | Silicato de sodio coloidal,<br>composición química en la -<br>Tabla XVI (Cap. III) |
|   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O     |
| Sales neutras                               | NaCl   |
|   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10H <sub>2</sub> O                                 |
| Sales ácidas                                | NH <sub>4</sub> Cl   |
| Acidos                                      | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O                     |
|   | HCl  |

Relacionando los tiempos de flujo de 105 cc de suspensión arcillosa, contra el porcentaje de electrolito agregado, se obtienen -- las curvas de la figura 5. Estas curvas, desde luego, sólo representan los datos de viscosidad de las suspensiones arcillosas tratadas con los electrolitos que actuaron como defloculantes, o sea, con -- los que se formaron suspensiones fluidas con menos cantidad de agua que la requerida sin electrolito.

Tiempo en segundos del experimento de 105 seg de suspensión.

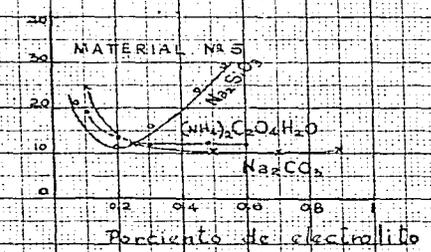
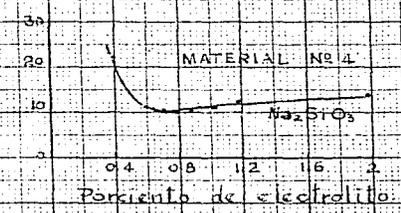
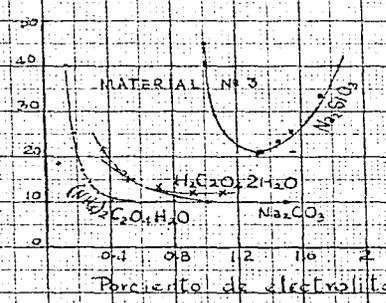
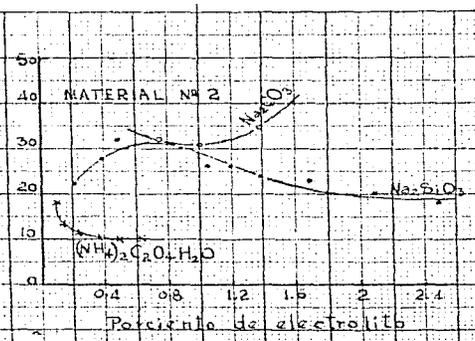
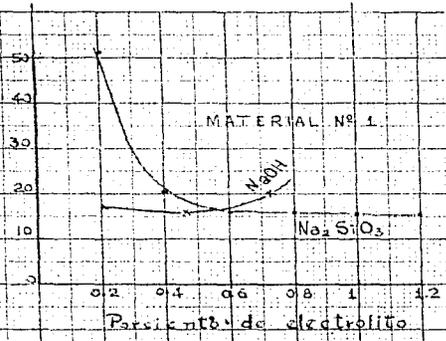


Figura Nº 5.- Curvas de defloculación de los materiales empleados en este estudio

Se observa además, que existe un mínimo de flujo debido a la disminución de la viscosidad (debida a la defloculación) de la suspensión de partículas arcillosas y que es diferente para cada electrolito; este mínimo de flujo a su vez, está dado por la mínima cantidad de agua y de electrolito agregados con respecto a la base seca del material. Los datos de estos mínimos así como de los pesos específicos respectivos de las suspensiones, están dados en la tabla VIII.

| T a b l a V I I I   |  |               |                      |                               |                 |
|---|--|---------------|----------------------|-------------------------------|-----------------|
| Tabla de porcentajes mínimos de agua y electrolito, tiempos de escurrimiento y peso específico de las suspensiones. |  |               |                      |                               |                 |
| Material No   | Electrolito  |               | Agua % mínimo en cc. | Mínimo de tiempo en seg/105cc | Peso específico |
|   | Fórmula  | % mínimo en g |                      |                               |                 |
| 1   | -  | -             | 110                  | 31.4                          | 1.360           |
|   | NaOH   | 0.20          | 110                  | no fluye                      | 1.355           |
|   | NH <sub>4</sub> OH   | 3.81          | 90                   | 15.0                          | 1.368           |
|   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0.72          | 110                  | no fluye                      | 1.360           |
|   | Silicato de sodio coloidal   | 0.40          | 69                   | 15.4                          | 1.450           |
|   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O | 0.59          | 110                  | no fluye                      | 1.369           |
|   | NaCl   | 0.40          | 110                  | no fluye                      | 1.365           |
|   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10H <sub>2</sub> O                             | 0.40          | 110                  | no fluye                      | 1.360           |
|   | NH <sub>4</sub> Cl   | 0.80          | 110                  | no fluye                      | 1.359           |
|   | HCl  | 1.70          | 110                  | no fluye                      | 1.355           |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O  | 0.60   | 110           | no fluye             | 1.352                         |                 |
| 2   | -  | -             | 100                  | 24.0                          | 1.425           |
|   | NaOH   | 0.33          | 100                  | no fluye                      | 1.422           |
|   | NH <sub>4</sub> OH   | 2.28          | 100                  | no fluye                      | 1.420           |
|   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0.72          | 61                   | 21.4                          | 1.580           |
|   | Silicato de sodio coloidal   | 0.30          | 54                   | 22.4                          | 1.659           |
|   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O | 0.26          | 80                   | 10.0                          | 1.450           |
|   | NaCl   | 1.00          | 100                  | no fluye                      | 1.419           |
|   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10H <sub>2</sub> O                             | 1.60          | 75                   | 24.6                          | 1.455           |
|   | NH <sub>4</sub> Cl   | 0.33          | 100                  | no fluye                      | 1.426           |
|   | HCl  | 0.25          | 100                  | no fluye                      | 1.420           |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O  | 0.90   | 100           | no fluye             | 1.420                         |                 |

## Continuación de la Tabla VIII

| No. | Fórmula  | mínimo<br>en g | mínimo<br>en cc. | tiempo en<br>seg/105cc | peso es-<br>pecífico |
|-----|--|----------------|------------------|------------------------|----------------------|
|     | -  | -              | 320              | 30.0                   | 1.152                |
|     | NaOH   | 0.20           | 320              | no fluye               | 1.155                |
|     | NH <sub>4</sub> OH   | 4.80           | 320              | no fluye               | 1.153                |
|     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 1.08           | 284              | 10.0                   | 1.170                |
| 3   | Silicato de -<br>sodio coloi--<br>dal  | 1.35           | 160              | 21.0                   | 1.237                |
|     | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O | 0.35           | 274              | 10.4                   | 1.180                |
|     | NaCl   | 1.40           | 320              | no fluye               | 1.150                |
|     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O                            | 1.30           | 320              | no fluye               | 1.151                |
|     | NH <sub>4</sub> Cl   | 1.00           | 320              | no fluye               | 1.149                |
|     | HCl  | 1.70           | 320              | no fluye               | 1.151                |
|     | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                | 0.40           | 255              | 22.0                   | 1.215                |
|     | -  | -              | 238              | 21.0                   | 1.205                |
|     | NaOH   | 0.50           | 238              | no fluye               | 1.195                |
|     | NH <sub>4</sub> OH   | 7.50           | 238              | no fluye               | 1.190                |
|     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 2.00           | 238              | no fluye               | 1.190                |
| 4   | Silicato de -<br>sodio coloi--<br>dal  | 0.45           | 90               | 11.0                   | 1.650                |
|     | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O | 0.35           | 238              | no fluye               | 1.200                |
|     | NaCl   | 2.40           | 238              | no fluye               | 1.190                |
|     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O                            | 1.60           | 238              | no fluye               | 1.190                |
|     | NH <sub>4</sub> Cl   | 1.00           | 238              | no fluye               | 1.190                |
|     | HCl  | 1.60           | 238              | no fluye               | 1.195                |
|     | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                | 0.70           | 238              | no fluye               | 1.190                |
|     | -  | -              | 106              | 16.2                   | 1.400                |
|     | NaOH   | 0.20           | 96               | no fluye               | 1.415                |
|     | NH <sub>4</sub> OH   | 2.30           | 106              | no fluye               | 1.370                |
|     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0.36           | 94               | 12.0                   | 1.400                |
| 5   | Silicato de -<br>sodio coloi--<br>dal  | 0.20           | 90               | 16.4                   | 1.613                |
|     | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O | 0.20           | 87               | 13.0                   | 1.604                |
|     | NaCl   | 0.60           | 106              | no fluye               | 1.395                |
|     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O                            | 0.60           | 100              | 22.0                   | 1.408                |
|     | NH <sub>4</sub> Cl   | 0.43           | 106              | no fluye               | 1.390                |
|     | HCl  | 0.49           | 106              | no fluye               | 1.389                |
|     | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                | 0.53           | 106              | no fluye               | 1.390                |

Con estos resultados experimentales de la teoría de la defloculación, ya puede preverse que por adición del electrolito defloculante apropiado a materiales del grupo del caolín, podrá conseguirse que una barbotina sea suficientemente fluida, satisfaciendo así la condición que exige el método de vaciado en la fabricación de loza.

Además, y de acuerdo también con la teoría de la defloculación de arcillas, puede concluirse, que en los materiales arcillosos que se han venido mencionando, ocurre una mayor defloculación solamente cuando los iones sodio son suministrados por hidrólisis del silicato de sodio coloidal, lo cual queda demostrado por la cantidad de agua y electrolito necesaria para hacer fluir a cada suspensión (Tabla VIII). Se encuentra también que a medida que el poder alcalino o ácido es mayor en los electrolitos, la suspensión arcillosa incrementa su viscosidad inmediatamente que se deja en reposo, de manera que sólo por agitación brusca, la suspensión es fluida. Esta propiedad muy común entre las arcillas, los tratados de Cerámica la designan como "tixotropía" (38).

Propiedades de los materiales arcillosos calcinados. - El proceso de cocción al que por separado se someten los caolines como parte de su análisis físico, no tiene otro fin que conocer la transformación que sufren y que pudieran impartir a la loza doméstica si -- con ellos se fabricase. Esto hace que sea de gran importancia saber el cambio que sufre un material arcilloso al pasar de su estado natural al calcinado (o "sancochado" como en términos industriales se explica); con el conocimiento de tales propiedades ya puede deducirse que aplicación puede tener en la elaboración de loza.

El proceso de cocción puede ser dividido en varios pasos, y -- McNamara (1) considera los siguientes:

A.- Deshidratación.

- (a) Eliminación total del agua de humedad, que se lleva a cabo entre las temperaturas de 20 y 150°C.
- (b) Eliminación del agua químicamente combinada, que sucede entre los 150 y 600°C.

B.- Oxidación. Sucede entre los 350 y los 950°C.

C.- Vitrificación. Sucede entre los 900°C y aquella del punto de fusión del material arcilloso.

Pero tales temperaturas no son límites exactos, sino variables según la composición mineralógica de cada material.

Deshidratación. - El efecto causado por la liberación del agua de humedad, ya quedó expuesto al tratar de la determinación del porcentaje de contracción por deshidratación a 100°C.

Con respecto al agua químicamente combinada, además de considerar que su liberación en parte causa contracción en la arcilla, -- transforma a ésta en un material francamente "no plástico". En el --

análisis químico se toma como pérdida por calcinación, la cual, generalmente se efectúa a 900°C. En la Tabla IX se indican los resultados del análisis químico de los caclines que se describen en este trabajo.

Oxidación.- Durante el período de oxidación todas las sustancias combustibles llegan a quemarse totalmente, y los carbonatos y sulfuros minerales llegan a transformarse a óxidos.

La mayoría de las arcillas contienen cierta cantidad de materia orgánica, sobre todo las sedimentarias (materiales No. 3 y No. 4, Tabla III), como detritus vegetales (humus), que en esta fase -- del proceso de cocción llegan a ser eliminados por combustión. El fierro, que es el metal más abundante en las arcillas como indeseable, por la coloración que imparte por calcinación, generalmente se encuentra como óxido, pero casi siempre como carbonato, sulfuro o formando parte de la composición química de las arcillas (5); por calcinación finalmente, queda como óxido férrico. El diferente contenido de fierro en los materiales arcillosos, puede verse en la Tabla IX.

Vitrificación.- La vitrificación es la etapa en el proceso de cocción de una arcilla, en que funden la mayoría de los minerales fusibles presentes en ella como impurezas. El líquido resultante de esta fusión ataca al material refractario a esa temperatura y llega a reblandecerlo parcialmente, sucediendo entonces, que la estructura de la masa arcillosa llegue a ser más cerrada y que al enfriarse se efectúe la contracción de la masa. Es claro que durante la vitrificación se forme un eutéctico entre los diferentes materiales fundentes y los refractarios, pero al recristalizar aquéllos, entonces actúen como "ligantes" de las partículas de los materiales no reblandecidos totalmente (44), impartiendo así, a la masa arcillosa, cierta resistencia mecánica.

Para la mayoría de las arcillas, probablemente su vitrificación comienza entre los 750 y 800°C, sobre todo en las sedimentarias; pero cuando se trata de materiales puros y en particular los de naturaleza residual, su vitrificación frecuentemente no comienza sino cuando se llega a temperaturas superiores a 1000°C, ya que generalmente se caracterizan por ser muy refractarios, pero particularmente existen sus excepciones, y en este trabajo deseo presentar una de ellas, la cual caracteriza aquel material que durante el curso de mi exposición he designado con el No. 5, que considerándolo como material arcilloso lo clasifico entre los residuales. Bajo este punto de vista es un caclín con alto contenido de material fundente como impureza y que por su análisis químico (Tabla IX) puede verse -- que contiene 7.53 % de álcalis como KNaO que hacen que ese material presente las propiedades de un fundente a la temperatura de cocción de la loza: 1200°C (3).

Si se atribuye que ese porcentaje de álcalis corresponde a -- aquel de feldespatos de potasio y de sodio (como impureza en el caclín) y dándoles una representación química como  $KNaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  y

| T a b l a I X   |       |       |       |       |       |                     |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|
| Composición química de los caolines descritos en el presente trabajo. |       |       |       |       |       |                     |
| Material  | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | Composición teórica |
| Análisis  | %     | %     | %     | %     | %     |                     |
| SiO <sub>2</sub>  | 71.53 | 36.51 | 51.04 | 50.85 | 65.71 | 45.50 %             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 21.64 | 34.02 | 34.95 | 32.15 | 19.00 | 39.50 %             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.00  | 0.30  | 0.64  | 0.88  | 0.80  |                     |
| CaO   | 0.35  | 0.28  | 0.75  | 0.32  | 0.46  |                     |
| MgO   | 0.20  | 0.30  | 0.68  | 0.00  | 0.18  |                     |
| KNaO (álcalis)  | 0.00  | 0.46  | 1.80  | 0.87  | 7.53  |                     |
| Pérdida a 900° C  | 7.30  | 25.16 | 10.23 | 11.89 | 3.82  | 14.00 %             |

haciendo los cálculos respectivos, resulta que el caolín contiene - 49.25 % de feldespato de sodio y potasio (1) (46); por esta razón, más bien sirve como material fundente y no como material arcilloso propiamente dicho.

Con estos antecedentes, la vitrificación propia de cada material arcilloso en examen, puede ser mejor conocida por la representación gráfica dada en la figura 6 y resultante de los porcentajes de porosidad de cada material calcinado a diferentes temperaturas.

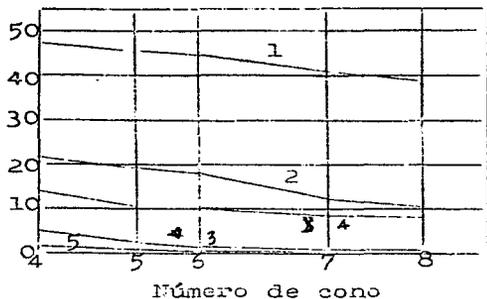


Fig. 6.-- Curvas de absorción de agua (porosidad)

Curva # 1 = Material 1  
 " " 2 = Material 2  
 " " 3 = Material 3  
 " " 4 = Material 4  
 " " 5 = Material 5

Cono # 4 = 1165°C  
 " " 5 = 1180°C  
 " " 6 = 1190°C  
 " " 7 = 1210°C  
 " " 8 = 1225°C

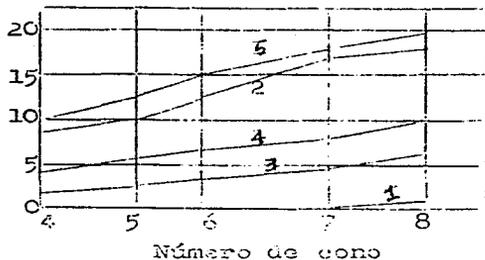


Fig. 7.-- Curvas de contracción por calcinación de los materiales arcillosos empleados.

Curva # 1 = Material 1  
 " " 2 = Material 2  
 " " 3 = Material 3  
 " " 4 = Material 4  
 " " 5 = Material 5

Un medio más para interpretar el grado de vitrificación en estos caolines, está dado por el porcentaje de contracción que presenta cada uno, a las mismas temperaturas a que fueron calcinados para obtener los de porosidad. Los resultados están dados por las curvas de la figura 7. Las determinaciones de porosidad, como de contracción, las efectuó con barras forjadas por el mismo método ya descrito para aquella determinación de la contracción por deshidratación a 100°C.

Prácticamente, con los datos de porosidad es suficiente para conocer la propiedad de vitrificación de un material arcilloso y de una pasta para la fabricación de loza; interpretándose la propiedad de porosidad, como el poder de absorción de agua a la temperatura de ebullición de ésta, durante una hora, relacionando al peso de la muestra húmeda a temperatura ambiente, con cien gramos de la muestra seca.

(b) Materiales cerámicos no plásticos.- Los materiales no plásticos que intervienen en la composición de una barbotina, son: los feldespatos, la piedra caliza (mármol) y el cuarzo.

Los feldespatos usados en esta rama de la cerámica son los minerales formados por silicatos de aluminio y de sodio o de potasio anhidros; como ejemplo de estos materiales se tiene a la ortoclasa:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  y a la albita:  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (1) (5). Como los materiales arcillosos, tampoco se localizan en forma aislada, sino generalmente mezclas de los dos y también predominando uno de ellos como puede concluirse por los resultados de sus respectivos análisis químicos en la Tabla X y por el mayor o menor porcentaje de uno de los metales alcalinos como óxidos.

A su vez los feldespatos, también se encuentran asociados con otros minerales que los impurifican. Los óxidos de hierro son la impureza que más preocupa a los técnicos en la fabricación de loza; pequeñas cantidades de estas impurezas (menos de 1% referido como  $Fe_2O_3$ ) imparte suficiente color crema al feldespato cuando es calcinado, lo que hace degradar la calidad del material como fundente. Otro tipo de impureza muy común es la sílice libre como arena fina; algunos feldespatos llegan a contener hasta 25% de ésta (3) como en el caso de ciertos feldespatos granulados; pero esta impureza no llega a ser un problema tan serio, puesto que fácilmente es separada en su mayor parte, tamizando al material.

Los feldespatos son empleados en la fabricación de loza invariablemente como material fundente y ligante. Son el medio de adición de fundentes alcalinos insolubles en agua, variando las temperaturas de su fusión según la pureza de los mismos.

La composición química de un feldespato para tales propósitos está dada como sigue y que procede del Estado de Puebla:

| T a b l a X                           |            |
|---------------------------------------|------------|
| Composición química de un feldespato. |            |
| A n á l i s i s                       | Resultados |
| SiO <sub>2</sub>                      | 68.70 %    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 19.51 "    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 0.23 "     |
| CaO                                   | huellas    |
| MgO                                   | huellas    |
| Na <sub>2</sub> O                     | 9.18 %     |
| K <sub>2</sub> O                      | 2.14 "     |
| Pérdida por calcinación a 900° C.     | 0.57 "     |

Por presentar el caolín que he representado con el No. 5 un alto contenido de material fundente, mi intención es emplearlo como tal en lugar de un feldespato propiamente dicho, para la preparación de barbotinas; de este modo, por otra parte, se consigue reducir el costo de estas pastas.

Piedra caliza.— Es el mineral en que predomina el carbonato de calcio. Es de los minerales más ampliamente distribuidos en la corteza terrestre y que existen en todos los grados de pureza y por lo mismo en diferente forma, por lo cual, reciben diferente denominación (46). Los yacimientos se consideran de origen orgánico (marino) resultantes de la sedimentación de los esqueletos y carapachos de pequeños animales marinos muertos, resultando la variedad más pura de material calcáreo; de origen inorgánico a partir de la solución de carbonato de calcio resultante de la acción de las aguas saturadas de CO<sub>2</sub> sobre los silicatos de calcio (46); estos yacimientos -- que son los más abundantes, generalmente se encuentran en masas superficiales en la corteza terrestre, conteniendo impurezas como sílice, alúmina, sulfuros y óxidos de fierro, carbonato de magnesio, etc., en cantidades variables.

Aquellos de procedencia marina generalmente se localizan como vetas, siendo los más puros por ser de origen orgánico. Pero la piedra caliza más pura de que se dispone en nuestro país para el propósito de la fabricación de loza, es aquella variedad conocida como "mármol" que se localiza en masas superficiales. Debido a la reducida cantidad de impurezas en este mineral, se ha determinado su uso en esta rama de la Cerámica como fundente, que como el feldespato, también es un medio de adición de material fundente en condición insoluble.

| T a b l a X I                                   |              |              |
|---|--------------|--------------|
| Composición química de algunas piedras calizas. |              |              |
| Localización.                                   | Jalapa, Ver. | Apasco, Mex. |
| Análisis  | %            | %            |
| SiO <sub>2</sub>                                | 0.54         | 0.40         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0.42         | 0.31         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0.18         | 0.32         |
| CaO   | 55.22        | 55.01        |
| MgO   | 0.19         | 0.28         |
| Pérdida a 900° C                                | 43.30        | 43.25        |

**Cuarzo.**— El cuarzo: SiO<sub>2</sub>, como materia prima para la fabricación de loza, es otro de los materiales no plásticos más importantes. Es la forma de la sílice libre que se emplea como ingrediente refractario, dada su alta resistencia a la temperatura de cocción, — en la variedad de loza doméstica. Su propiedad refractaria se utiliza para conseguir que la loza conserve su forma durante todo el período de su cocción, ya que debido a la acción de los fundentes — agregados a la pasta arcillosa, el artículo fabricado con ella se — tuerce o deforma por su propio peso al recibir el calor de la máxima temperatura de cocción; el cuarzo lo impide actuando como sostén o armazón del resto de materiales componentes de la pasta (47) y a su vez reduce el poder contráctil de ellos.

Igual que los materiales anteriores, se elige aquél con menor porcentaje de impurezas, sobre todo de óxidos de fierro. Con esto — puede verse que la aceptación que puede tener un cuarzo en la fabricación de loza blanca, depende de su pureza y no de su origen ni de la forma cristalográfica como se localice en la Naturaleza. Los — cuarzos aceptables para la fabricación de estos productos presentan el análisis químico dado en la Tabla XII.

| T a b l a X I I   |                  |                                |                                |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Análisis químico de algunos cuarzos mexicanos para la fabricación de loza blanca. |                  |                                |                                |
| Localización  | A N A L I S I S  |                                |                                |
|   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Estado de Puebla  | 98.88 %          | 0.29 %                         | 0.38 %                         |
| Estado de Oaxaca  | 98.48 "          | 0.84 "                         | 0.46 "                         |
| Estado de México  | 98.69 "          | 0.90 "                         | 0.21 "                         |

Método del análisis químico.- El método seguido para el análisis químico de los materiales descritos, es aquél recomendado en casi todos los libros que tratan de los análisis industriales para minerales no solubles en ácidos como son las arcillas, los feldespatos y los cuarzos.

Brevemente, consiste en hacerlos solubles mediante disgregación con carbonato de sodio anhidro a una temperatura entre 800 y 950°C, o con una mezcla en partes iguales de carbonato de sodio y carbonato de potasio anhidros a la misma temperatura anterior; después de esto, se insolubiliza la sílice por extracción con ácido clorhídrico concentrado, se separa por filtración y con el filtrado se efectúa la separación del resto de cationes, siguiendo una marcha sistemática semejante a aquélla del análisis cualitativo.

Para el caso de la piedra caliza, aunque soluble parcialmente en ácidos, también se disgrega con el fin de solubilizar a las impurezas no solubles en ácidos, siguiendo, por tanto, una técnica igual al método anterior.

### Capítulo III.- Ensayos para determinar la fluidez de la pasta empleando diversos electrolitos defloculantes.

Efectuado el examen de las principales propiedades de los materiales empleados en la fabricación de loza vaciada, queda ahora por examinar el comportamiento de la mezcla en proporción definida de los materiales arcillosos y no arcillosos, como componentes de una barbotina, con los electrolitos que mejor deflocularon a los arcillosos en forma aislada.

La barbotina en sí, depende de los materiales arcillosos que sean más sensibles a los defloculantes, motivo por el cual se hizo el estudio anterior, porque de lo que primeramente se trata al prepararla, es que adquiera suficiente fluidez de manera que facilite el proceso de su vaciado. En el presente caso los materiales descritos en el Capítulo anterior son sensibles a los defloculantes (sulfato de sodio coloidal) como puede verse en la Tabla VIII; pero son la arcilla bola (material No. 4, Tabla II) y el caolín lavado (material No. 2) como regla general, la base a la cual se agregan otros materiales arcillosos y no arcillosos para desarrollar las propiedades necesarias en una barbotina, porque se ha visto que dado su alto grado de dispersión en agua, aun sin la presencia de defloculantes, se consigue mantener en suspensión al resto de materiales, sobre todo de los no arcillosos que sedimentan más rápidamente.

Es difícil hacer recomendaciones considerando la propia cantidad de arcillas bola que deba intervenir en la composición de una barbotina, así como del resto de materiales; no obstante, los límites razonables son de 4 a 20% y como resultado de la práctica, ha sido conveniente emplear dos o más tipos de arcilla bola, porque de este modo se consigue disminuir las posibles dificultades para lograr desarrollar las mejores propiedades en ella, debido a la diferente calidad y cualidades de los caolínes.

El papel del caolín lavado en las barbotinas consiste en lo siguiente: al hacer una suspensión sin más material que una o varias arcillas bola y tratar de obtener loza por vaciado de la suspensión previamente defloculada, las partículas arcillosas que primeramente se depositan sobre la superficie del molde de yeso, llegan a estar en tan íntimo contacto con esa superficie y entre sí, que impiden el paso del agua de suspensión, con el fin de que se sigan depositando más partículas, o el arrastre de las partículas efectuado por el agua y debido a la absorción de ésta por el molde (como se verá en detalle en el Capítulo V) es tan lento, que hace que el espesor deseado para el artículo, por depósito de las partículas, se forme en un período muy grande de tiempo y no uniforme, sino con secciones más gruesas que otras. Consecuentemente, es necesario introducir a la suspensión así formada, un material arcilloso de igual sensibilidad a los electrolitos defloculantes, que las arcillas bola y que modifique tal comportamiento de éstas, de modo que la absorción del agua por el molde sea rápida, dando lugar a que el depósito de las

partículas sobre la superficie del molde, hasta alcanzar el espesor deseado para el artículo que se "vacía", se efectúe en un mínimo de tiempo.

Aquella es la función que en general desempeña: los caolines - lavados (47), aunque también puede decirse que los materiales francamente no arcillosos contribuyen a establecer un buen drenaje para el agua de suspensión, durante el vaciado de la loza, ya que intervienen en un porcentaje mayor de 50% del cual no menos de 30% corresponde al cuarzo.

En términos generales, se ha establecido que, para <sup>que</sup> una barbotina presente las mejores ventajas en la fabricación de loza vaciada, debe reunir ciertos requisitos que según Schramm y Hall (48) son -- los siguientes:

- (a) Bajo contenido de agua.
- (b) Mínimo de viscosidad.
- (c) Homogeneidad en el tamaño de las partículas.
- (d) Sedimentación muy lenta de las partículas.

El control de las barbotinas, por consiguiente, además de la - previa selección de materiales, se efectúa por medio de la determinación de viscosidad y peso específico. Sujetándose entonces a la - prescripción que Schramm y Hall dan, presento la proporción de los diferentes materiales que intervienen como componentes de cinco barbotinas e indicada en la Tabla XIII. Las barbotinas con los números 2, 3, 4 y 5, se formaron variando la proporción de materiales de la No. 1 (inicial) con el fin de elegir al final de las pruebas respectivas, a aquella que además de ajustarse con buen éxito a los requisitos anteriores, su rapidez de vaciado, frecuentemente considerada como primer factor, sea satisfactoria, y no anotada en lista alguna de factores controlantes, porque es la resultante de aquéllos antes dados y de los necesarios para satisfacer al proceso de vaciado, como se verá en el Capítulo V.

Debe notarse que el material No. 3 aunque sedimentario, es de propiedades físicas muy diferentes al No. 4 (como ya quedó expuesto en el Capítulo (II)), pero se le hace intervenir en la composición - de las barbotinas de este trabajo, como si reuniese las propiedades de una arcilla bola (material No. 4, Tabla VIII) con el fin de hacer posible su aplicación parcial o total en pastas fluidas, y por otra parte, observar claramente la influencia de un material muy plástico y no sensible a los defloculantes, sobre los demás materiales -- que componen a la barbotina.

| T A B L A X I I I                                     |         |              |     |     |     |
|---|---------|--------------|-----|-----|-----|
| Proporción de materiales de las barbotinas en estudio |         |              |     |     |     |
| Barbotinas  | Inicial | Modificadas. |     |     |     |
|   | 1       | 2            | 3   | 4   | 5   |
| Material No.  | %       | %            | %   | %   | %   |
| 3 (sedimentario)                                      | 12      | 6            | 6   | -   | -   |
| 4 (arcilla bola)                                      | 3       | 10           | 11  | 16  | 25  |
| 2 (caolín lavado)                                     | 13      | 12           | 13  | 12  | -   |
| 1 (caolín residual)                                   | 12      | 10           | 11  | 10  | -   |
| 5 (caolín residual)                                   | 14      | 18           | 19  | 18  | 22  |
| Cuarzo  | 43      | 36           | 32  | 36  | 44  |
| Mármol  | 3       | 2            | 2   | 2   | -   |
| Rotura de loza calcinada                              | -       | 6            | 6   | 6   | 9   |
|   | 100     | 100          | 100 | 100 | 100 |

Sobre la proporción anterior se fija un peso total de materiales y con respecto a éste, se calcula aquél que de cada uno debe intervenir en la composición. En el presente caso trabajé con 1500 g como peso total de materiales para cada barbotina, quedando entonces la tabla anterior como se indica en la Tabla XIV.

Ajuste de las suspensiones.- Si sólo se usa agua en la preparación de las barbotinas, se necesitará una gran cantidad de ella como puede deducirse de los datos de la Tabla VIII del Capítulo II, dando lugar a una gran contracción con probable deformación de la pieza vaciada. El uso del electrolito apropiado en la defloculación de los materiales arcillosos, causa aproximadamente la misma fluidez requiriendo menor cantidad de agua, y aunque se encontró mejor defloculación en presencia de iones sodio, producidos por hidrólisis del silicato de sodio coloidal, los ensayos de defloculación de las mezclas de materiales, de acuerdo con la composición dada en la tabla, se efectuaron con los siguientes electrolitos que desde luego le siguieron en calidad como defloculantes de arcillas en condición aislada (Tabla VIII) y con el fin de concluir si se les puede usar o no como defloculantes de las barbotinas que se describen.

Electrolitos: (a) Carbonato de sodio anhidro e industrial de 99.51 % de pureza.

| T a b l a X I V   |         |                         |      |      |      |
|---|---------|-------------------------|------|------|------|
| Peso en gramos de cada material que interviene en la composición de cada barbotina. |         |                         |      |      |      |
| Barbotinas  | Inicial | M o d i f i c a d a s . |      |      |      |
|   | 1       | 2                       | 3    | 4    | 5    |
| Material Mtl.   | g       | g                       | g    | g    | g    |
| 3   | 180     | 90                      | 90   | -    | -    |
| 4   | 45      | 150                     | 155  | 240  | 375  |
| 2   | 195     | 180                     | 195  | 180  | -    |
| 1   | 180     | 150                     | 165  | 150  | -    |
| 5   | 210     | 270                     | 285  | 270  | 330  |
| Cuarzo  | 645     | 540                     | 480  | 540  | 660  |
| Mármol  | 45      | 30                      | 30   | 30   | 30   |
| Rotura  | -       | 90                      | 90   | 90   | 135  |
| Total   | 1500    | 1500                    | 1500 | 1500 | 1500 |

- (b) Sosa industrial de 97% de NaOH y 2.5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- (c) Hidróxido de amonio industrial de 51% de hidróxido de amonio.
- (d) Oxalato de amonio industrial de 99.3% de pureza.
- (e) Silicato de sodio coloidal industrial con 54.84% de sólidos (Tabla XVI)

Ensayando de una en una a las barbotinas, agregué los 1500 g. de materiales a un molino de bolas propio para estos ensayos (la acción mecánica de molienda de materiales se describe en el Capítulo VII) y entonces, para la determinación de la cantidad total necesaria tanto de agua como de electrolito, comencé por agregar 35% de aquella y 0.1% de éste, y a partir de estas condiciones seguí agregando pequeñas cantidades de las mismas substancias, hasta lograr que la mezcla de materiales así formada, presentase la suficiente fluidez, de manera que los materiales fuese fácilmente molidos durante un período de tiempo no mayor de 12 horas (3), ya que las partículas de los arcillosos fueron todas aquellas que pasaron el tamiz de 18 mallas y las de los no arcillosos (cuarzo, mármol y rotura de loza calcinada) por el tamiz de 40 mallas en atención a su mayor dureza.

Con esto, las pruebas estimativas de la viscosidad de cada una de las barbotinas resultantes, operando nuevamente con el viscosímetro de Shearer (43) quedan limitadas también a la medición de la velocidad de flujo de la suspensión, causado por el propio peso del volumen de ésta, que llena al bulbo del aparato, figura 4 (Capítulo II).

No existen valores límite con respecto a este tipo de ensayos que definan la propiedad o impropiiedad de una barbotina; no obstante, como primer paso para apreciar la calidad a que debe ajustarse, fundamentalmente se considera el peso específico de la barbotina -- que debe ser lo máximo posible (por adición de la menor cantidad necesaria de agua para su preparación) y el tiempo que tarda en escurrir cada volumen de ella, representado respectivamente por cada -- uno de los tres espacios interrumpidos y marcados en el bulbo de vidrio con los números 1, 2, y 3 (ver figura 4, Cp. II); estableciéndose que cuando estos tiempos resultan iguales, la suspensión está completamente defloculada, comportándose entonces como un líquido -- (newtoniano), en el cual, la velocidad de flujo es directamente proporcional y constante con la presión, que en este caso está dada -- por el peso del volumen de barbotina que se ensaya.

La plasticidad de la barbotina en las condiciones anteriores -- es nula, pero cuando el tiempo de escurrimiento es diferente en cada uno de los espacios numerados del viscosímetro, aumentando del -- segundo al tercer espacio, con respecto al del primer espacio, quiere decir que aun existe cierto grado de plasticidad en la suspensión (43) y consecuentemente, la defloculación es incompleta en la porción arcillosa.

En tales términos y asignando para cada barbotina un período -- de 10 horas de molienda (con una velocidad de rotación de 3600 r.p.m. impartida al molino de bolas) para lograr la homogeneidad de la suspensión, en cuanto al tamaño de sus partículas, se observó en todas las barbotinas la ausencia de esa igualdad de los tiempos de -- flujos al operar inmediatamente después de la molienda de los materiales, con el viscosímetro de Shearer; entonces, para ajustar cada -- suspensión a esa condición de igualdad de tiempos de flujo, fué necesario agregar todavía pequeñas cantidades de agua y de electrolito.

Trabajando con cada una de las barbotinas como se acaba de indicar, obtuve los datos que presento en la siguiente Tabla XV, que son las cantidades de agua y de electrolito que cada una de ellas -- necesitó para fluir después de sus 10 horas de molienda.

Con excepción de las barbotinas tratadas con silicato de sodio coloidal, las demás eran flúidas sólo por agitación brusca y floculaban también por reposo como en el caso de las suspensiones arcillosas que trata el Capítulo II. Esta propiedad, "tixotropía" como Helz (38) la designa, puede verse por la cantidad de agua que cada barbotina requiere para fluir (Tabla XV), que todavía persiste en -- estas suspensiones, y aunque disminuye notablemente en ellas, no --

| T a b l a X V  |               |               |               |               |               |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Barbotinas   | 1             | 2             | 3             | 4             | 5             |
| Electrolito y agua.  | %             | %             | %             | %             | %             |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>Agua  | 2.80<br>92.00 | 2.60<br>71.50 | 2.05<br>69.00 | 2.30<br>74.00 | 1.08<br>81.00 |
| Silicato de sodio coloidal<br>Agua   | 0.70<br>46.00 | 0.50<br>40.00 | 0.55<br>41.00 | 0.50<br>40.00 | 0.30<br>37.00 |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O<br>Agua | 0.71<br>54.00 | 0.55<br>69.00 | 0.50<br>73.00 | 0.60<br>84.00 | 0.75<br>90.00 |
| NaOH<br>Agua   | 1.00<br>66.00 | 0.80<br>51.00 | 0.75<br>51.00 | 0.71<br>50.50 | 0.65<br>80.00 |
| NH <sub>4</sub> OH<br>Agua   | 1.65<br>71.00 | 1.20<br>45.00 | 1.05<br>46.00 | 0.93<br>50.00 | 0.90<br>68.00 |

son aceptables por el mayor porcentaje de agua que requieren para fluir, si se les compara con las defloculadas con el silicato de sodio coloidal que ha sido el mejor.

El ajuste a las condiciones de bajo contenido de agua y de electrolito defloculante, siempre ha sido un problema en la defloculación de arcillas y de barbotinas, motivo por el cual fué mi intención haber trabajado con una variedad de electrolitos y observar el efecto causado en tales suspensiones.

Defloculando entonces a la serie de barbotinas sólo con el silicato de sodio coloidal, cuyo análisis químico reporto en la Tabla XVI, en la Tabla XVII presento los datos que obtuve a este respecto y por los cuales considero que así las barbotinas se ajustan más a las prescripciones que dan Schramm y Hall (48), arrojando una distribución final con respecto al tamaño de las partículas componentes de cada barbotina, dada en la Tabla XVIII, suficiente para lograr que la sedimentación de las mismas sea muy lenta, y con un cierto grado de dispersión referido ya por el tiempo de flujo de las suspensiones, Tabla XVII.

| T a b l a X V I  |         |
|--|---------|
| Análisis químico del silicato de sodio coloidal e industrial, empleado como defloculante |         |
| SiO <sub>2</sub>   | 39.07 % |
| Na <sub>2</sub> O (álcalis)  | 15.70 " |
| Pérdida por calcinación a 900° C   | 45.16 " |
| Proporción de la materia sólida:   |         |
| Na <sub>2</sub> O : 2.57 SiO <sub>2</sub>  |         |

| T a b l a X V I I                               |                 |                       |                 |  |      |      |
|---|-----------------|-----------------------|-----------------|--|------|------|
| Resultados finales del ajuste de las barbotinas |                 |                       |                 |  |      |      |
| Barbotinas                                      | A g u a % total | Electro lito. % total | Peso específico | Flujo medido en segundos, de los espacios: |      |      |
|   |                 |                       |                 | 1  | 2    | 3    |
| 1   | 46              | 0.70                  | 1.7550          | 32.6                                       | 32.8 | 33.2 |
| 2   | 40              | 0.50                  | 1.7611          | 36.2                                       | 36.2 | 37.0 |
| 3   | 41              | 0.55                  | 1.7600          | 35.8                                       | 36.2 | 37.6 |
| 4   | 40              | 0.50                  | 1.7810          | 28.6                                       | 29.0 | 30.6 |
| 5   | 37              | 0.30                  | 1.7910          | 15.0                                       | 15.0 | 15.0 |

| T a b l a X V I I I   |                     |        |        |        |        |
|---|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| Distribución del tamaño de las partículas dada en gramos por cada 100 cc de barbotina |                     |        |        |        |        |
| Tamaño de las partículas.   | E a r b o t i n a s |        |        |        |        |
|   | 1                   | 2      | 3      | 4      | 5      |
| 20 + 30 mallas  | 0.00                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 40 + 50 "   | 0.00                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 60 + 70 "   | 0.12                | 0.10   | 0.15   | 0.09   | 0.00   |
| 80 + 90 "   | 0.35                | 0.26   | 0.25   | 0.30   | 0.00   |
| 100 + 110 "   | 0.40                | 0.33   | 0.37   | 0.31   | 0.09   |
| 120 + 130 "   | 0.75                | 0.68   | 0.86   | 0.70   | 0.22   |
| 140 + 150 "   | 1.75                | 1.44   | 1.60   | 1.51   | 0.37   |
| 160 + 170 "   | 1.80                | 1.56   | 2.00   | 1.70   | 0.42   |
| 180 + 190 "   | 4.30                | 4.80   | 4.91   | 4.50   | 1.06   |
| 200 + todas las de tamaño inferior - - - -  | 114.00              | 128.09 | 124.36 | 126.98 | 133.94 |

#### Capítulo IV.- Determinación del mínimo de fluidez y plasticidad óptima de la pasta.

Las suspensiones fluidas de la mezcla de materiales cerámicos como se expone en el Capítulo anterior, no son realmente suspensiones de partículas coloidales de modo que pueda juzgárseles desde el punto de vista estrictamente coloidal.

Las dimensiones que se atribuyen a las partículas coloidales tienen los límites de 0.001 y 0.000001 de milímetro (19), y las que forman a estas barbotinas, en gran porcentaje, están muy lejos de ser consideradas como pertenecientes a las de dimensiones de la zona coloidal.

Este tamaño heterogéneo de las partículas componentes de las barbotinas en estudio, resulta de moler juntos durante 10 horas --- (36000 revoluciones del molino de bolas) a todos los materiales e iniciada su molienda con partículas que pasaron los tamices de 18 y 40 mallas (Capítulo III). Este inconveniente puede evitarse dejando moler más tiempo a la barbotina o bien preparando a ésta con los materiales previamente molidos por separado hasta la finura deseada, de modo que sólo por agitación de la mezcla de ellos se obtenga la suspensión por adición de la correspondiente cantidad de agua y de electrolito. Este último método muy común en las fábricas de loza de los Estados Unidos (49), en nuestro país implica mayor costo en la producción, porque es de verse que requiere la instalación de mayor número de molinos, tanques de almacenamiento para cada suspensión en agua del material molido, filtros prensa, etc.

Las barbotinas, entonces, más bien pueden ser consideradas como sistemas polidispersos y consistiendo de cantidades comparativamente pequeñas de partículas coloidales y aportadas casi totalmente por los materiales arcillosos como a continuación queda comprobado por los análisis a este respecto.

El método seguido para la determinación de los diferentes tamaños de las partículas en los materiales empleados para el desarrollo de este trabajo, se funda en la sedimentación de las mismas, -- empleando la pipeta de Andreasen, figura 8, y por la aplicación de la Ley de Stokes.

Andreasen (50) encontró que la Ley de Stokes puede ser aplicable a partículas cúbicas o de forma irregular, pero del mismo peso que las correspondientes esféricas, por lo cual idó su aparato de sedimentación. Este aparato, como puede verse por la siguiente figura 8, consta de un frasco de vidrios de 6 cm de diámetro interior y graduado en centímetros (escala de 20 cm) por su parte exterior.

Cuando se afora hasta la marca superior de la escala, el volumen contenido equivale a 550 cc. Consta de un tapón esmerilado por cuya parte central pasa el vástago de una pipeta y soldado a aquél;

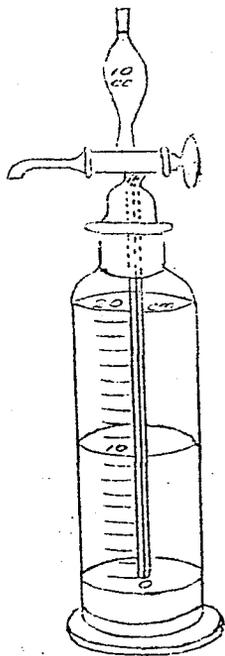


Figura No. 8.- Pipeta de Andreasen empleada para el examen del tamaño de las partículas.

la punta de la pipeta coincide con la marca inferior (cero) de la escala y situada a 2.5 cm del fondo del frasco. La pipeta es de 10 cc de capacidad y está provista de una llave de dos pasos, uno para absorber y otro para expulsar al exterior el volumen de suspensión pipeteada que se recibe en un vaso o cápsula tarados para su evaporación.

La ventaja principal de este aparato está en la inmovilidad -- del mismo durante el tiempo empleado para el análisis y porque tampoco hay la necesidad de quitar y volver a poner el tapón-pipeta al extraer la muestra de suspensión, evitando así cualquier agitación de ésta.

La pipeta de Andreasen, sin embargo, no es muy útil para separaciones por sedimentación de las partículas de dimensiones inferiores a 0.5 micrones, debido a que la sedimentación de ellas requiere mucho tiempo y porque la Ley de Stokes ya llega a ser inaplicable --

para esas condiciones desde el punto de vista práctico. Para el propósito del presente estudio, por lo tanto, no fué necesario considerar a la fracción de partículas de tamaño inferior a 0.5 micrones, sino como incluida en el porcentaje de aquéllas de tamaño inferior a 0.8 micrones que fué el tamaño límite a que se llegó en este análisis.

Método.- Andreasen (50) y Vinkler y Lason (51) recomiendan -- que para la clasificación de los diferentes tamaños de las partículas en los materiales arcillosos con la pipeta descrita, la muestra en cuestión sea dispersada en todo lo que razonablemente sea posible y sin que esta operación requiera mucho tiempo.

A este respecto, el silicato de sodio coloidal fué el empleado como dispersante para los materiales arcillosos ya descritos en el curso de este trabajo, y que ahora toca analizarlos con respecto a la distribución en el tamaño de sus partículas, por ser el que mejor se comportó como defloculante de ellos (Tabla VIII, Capítulo II)

G.A. Loomis (52) por otra parte, recomienda comenzar esta clase de análisis con la muestra de arcilla formada por partículas de cuatro mallas, pesar 5.50 g calculados sobre la base seca de la arcilla, colocarlos en un frasco de 250 cc de capacidad y de boca ancha; añadir 200 cc de agua destilada y dejarlos en remojo durante 24 horas; después de esto añadir la cantidad de defloculante para la dispersión completa, tapar herméticamente el frasco y agitarlo durante 17 horas haciéndolo girar sobre su eje más corto acondicionándolo dentro de un molino de bolas vacío, de modo que al girar éste, por rotación, se efectúe tal agitación.

Las 17 horas de agitación fué el límite en que se efectuó la completa dispersión de las partículas de las arcillas que estos autores examinaron.

La técnica, sin embargo, no es aplicable a las arcillas residuales, como los materiales No. 1 y No. 5 de la Tabla II del Capítulo II, que por su mayor dureza no se desintegran simplemente por agitación con agua. Por tal motivo, al operar con estos materiales y con el fin de partir de las mismas condiciones en todos los materiales en este análisis, se hizo una ligera modificación en cuanto a la manera de dispersarlos, consistiendo en referir la dispersión y por tanto, la distribución del tamaño de sus partículas, del material previamente molido y hecho pasar por el tamiz de 200 mallas, ya que es la finura a la cual, en mayor porcentaje, se llega por mollienda de los mismos materiales al formarse cada barbotina, como se ha demostrado por el análisis hecho con tamices y ya indicados los resultados en la Tabla XVIII (Capítulo III).

Trabajando entonces con cada material arcilloso así preparado, se pesaron 5.5 g de él (calculados en base seca a 110°C), se pusieron en un frasco de boca ancha con tapón esmerilado y se añadieron 150 cc de agua destilada, se agitó durante cinco minutos y se agregaron 10 cc de solución de silicato de sodio coloidal (análisis que

mico en la Tabla XVI) equivalente a 0.52151 g de silicato; se volvió a agitar el frasco durante cinco minutos, se vació la muestra así dispersada al frasco graduado de sedimentación del aparato de Andreasen, se aforó con más agua destilada hasta la marca superior de la escala, completando así un volumen de 550 cc de suspensión y se agitó hasta perfecta homogenización.

En las condiciones anteriores, la suspensión de partículas tuvo una concentración en peso de las mismas de 1% y 0.09482 % de defloculante.

Al frasco se le colocó su tapón-pipeta y se observó el momento en que cesó el movimiento del menisco de la suspensión; este instante, de acuerdo con el método (52), se tomó como punto de partida para contar el tiempo de sedimentación de las partículas.

Las muestras que se extrajeron, de 10 cc cada una, se tomaron con los siguientes intervalos a partir del instante de reposo del menisco: 3 y 30 minutos; 1.30, 4, 8, 24, 48 y 96 horas. Estos intervalos, aunque elegidos arbitrariamente, fueron suficientes para conocer la distribución del tamaño de las partículas que pasaron el tamiz de 200 mallas.

Los volúmenes extraídos de 10 cc de la suspensión se colocaron en pesafiltros puestos a peso constante a 110°C y se evaporaron a sequedad completa a la misma temperatura; del peso resultante por diferencia de pesos, se calculó el porcentaje de partículas extraídas en cada 10 cc pipeteados y con respecto a la concentración inicial de 1%, descontando previamente el peso de la parte de electrolito: 0.0052 g de sólidos por cada volumen de 10 cc extraído, aproximando en todas las pesadas y cálculos hasta la cuarta cifra decimal.

El tamaño de las partículas se calculó aplicando la ecuación de la Ley de Stokes en atención a la velocidad de caída de las partículas,  $h/t$ , y contenidas precisamente en cada volumen extraído de la suspensión. Esta ecuación queda expresada como sigue:

$$r = \sqrt{\frac{9 h \eta}{2 (D_1 - D_2) g t}}$$

en donde:

$r$  = radio de las partículas considerándolas como esféricas.

$\eta$  = viscosidad del medio suspensor (agua: 0.010559 poises).

$h$  = altura en cm desde el menisco de la suspensión a la punta de la pipeta en el momento de extraer la muestra.

$D_1$  = peso específico del material arcilloso (Tabla XIX)

$D_2$  = Peso específico del medio suspensor (agua: 0.9986 a 18°C)

$g$  = constante de gravitación (978.23 cm/seg<sup>2</sup> en la C. de México)

t = tiempo en segundos.

El peso específico de los materiales arcillosos lo determiné por el método del picnómetro (49) y empleado petróleo, defecado -- con una porción de los mismos materiales arcillosos, en lugar de -- agua para evitar los posibles errores debido a la hidratación intensa que se efectúa en las arcillas en presencia de agua. Los valores de los pesos específicos obtenidos se indican en la siguiente Tabla XIX.

El valor del peso específico del agua y de su viscosidad a 18° C (temperatura del agua destilada con que se hizo el análisis de cada material) se tomó de la tabla de constantes físicas del agua dadas por J.H. Ferry (53).

Haciendo substitución de valores en la Ecuación de la Ley de Stokes y las operaciones respectivas, la ecuación para cada material arcilloso resulta como se presenta en la Tabla XIX.

| T a b l a X I X |                 |                               |
|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| Material No.    | Peso específico | E c u a c i ó n               |
| 1               | 2.5140          | $r = 7.31 \sqrt{\frac{h}{t}}$ |
| 2               | 2.5752          | $r = 7.17 \sqrt{\frac{h}{t}}$ |
| 3               | 2.5670          | $r = 7.18 \sqrt{\frac{h}{t}}$ |
| 4               | 2.5300          | $r = 7.27 \sqrt{\frac{h}{t}}$ |
| 5               | 2.5951          | $r = 6.90 \sqrt{\frac{h}{t}}$ |

en donde:  
r está dada en micrones.  
h en cm.  
t en minutos.

Los datos originales para los materiales analizados de los cuales resultaron las curvas y gráficas de la figura 9, que representan a la distribución del tamaño de las partículas, están dados en la Tabla XX, en donde el tamaño de las partículas se considera como diámetro en micrones.

La porción de partículas coloidales arcillosas presente en las barbotinas de la Tabla XVIII (Capítulo III) y calculada de acuerdo con los datos de la Tabla XIV (Capítulo III) y aquéllos de la figura 9 (Capítulo IV) y anotada en la siguiente Tabla XXI, es entonces la única con carácter como para ser la causante de cualquier consecuencia en la defloculación de las barbotinas que se describen, cuyas propiedades, por tanto, son funciones de esa porción coloidal arcillosa.

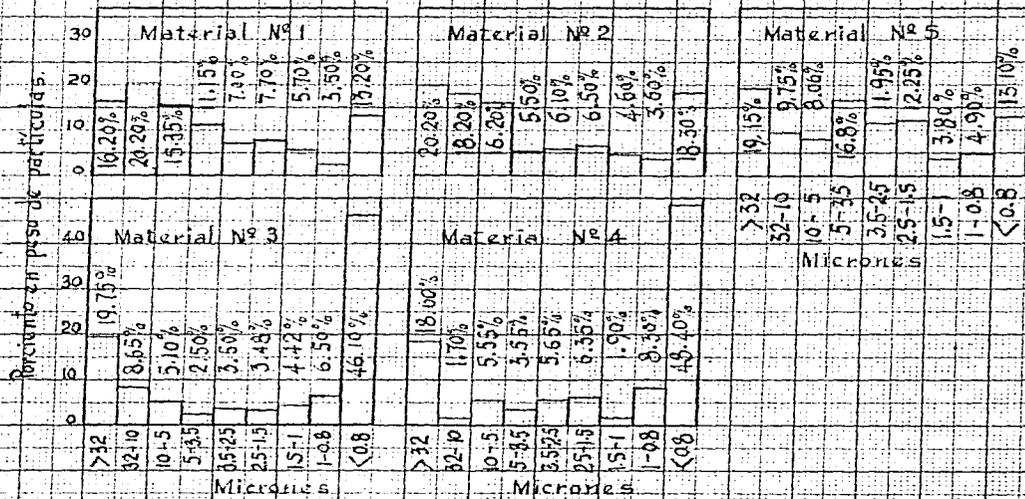
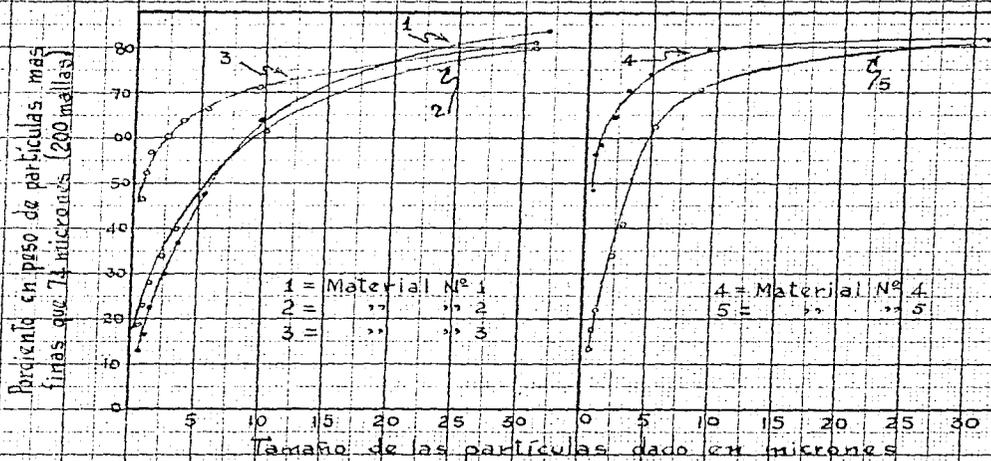


FIGURA N° 9.- Distribución del tamaño de las partículas en los materiales arcillosos empleados en este estudio.

| T a b l a X X  |   |       |       |       |
|--|---|-------|-------|-------|
| Clasificación del tamaño de las partículas en los materiales arcillosos molidos a 200 mallas |   |       |       |       |
| Diám. en micrones  | 38.23   | 11.75 | 6.72  | 4.22  |
| Material No.   | Porcentaje en peso de partículas de tamaño inferior al indicado |       |       |       |
| 1  | 83.80   | 63.60 | 48.25 | 37.10 |
| 2  | 80.00   | 61.80 | 45.60 | 40.10 |
| 3  | 80.25   | 71.60 | 66.50 | 64.00 |
| 4  | 81.40   | 79.70 | 74.15 | 70.60 |
| 5  | 80.55   | 78.60 | 62.80 | 46.00 |
| Diám. en micrones  | 2.88  | 1.60  | 1.13  | 0.80  |
| Material No.   | Porcentaje en peso de partículas de tamaño inferior al indicado |       |       |       |
| 1  | 30.10   | 22.40 | 16.70 | 13.20 |
| 2  | 34.00   | 27.50 | 22.90 | 18.13 |
| 3  | 60.50   | 57.02 | 52.60 | 46.10 |
| 4  | 64.95   | 58.60 | 56.70 | 48.40 |
| 5  | 34.05   | 21.80 | 18.00 | 13.10 |

| T a b l a X X I   |         |         |         |         |         |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| Contenido coloidal arcilloso en las barbotinas, calculado de acuerdo con los datos de la Tabla XIV y los de las gráficas de la Figura 9 |         |         |         |         |         |
| Barbotinas  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       |
| Partículas coloidales   | 15.35 % | 16.33 % | 17.45 % | 17.25 % | 18.09 % |

En atención entonces al diferente tamaño de las partículas que forman a las barbotinas, éstas no pueden ser consideradas como suspensiones coloidales verdaderas. Consecuentemente, la defloculación de barbotinas consistirá en establecer una suficiente dispersión de sus partículas coloidales arcillosas, con el fin de reducir la fuerza que se opone al deslizamiento entre sí (viscosidad) de todas las que intervienen en su composición, y con lo cual, se logre mantener la "fluidez" necesaria en esas suspensiones.

Con los materiales no arcillosos no se efectuó el anterior examen por ser prácticamente inertes a los defloculantes, no obstante, no deja de considerarse que también proporcionan partículas coloidales aunque en un porcentaje muy pequeño, ya que debido a su dureza y por la forma descrita en que se han preparado las barbotinas en este trabajo, sus partículas difícilmente llegan a reducirse hasta los tamaños de la zona coloidal.

La viscosidad de la suspensión (barbotina) es entonces una medida de su respectivo grado de defloculación, dependiendo ambas propiedades de aquella cantidad añadida de electrolito defloculante.

Preparando nuevamente otra serie de las mismas barbotinas y -- agregando solamente la respectiva cantidad de agua para obtener los mismos pesos específicos (Tabla XVII), progresivamente incrementé el porcentaje de silicato de sodio coloidal, y relacionando en un eje de coordenadas a los valores obtenidos en las determinaciones de viscosidad, con la ayuda del viscosímetro de Shearer (Figura 4), y el porcentaje de defloculante agregado para causar esas viscosidades, resultaron las curvas dadas en la siguiente figura 10, numeradas respectivamente con el mismo número dado a las barbotinas.

Cada una de las curvas de la Figura 10 consiste de cinco puntos, de los cuales dos representan porcentajes deficientes de defloculante, uno a la correcta cantidad para la defloculación completa (punto de inflexión) y los dos restantes a una defloculación con exceso de electrolito.

El punto de inflexión de cada una de las curvas indica al porcentaje mínimo de electrolito que cada una de las barbotinas requiere para que su porción coloidal arcillosa se encuentre completamente defloculada, y es el punto al cual, corresponde, por lo tanto, el mínimo de viscosidad, estableciéndose en tales condiciones, que el flujo de cada volumen respectivamente representado en el bulbo del viscosímetro por los números 1, 2, y 3, prácticamente se efectúa en el mismo tiempo, variando sólo en fracciones de segundo el flujo del volumen del espacio número 3.

Por esta igualdad o casi igualdad de tiempos que tardan en desalojarse los tres volúmenes interrumpidos del aparato, queda determinado "el mínimo de fluidez" o de flujo de las barbotinas, satisfaciendo así el requisito de fluidez en ellas y que deben presentar como aquel preliminar a su vaciado.

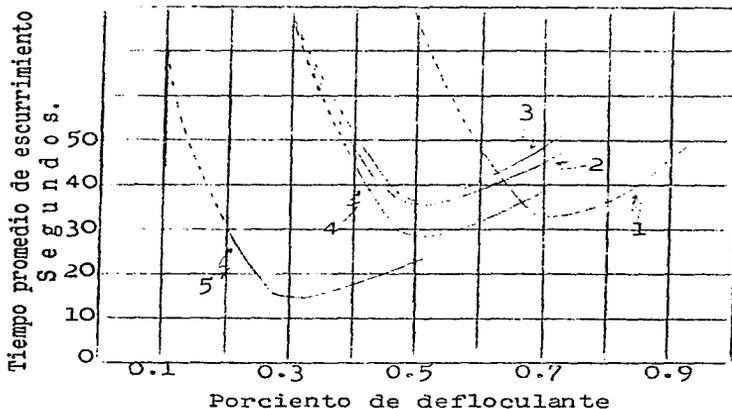


Fig. 10.- Curvas de defloculación de las barbotinas preparadas de acuerdo con la composición dada en la Tabla XIII (Capítulo III).

El número asignado para cada curva corresponde a aquél dado para las barbotinas.

El porcentaje necesario de electrolito para obtener ese mínimo de fluidez en cualquiera de las barbotinas, está en estrecha relación con el tipo de material plástico predominante, y así puede verse que en la curva No. 1 correspondiente a la barbotina No. 1, en donde la cantidad de material arcilloso No. 3 es cuatro veces mayor que la del material No. 4 (arcilla bola), se requiere mayor porcentaje de defloculante que en las restantes para llegar al punto de inflexión.

La importancia práctica del mínimo de fluidez en las barbotinas, es que se logre con el mínimo de defloculante y de agua a fin de obtener un alto peso específico de ellas. Sin embargo, con lo anterior todavía no queda definida completamente la calidad de la barbotina como suspensión de partículas, sino hasta que se ha observado como se comporta en el vaciado de la loza, lo cual es tema del siguiente capítulo y con lo que finalmente ella queda como aceptable o no para trabajarla en gran escala.

En cuanto a la obtención del mínimo de fluidez reuniendo los requisitos anteriores, puede establecerse que las arcillas con una plasticidad intermedia según la graduación dada en la Tabla III del Capítulo II, son preferibles para la composición de una barbotina,

ya que como ha quedado demostrado desde el mismo capítulo (curvas de la figura 5) requieren menor cantidad de defloculante y agua para formar una suspensión de alto peso específico y suficientemente fluida.

El concepto anterior, obtenido de manera práctica, puede ser explicado también considerando que la defloculación de las arcillas, como exponen Johnson y Norton (29), consiste en una reacción común de intercambio de bases de modo que su sensibilidad a los defloculantes está en relación directa con la capacidad de intercambio de bases. Esto se confirma con las barbotinas No. 1 y No. 5, en donde como ya se dijo, los materiales No. 3 y No. 4 intervienen en mayor proporción y por lo que es claro que presenten límites muy distantes con respecto al porcentaje requerido de defloculante; la capacidad de intercambio de bases de esos materiales es muy diferente, los datos a este respecto están dados en la Tabla IV del Capítulo II.

La plasticidad es otra de las propiedades indispensables en las barbotinas para loza doméstica, y lo es con el fin de que al vaciar el artículo exista en él suficiente cohesión entre las partículas y para que él mismo retenga la forma impartida. Esto hace forzoso entonces agregar un material arcilloso que la posea y que sea sensible a los electrolitos defloculantes, o bien como en el presente caso que se trata de emplear en barbotinas a un caolín muy plástico con alta capacidad de intercambio de bases (material No. 3), mezclarlo con otro también plástico pero de baja capacidad de intercambio, hasta encontrar un equilibrio entre ellos y el resto de materiales componentes de la barbotina, de modo que ésta resulte con un mínimo de fluidez y peso específico aceptables.

La plasticidad en suspensiones fluidas, por tanto, queda definida claramente por la cantidad de material plástico que en ellas interviene como ingrediente, que si por defloculación (de acuerdo con la teoría, Capítulo II) llega a anularse la plasticidad aportada, sólo sucede mientras se encuentra presente el agua suspensora de las partículas, pero la atracción que se manifiesta entre ellas al eliminar el agua llega a ser aproximadamente la misma, o dicho en otra forma, la plasticidad aportada por el material plástico se restablece al solidificar la barbotina.

En atención a lo anterior, puede atribuirse que el grado óptimo de plasticidad en una barbotina, queda establecido por el mayor contenido de material plástico que ella pueda tolerar, de manera que se ajuste a las condiciones necesarias para presentar un mínimo de fluidez aceptable con bajo porcentaje de agua.

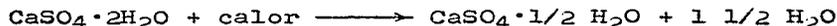
## Capítulo V.- Proceso de vaciado de la pasta fluída.

El vaciado en esta rama de la Cerámica es un método de elaboración de loza a partir de barbotinas. La barbotina se vierte a un molde hueco de yeso que debe estar completamente seco. Debido a la porosidad del molde, éste absorbe agua de la barbotina al mismo tiempo que las partículas componentes de ésta se depositan sobre la superficie de aquél. El espesor de la capa de partículas continúa aumentando así a medida que el tiempo de contacto de la barbotina con el molde se prolonga; el hueco del molde llegaría a ser ocupado completamente por una masa sólida húmeda de partículas, si se procura llenar con más suspensión al espacio dejado por el agua que es absorbida. Al cuerpo resultante en la forma descrita se le designa como "vaciado sólido" (54).

El depósito de partículas y, por tanto, de absorción de agua de la barbotina, pueden ser interrumpidos en el momento que se desea, vertiendo del molde el resto de barbotina que quede. Por este método se fabrica la mayor parte de loza hueca, motivo por el cual a este proceso se le conoce como "método de vaciado hueco o de corteza".

El proceso de vaciado de barbotinas está fundado, por tanto, en el efecto debido a la absorción de agua de la suspensión por los moldes de yeso. El estudio a este respecto consiste entonces en establecer condiciones tanto para los moldes de yeso como para las barbotinas, con el fin de que el vaciado de éstas resulte satisfactorio. Dos de las principales condiciones que deben presentar las barbotinas ya quedaron satisfechas y expuestas en los dos últimos capítulos que están dadas por el mayor peso específico y el mínimo de viscosidad en ellas. El resto de propiedades de las barbotinas y que se refieren al vaciado de las mismas, quedan expuestas en el curso del presente capítulo.

Moldes de yeso.- Condiciones para ser empleados en el proceso de vaciado.- Los moldes de yeso se preparan por fraguado del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) previamente calcinado entre los  $180^\circ$  y los  $200^\circ\text{C}$  (55), temperaturas entre las cuales se efectúa la siguiente reacción:



El sulfato de calcio con media molécula de agua que se conoce como "yeso calcinado o yeso mate", tiene la propiedad de reaccionar con el agua para formar nuevamente  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; esta reacción de hidratación es lo que se conoce como fraguado del yeso mate, transformándose en una masa sólida, rígida y muy porosa.

La técnica en la preparación de los moldes de yeso consiste en lo siguiente. El yeso calcinado se mezcla con agua tan rápidamente como es posible para evitar un fraguado parcial, y en forma de sus-

pensión flúida se vierte a la matriz (modelo) en la cual se deja -- que solidifique. La matriz también es otro molde generalmente tam-- bién hecho de yeso, solo que previamente recubierto de una delgada película de suspensión de jabón en agua, con el fin de que sea fá-- cil el desprendimiento del molde y la matriz y dé lugar a que la su-- perficie de aquél en contacto con la película de jabón sea completá-- mente lisa.

El comienzo de la reacción de hidratación se conoce por un lige-- ro espesamiento que adquiere la suspensión y seguido de liberación de calor, incrementándose ésta a medida que la reacción avanza; la solidificación continúa rápidamente y 15 o 20 minutos después el -- molde se separa de la matriz, de modo que ya haya adquirido sufi-- ciente resistencia. Prácticamente se ha encontrado que cuanto mayor es la cantidad de agua empleada para el fraguado, se obtiene mayor poder de absorción (49), pero también una estructura más débil que hace que el servicio dado por molde sea corto.

Puede decirse entonces que las condiciones fundamentales que -- deben reunir los moldes de yeso para el vaciado de barotinas, son -- aquellas dadas por el mayor poder de absorción y la mayor duración. Estas condiciones, sin embargo, son siempre incompatibles (49), por lo que me concreté únicamente en determinar el poder de absorción -- de un yeso fraguado con la proporción de yeso y agua como 100 : 75 en peso (55), por inmersión en agua destilada de cubos de yeso fra-- guado de 5 cm de arista y secos a la temperatura ambiente; el tiem-- po de inmersión de cada cubo se indica en la curva de la figura No. 11, en donde también se indican los datos obtenidos y como cc de -- agua absorbidos por centímetro cuadrado del área del cubo, en fun-- ción del tiempo de inmersión.

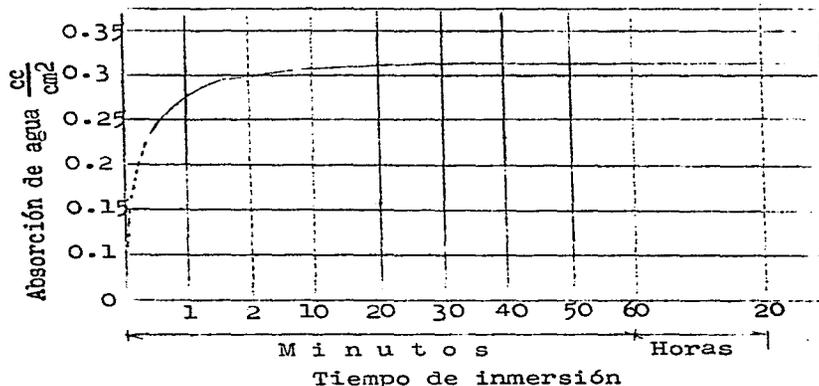


Fig. 11.-- Curva de la velocidad de absorción de agua por los moldes de yeso

El yeso empleado, industrial, tuvo el siguiente análisis químico a partir de su condición calcinada o sea como yeso mate:

|                    |         |
|--------------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>   | 1.84 %  |
| CaSO <sub>4</sub>  | 91.01 % |
| Pérdida<br>a 900°C | 6.65 %  |

Trabajando con los moldes preparados como se acaba de indicar, el vaciado de las barbotinas ajustadas de acuerdo con los datos de la Tabla XVII (Capítulo III), consistió en determinar en cada una de ellas:

- (a) La velocidad de vaciado.
- (b) Retención de agua por la pieza vaciada.
- (c) Contracción.
- (d) Porosidad.

(a) Velocidad de vaciado. - De las propiedades características de las barbotinas en su vaciado, la más importante es aquella que se establece por el desplazamiento de agua a través de los conductores capilares que se forman entre las partículas componentes de la suspensión al depositarse sobre la superficie del molde y al absorber éste esa parte de agua de la suspensión en contacto con el molde.

Aunque la suspensión fluida de cualquiera de las barbotinas no es un sol verdadero, sino un sistema formado por partículas de diverso tamaño como ha quedado indicado en las Tablas XVIII, XX y XXI, pero siendo semejante su comportamiento frente a los defloculantes con aquél de las suspensiones coloidales, el vaciado de las barbotinas puede traducirse también como una transformación de sol a gel, causado por la absorción del agua (fase dispersante) por el molde. Esta gelificación de la suspensión en la superficie de contacto -- con el molde de yeso llega a ser tan consistente que hace que a medida que crece el espesor de la capa de partículas depositadas, de crezca la velocidad de transferencia del agua a través de esa capa.

Es de gran importancia entonces, trabajar con barbotinas que - al ser vaciadas, como se acaba de exponer, presenten un rápido drenaje del agua, consiguiendo asimismo el mayor depósito de partículas en menos tiempo. Esta propiedad de las barbotinas es a lo que - en otras palabras se le designa como "velocidad de vaciado".

El método que más se ajusta para la determinación de la propiedad anterior y que comúnmente recomiendan los cerámicos norteamericanos (48), consiste en determinar el peso de la pieza vaciada inmediatamente que puede ser desprendida del molde y referir el peso resultante al tiempo que se dejó en contacto la barbotina con el molde, más aquel tiempo en que invertido el molde hasta completo escurreamiento del resto de barbotina, la pieza vaciada haya adquirido la suficiente rigidez de modo que sea fácil su desprendimiento del

molde y no esté propensa a deformarse por su propio peso. Además, así se conoce el grueso adquirido por la pieza vaciada (espesor de la capa de partículas) en el tiempo fijado para la determinación y es considerado como el medio de que puede valerse para fijar aquél de la loza que se fabrique en gran escala.

A lo largo de esta línea determiné la respectiva velocidad de vaciado de las barbotinas y con el fin de hacer una comparación entre ellas con respecto a esta propiedad, fijé para todas el mismo tiempo de contacto con el molde de yeso: 25 minutos, de los cuales, 15 minutos fueron para el depósito de partículas y 10 minutos para el escurrimiento del resto de la suspensión y la solidificación completa de la pieza vaciada. Los resultados obtenidos los presento en la Tabla XXII como peso promedio de las piezas secas.

(b) Retención de agua por la pieza vaciada.— Las piezas vaciadas en el momento de ser desprendidas del molde presentan cierto grado de humedad, debido a la retención parcial, por las partículas, del agua empleada como medio de dispersión. La cantidad de esta agua retenida y calculada en por ciento de base húmeda por aplicación de la siguiente ecuación:

$$\text{Retención } R = \frac{P_h - P_s}{P_h} \times 100$$

en donde:  $P_h$  = peso en gramos de la pieza húmeda.  
 $P_s$  = peso en gramos de la pieza seca a 100°C

también la presento en la misma tabla XXII. El agua retenida por las partículas en la pieza vaciada, no es otra que la constituida por el agua de contracción y de poro, de las cuales ya se trató al hablar de las propiedades físicas de los materiales arcillosos en el Capítulo II.

(c) Contracción.— Para la determinación de esta propiedad, misma que se determinó en cada material arcilloso por secado a 100°C y por cocción (Capítulo II), en las barbotinas, se vaciaron tiras de sección trapezoidal de 4.14 cm<sup>2</sup> y con longitudes 15.4 cm y 16 cm de base menor y mayor respectivamente. Marcando sobre cualquiera de las bases una distancia de 10 cm inmediatamente que fué desprendida del molde, primeramente también se coccaron a temperatura ambiente y luego a 100°C hasta peso constante, se midió nuevamente la distancia entre los dos trazos marcados y la diferencia fué lo que se consideró como el porcentaje de contracción (con respecto a los 100 mm) al secar a 100°C.

Sobre la otra base de la tira ya seca, se marcó nuevamente una distancia de 10 cm y en tales condiciones se calcinó la tira a la temperatura de 1225°C (temperatura a la cual puede trabajarse en gran escala con estas barbotinas). Los resultados obtenidos en estas dos clases de contracción empleando la fórmula dada en la página 14, los presento en la Tabla XXII.

(d) Porosidad. - En cuanto a la propiedad de porosidad, como ya quedó expuesto en el Capítulo II, depende del grado de vitrifica---

| T a b l a X X I I                                  |                            |               |                         |               |                   |                             |                                |                   |           |
|--|----------------------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------|
| Cualidades de vaciado de las barbotinas en estudio |                            |               |                         |               |                   |                             |                                |                   |           |
| No. de barbotina                                   | Peso de la pieza húmeda    | Peso promedio | Peso de la pieza seca   | Peso promedio | Retención de agua | Contracción lineal al secar | Contracción lineal al calcinar | Contracción total | Porosidad |
|  | g                          | g             | g                       | g             | %                 | %                           | %                              | %                 | %         |
| 1  | 90.32<br>89.79<br>88.95    | 89.68         | 70.12<br>69.32<br>69.78 | 69.40         | 22.61             | 2.5                         | 2.5                            | 5.0               | 18.10     |
| 2  | 85.79<br>87.15<br>86.35    | 86.43         | 67.52<br>68.61<br>67.95 | 68.02         | 21.30             | 2.5                         | 2.5                            | 5.0               | 8.00      |
| 3  | 90.74<br>90.11<br>90.65    | 90.30         | 71.28<br>71.20<br>71.35 | 71.28         | 21.03             | 2.5                         | 4.2                            | 6.6               | 8.20      |
| 4  | 99.51<br>98.77<br>100.35   | 99.54         | 77.43<br>77.91<br>78.60 | 77.98         | 21.65             | 2.5                         | 5.0                            | 7.5               | 8.50      |
| 5  | 108.52<br>110.05<br>109.37 | 109.31        | 86.32<br>87.45<br>87.01 | 86.92         | 20.04             | 1.0                         | 1.5                            | 2.5               | 10.85     |

ción producido durante la cocción y que a su vez se determina por el poder de absorción de agua del material arcilloso o, en este caso, de la loza calcinada. El método seguido para la determinación de esta propiedad en la loza vaciada y calcinada, es el mismo que para los materiales arcillosos en forma aislada. Los datos que obtuve a este respecto y calculados por aplicación de la siguiente fórmula, los presento también en la anterior tabla XXII.

Fórmula:

$$\text{Porosidad } P = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100$$

en donde:  $P_h$  = peso en gramos de la pieza húmeda.  
 $P_s$  = peso en gramos de la pieza seca.

De acuerdo con los límites de porosidad establecidos para la loza doméstica semivitreosa: de 8% a 12% (56), las barbotinas en estudio, con excepción de la No. 1, quedan dentro de esta categoría.

El cambio en tamaño de la loza vaciada debió a la contracción de las pastas por secado y cocción, así como la porosidad resultante, son las propiedades principales en el control de producción, -- por lo cual son también las mismas que finalmente determinan que -- cualquier barbotina sea o no propia para la fabricación de loza vaciada teniendo en cuenta la clase que de ésta se desee producir.

La contracción por secado, desde luego, es controlada por la cantidad de material arcilloso contráctil (Tabla V), pero fundamentalmente también por la cantidad de agua que interviene en la barbotina, la cual depende, como se ha visto, del electrolito empleado -- como defloculante y de la capacidad de intercambio de bases del material arcilloso.

## Capítulo VI.- Efecto del exceso de defloculante sobre la fluidez de la pasta.

Los resultados prácticos en relación a la producción de barbotinas de alto peso específico han estado de acuerdo con la teoría de la defloculación de arcillas (Capítulo II), porque la mejor dispersión de ellas, en efecto, ocurre cuando los iones sodio están presentes en las posiciones de intercambio de sus partículas coloidales, y, a su vez, las reducciones de viscosidad de las suspensiones formadas han dependido del electrolito que actúa como defloculante al llevarlas a esas condiciones que prescribe la teoría.

Sin embargo, a las barbotinas como se han descrito en los capítulos anteriores, solamente se les ha considerado hasta el límite de su defloculación en que se consigue un mínimo de su viscosidad respectiva y caracterizado por el punto de inflexión de las curvas de viscosidad presentadas en la figura 10 (Capítulo IV), en el cual de acuerdo con la teoría, el potencial Z es máximo sin que en el medio de dispersión exista exceso de defloculante. En lo que sigue, por tanto, se presenta que la viscosidad de las barbotinas aumenta y vuelve a disminuir por adición sucesiva de otras pequeñas porciones de defloculante.

Con respecto a la adición de defloculante más allá del punto donde se logra el máximo potencial de Z (Ecuación de Helmholtz; página 18) en los sistemas coloidales arcillosos, exponen los autores de la teoría de la defloculación (57), que el exceso de defloculante causa la reducción de la intensidad de la carga eléctrica e de la doble capa de cargas eléctricas que está sobre cada partícula coloidal, porque el exceso de defloculante que naturalmente se disocia en el medio de dispersión, produce iones que hacen presión sobre la doble capa de cargas eléctricas y hacen que las cargas positivas que integran a la capa exterior de la doble capa, lleguen a acercarse más a las cargas negativas (capa interior de la doble capa eléctrica) iniciándose entonces la neutralización de la carga de la partícula y avanzando la neutralización (decremento del potencial Z) a medida que el exceso de defloculante se hace mayor por adición de posteriores porciones de él. En el presente caso que es el silicato de sodio coloidal el empleado como defloculante de las partículas coloidales arcillosas, y debido a la reacción de intercambio de bases que primeramente se efectúa al deflocularlas, serán los iones sodio los que actúan como cargas positivas (contracargas) en la doble capa de cargas eléctricas de las partículas, y consecuentemente debido al exceso de defloculante, los que por presión de los iones sodio, oxhidrilo y las moléculas de los ácidos silícico y metasilícico producidos por la hidrólisis del defloculante (silicato de sodio coloidal o vidrio soluble como comercialmente también se le conoce (x)) neutralizarán a las cargas negativas de las

- (x) El silicato de sodio coloidal que en el curso de esta exposición se ha mencionado como defloculante, no tiene una composición química definida, pues por su proceso de pro-

ceso de producción se sabe que resulta de fundir cuarzo - molido a 200 mallas con carbonato de sodio anhidro comercial, siendo la proporción de éstos según la calidad de producto que se desee obtener, y de disolver en agua a la masa resultante de la fusión (47). Comercialmente es un líquido siruposo, por lo que tiene que ser disuelto en agua para ser empleado como defloculante y que por lo mismo dé lugar a su hidrólisis produciendo a los iones y ácidos antes dichos (59).

partículas coloidales arcillosas, estableciéndose según Mattson (58) de acuerdo con la ecuación de Helmholtz (página 18) el decremento de la estabilidad del sistema que es perceptible por el aumento de la viscosidad, precisamente debido a la reducción del valor de  $e$  y  $d$  de cada partícula coloidal arcillosa.

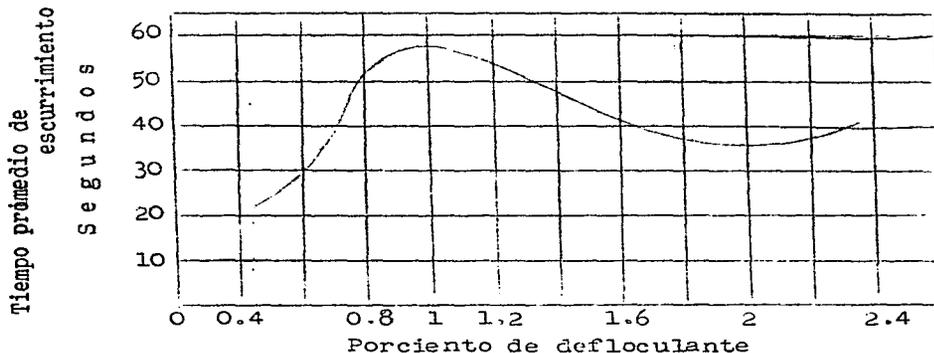


Figura 12.- Curva de defloculación de la barbotina No. 2 (Tabla XIII) y efecto del exceso de defloculante sobre la viscosidad de la suspensión.

Para ilustrar de manera concreta los hechos anteriores, fué como con la barbotina No. 2 que resultó ser la más aceptable en cuanto a sus propiedades como suspensión de partículas y a las de su vaciado (Tablas XVII y XXII), se obtuvo la curva de la figura 12, por adición sucesiva de pequeñas cantidades de defloculante y terminando esta adición hasta que el sistema (barbotina) floculó completamente y la viscosidad adquirida fué imposible de medir por el método usual en este estudio. Pero además de quedar así presentado el efecto del exceso de defloculante sobre la fluidez de la barbotina, que propiamente es lo que se mide con el empleo del aparato de Shearer (43), pero que puede ser interpretada con las unidades de viscosidad (poises), se tuvo el interés de conocer las cualidades -

de vaciado de la barbotina tratada con exceso de defloculante.

Para estas determinaciones se procedió en la forma siguiente. Se pesaron seis kilogramos (base seca) de la barbotina No. 2 de --- acuerdo con su composición dada en la Tabla XIII (Capítulo III) y - al ajuste de sus propiedades como suspensión según los datos de la Tabla XVII. De la barbotina resultante se tomaron porciones de 930 cc de manera que cada una contuvo 1000 g de materiales en base seca.

Con la primera porción de 930 cc de barbotina se obtuvo la curva de la figura No. 12, en la cual, como en los casos anteriores -- (curvas de la Figura No. 10, Capítulo IV) resultó de relacionar a - los tiempos de flujo de la suspensión contra los porcentajes de defloculante agregado y terminando hasta aquél en que la suspensión - flocluló totalmente.

Para las determinaciones de la velocidad de flujo se usó el -- mismo aparato de Shearer (Figura No. 4), se promediaron los tiempos correspondientes a los tres espacios interrumpidos del aparato, como se indica en la siguiente Tabla XXIII y con los valores resultan tes se obtuvo la curva de la figura No. 12.

| T a b l a X X I I I                    |  |      |          |          |
|--|--|------|----------|----------|
| Datos de la curva de la figura No. 12. |  |      |          |          |
| Deflocu<br>lante<br>%                  | Flujo medido en segundos,<br>de los espacios |      |          | Promedio |
|  | 1  | 2    | 3        |          |
| 0.35                                   | 42.0   | 42.0 | 43.0     | 42.3     |
| 0.40                                   | 34.0   | 33.8 | 34.0     | 33.9     |
| 0.45                                   | 22.0   | 22.0 | 22.0     | 22.0     |
| 0.50                                   | 25.0   | 25.0 | 25.2     | 25.0     |
| 0.55                                   | 27.0   | 27.0 | 27.3     | 27.1     |
| 0.65                                   | 33.4   | 33.1 | 33.4     | 33.3     |
| 0.75                                   | 46.0   | 46.1 | 46.4     | 46.1     |
| 0.85                                   | 54.0   | 54.0 | 54.0     | 54.0     |
| 0.95                                   | 58.0   | 57.0 | 58.0     | 57.4     |
| 1.05                                   | 56.2   | 56.0 | 57.3     | 56.1     |
| 1.15                                   | 55.3   | 55.0 | 55.0     | 55.1     |
| 1.25                                   | 52.3   | 52.0 | 52.0     | 52.1     |
| 1.35                                   | 49.1   | 49.0 | 49.0     | 49.0     |
| 1.45                                   | 45.1   | 45.1 | 45.0     | 45.0     |
| 1.55                                   | 43.2   | 43.0 | 43.0     | 43.0     |
| 1.65                                   | 40.0   | 38.3 | 38.0     | 38.7     |
| 1.75                                   | 38.3   | 37.0 | 37.0     | 37.4     |
| 1.85                                   | 37.1   | 36.1 | 37.0     | 36.7     |
| 1.95                                   | 35.2   | 35.0 | 35.2     | 35.1     |
| 2.05                                   | 35.0   | 35.0 | 35.0     | 35.0     |
| 2.15                                   | 35.0   | 36.1 | 38.0     | 36.3     |
| 2.25                                   | 36.0   | 37.0 | 40.0     | 37.6     |
| 2.35                                   | 38.0   | 40.0 | 45.0     | 41.0     |
| 2.45                                   | 40.0   | 44.0 | no fluyó |          |
| 2.85                                   | gelificó totalmente                          |      |          |          |

Con las porciones restantes también de 930 cc cada una y de la misma barbotina No. 2 primeramente preparada, se efectuó el vaciado, pero contentando cada una diferente porcentaje de defloculante, --- siendo de acuerdo con la curva de la figura No. 12, 0.75%, 0.95% y 2.05%, de los cuales los dos últimos corresponden a los puntos donde de la viscosidad de la barbotina No. 2 llega a tener un máximo y -- por segunda vez un mínimo.

El vaciado de cada porción se efectuó siguiendo la misma técnica ya expuesta en el Capítulo V, por lo cual también se hicieron --- las mismas determinaciones y los resultados se presentan en la siguiente Tabla XXIV; los correspondientes a 0.5% de defloculante sólo se transcribieron de la Tabla XXII.

| T a b l a X X I V   |   |               |                       |               |                   |                             |                                |                   |           |
|---|---|---------------|-----------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------|
| Cualidades de vaciado de la barbotina No. 2 tratada con cantidades en exceso de defloculante. |   |               |                       |               |                   |                             |                                |                   |           |
| Defloculante  | Peso de la pieza húmeda   | Peso promedio | Peso de la pieza seca | Peso promedio | Retención de agua | Contracción lineal al secar | Contracción lineal al calcinar | Contracción total | Porosidad |
| %   | g   | g             | g                     | g             | %                 | %                           | %                              | %                 | %         |
| 0.5   | 85.79   | 86.43         | 67.52                 | 68.02         | 21.30             | 2.5                         | 2.5                            | 5.0               | 8.00      |
|   | 87.15   |               | 68.61                 |               |                   |                             |                                |                   |           |
|   | 86.35   |               | 67.95                 |               |                   |                             |                                |                   |           |
| 0.75  | 76.33   | 77.13         | 59.21                 | 59.73         | 22.54             | 4.0                         | 2.5                            | 6.5               | 8.08      |
|   | 78.65   |               | 61.35                 |               |                   |                             |                                |                   |           |
|   | 76.41   |               | 58.73                 |               |                   |                             |                                |                   |           |
| 0.95  | 40.66   | 41.40         | 30.52                 | 31.25         | 24.51             | 5.5                         | 2.5                            | 8.0               | 7.97      |
|   | 42.51   |               | 32.33                 |               |                   |                             |                                |                   |           |
|   | 41.03   |               | 30.90                 |               |                   |                             |                                |                   |           |
| 2.05  | Las piezas que se formaron se pegaron a la pared del molde y no pudieron ser desprendidas sin despedazarse. |               |                       |               |                   |                             |                                |                   |           |

El examen efectuado según la Tabla XXIV, demuestra que la viscosidad de la barbotina para obtener un buen vaciado, pertenece a la suspensión de materiales cuya defloculación es incompleta y prác

ticamente limitada por 0.4% y 0.5% de dispersante, ya que a medida que el porcentaje de éste es mayor, el drenaje del agua de suspensión es más lento durante el vaciado de la loza e imposibilita el desprendimiento de las piezas vaciadas de la pared del molde.

## Capítulo VII.- Efecto de la molienda sobre la fluidez de la pasta.

Por la eficaz acción pulverizante en medio acuoso que se consigue sobre los materiales con el molino de bolas, es éste el preferentemente usado en la preparación de estas suspensiones llamadas barbotinas. Es el equipo más adecuado para estos casos donde la molienda y la mezcla perfectamente homogénea de materiales son especialmente importantes. El molino consta de un cilindro de fierro -- que por lo general se le reviste interiormente con pequeños bloques de cuarzo o con ladrillos de pasta porcelánica. Las bolas que también son de cuarzo o de la misma pasta porcelánica, así como los materiales y el agua, se le introducen por una abertura situada en la parte media de su altura. La acción pulverizante se efectúa entonces por rotación del molino sobre su eje horizontal.

Los principales factores que establecen a la propia operación que efectúa un molino de bolas, son los siguientes:

- (a) Velocidad de rotación
- (b) Cantidad en peso de las bolas.
- (c) Distribución del tamaño de las bolas y de las partículas del material.
- (d) Cantidad y dureza del material.
- (e) Tamaño del molino.

La acción desintegrante llega a efectuarse durante la caída de una parte de las bolas sobre las otras, por los impactos y por la fricción entre ellas y con la pared interior del molino. Este mecanismo queda indicado esquemáticamente en la figura No. 13, donde se representa al corte transversal de un molino en movimiento. Para --

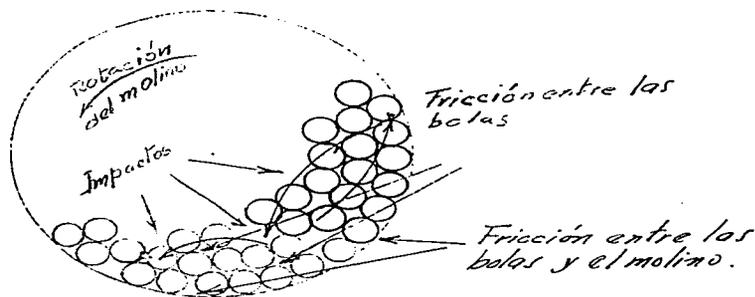


Figura No. 13.- Mecanismo de la desintegración de materiales granulados por un molino de bolas.

que llegue a efectuarse este movimiento de las bolas en el interior del molino, es necesario impartirle a éste una cierta velocidad de rotación, de modo que las bolas que rozan la pared interior sean -- elevadas de 35° a 45° (1) sobre el diámetro horizontal del molino y caigan rodando sobre las demás recorriendo así una distancia casi -- igual a ese diámetro.

La velocidad de rotación, como puede verse por la siguiente -- ecuación, está estrechamente relacionada con el diámetro interior -- del molino, de manera que siempre es posible establecer la misma ac -- ción pulverizante en molinos de cualquier diámetro, si se hace gi -- rar a cada uno con el mismo "porcentaje de su velocidad crítica de rotación". A esta velocidad crítica de rotación, los cerámicos nor -- teamericanos (60) matemáticamente la representan por la siguiente -- ecuación:

$$\frac{299.2}{\sqrt{R}} = \text{r.p.m.} \quad (\text{revoluciones por minuto})$$

en donde: R = longitud en centímetros del radio interior del moli -- no.

De acuerdo con la ecuación anterior, la velocidad de rotación para la molienda de las barbotinas que han sido tema del presente -- estudio y para las que se empleó un molino de laboratorio con dimen -- siones interiores de 20 cm de diámetro y 20 cm de altura, y cargado con 2 kg de bolas de un diámetro promedio de 2 cm, fué de 60 r.p.m. -- equivalente al 63.25% de la respectiva velocidad crítica de rota -- ción del molino descrito.

Con el mismo molino y bajo las mismas condiciones de molienda se efectuó el examen del efecto de ésta sobre la fluidez de la bar -- botina con igual composición a la No. 2 según la Tabla XVIII (Capi -- tulo III). Y como en los casos anteriores, el peso en base seca de la suspensión fué también de 1500 g con los materiales arcillosos -- pasados por el tamiz de 18 mallas y los no arcillosos por el de 40 mallas, mismas condiciones de que se ha partido para la preparación de las anteriores barbotinas.

El ajuste a que se llegó después de haberla dejado moler prime -- ramente durante diez horas, fué el siguiente:

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| Agua = 40.00%            | Tiempo de escurrimiento. |
| Defloculante = 0.50%     | Espacios    Segundos     |
| Peso específico = 1.7690 | No. 1        24.1        |
|                          | " 2        24.1          |
|                          | " 3        24.3          |

A partir del ajuste anterior y sin posterior adición de agua -- ni de defloculante, se continuó la molienda hasta que la suspensión -- floculó completamente y, por lo mismo, ya no presentó escurrimiento. Después de cada hora de molienda, equivalente a 3600 revoluciones -- dadas por el molino, se determinaron los tiempos de escurrimiento --

de los volúmenes de suspensión correspondientes a los tres espacios interrumpidos del aparato.

Relacionando el promedio de los tiempos de escurrimiento con el número de revoluciones dadas por el molino, se obtiene la curva de la figura No. 14. Los resultados numéricos de estas determinaciones se indican en la siguiente Tabla XXV.

Como parte complementaria a las anteriores determinaciones, se efectuó el vaciado de la barbotina resultante, así como las pruebas respectivas de su cocción. Para el efecto, se redujo la alta viscosidad adquirida por la suspensión debido a la molienda, agregando, hasta igualar nuevamente los tiempos de escurrimiento, 0.12% más de defloculante y 3% más de agua.

| T a b l a X X V   |   |          |          |          |
|---|---|----------|----------|----------|
| Efecto de la molienda de la Barbotina No. 2 sobre su viscosidad |   |          |          |          |
| Revoluciones dadas por el molino                                | Flujo medido en segundos de los espacios: |          |          | Promedio |
|   | 1   | 2        | 3        |          |
| 36 000  | (ajuste inicial)                          |          |          | 24.1     |
| 39 600  | 26.1                                      | 26.1     | 26.3     | 26.1     |
| 43 200  | 27.3                                      | 27.3     | 28.2     | 27.6     |
| 46 800  | 28.0                                      | 28.0     | 29.3     | 28.5     |
| 50 400  | 32.0                                      | 33.0     | 34.0     | 33.0     |
| 54 000  | 33.0                                      | 35.2     | 39.0     | 35.7     |
| 57 600  | 34.0                                      | 37.0     | 42.0     | 37.7     |
| 61 200  | 37.0                                      | 41.0     | 47.2     | 41.6     |
| 64 800  | 37.4                                      | 44.0     | 55.0     | 44.7     |
| 68 400  | 47.2                                      | 57.2     | 71.0     | 58.9     |
| 72 000  | 47.1                                      | 61.0     | 79.0     | 62.5     |
| 75 600  | 54.0                                      | 68.8     | no fluyó |          |
| 79 200  | 56.0                                      | 73.0     | no fluyó |          |
| 82 800  | 56.0                                      | 77.0     | no fluyó |          |
| 86 400  | 85.1                                      | no fluyó |          |          |
| 90 000  | no fluyó                                  |          |          |          |

El ajuste resultante, considerando a los porcentajes de agua y de defloculante primeramente agregados, fue el siguiente:

Agua = 43.00%  
 Defloculante = 0.62%  
 Peso específico = 1.7400

Tiempos de escurrimiento  
 Espacios Segundos  
 No. 1 26.4  
 " 2 26.0  
 " 3 26.4

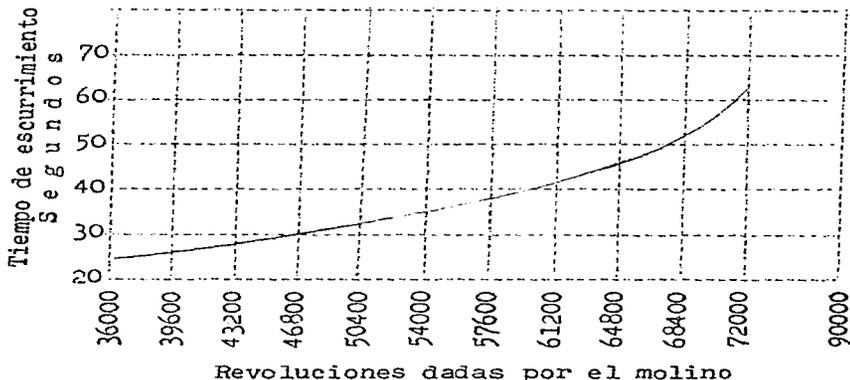


Figura No. 14.- Efecto de la molienda de la barbotina No. 2 sobre su viscosidad.

El vaciado se efectuó siguiendo los mismos pasos del proceso ya expuesto en el Capítulo V, vaciando también piezas de loza de igual forma que aquéllas con las que se obtuvieron los datos de la Tabla XXII, y con el fin de obtener así, resultados comparativos.

En la siguiente Tabla XXVI, se anotan los resultados que se obtuvieron del vaciado y de la cocción de la barbotina en cuestión.

Efectuando una comparación con los datos de la Tabla XXII, se observará que por molienda extrema de la barbotina, se reduce la velocidad de su vaciado, se incrementa el porcentaje de retención de agua y aquél de la contracción, pero se mejora notablemente su propiedad de vitrificación, lo cual puede verse por el gran decremento que se produjo en la porosidad.

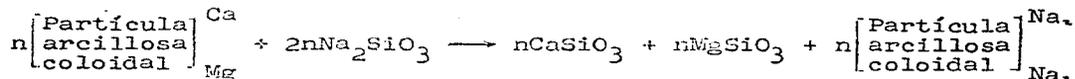
T a b l a X X V I

Cualidades de vaciado de la barbotina No. 2  
molida veintiocho horas.

| Peso de la pieza<br>húmeda | Peso promedio | Peso de la pieza<br>seca | Peso promedio | Retención de agua | Contracción lineal<br>al secar | Contracción lineal<br>al calcinar | Contracción total | Porosidad |
|----------------------------|---------------|--------------------------|---------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------|
| g                          | g             | g                        | g             | %                 | %                              | %                                 | %                 | %         |
| 78.20                      | 78.28         | 61.57                    | 60.90         | 22.21             | 3.5                            | 7.6                               | 11.1              | 0.92      |
| 79.00                      |               | 62.01                    |               |                   |                                |                                   |                   |           |
| 77.64                      |               | 59.12                    |               |                   |                                |                                   |                   |           |

Capítulo VIII.- Conclusiones.

Con la descripción presentada en el Capítulo II de la partícula arcillosa, que por su tamaño llega a adquirir las propiedades de los coloides (Fig. 3, Capítulo II) y considerando particularmente a aquella en que frente a un electrolito da lugar a que se efectúe -- una reacción de intercambio de bases, hace posible admitir que aquélla que se lleva a cabo con el "silicato de sodio coloidal", quien a su vez fue el que mejor se comportó como defloculante, sea según la siguiente ecuación:



En este caso como con cualquiera de los electrolitos que aportan iones sodio, siempre se formará una "arcilla sódica", que según los conceptos de la teoría de la defloculación de arcillas (57) es necesaria para establecer la defloculación del material arcilloso. Sin embargo, y es muy interesante hacerlo notar, con el silicato de sodio coloidal, el producto de la reacción de intercambio está dado por los metasilicatos de calcio y magnesio que son prácticamente insolubles (59), y como es claro que los hechos así se realicen es indudable que la clave del fenómeno de la defloculación de arcillas -- como de barbotinas, esté en tratarlas con electrolitos que aportan iones sodio y por la reacción de intercambio de bases que se -- efectúe dé lugar a la formación de sales insolubles con los iones -- calcio y magnesio, que como bases intercambiables se encuentran en los materiales arcillosos (página 113).

Claro resulta ver ahora también, sobre la base de los resultados experimentalmente obtenidos con respecto a las pruebas de la defloculación de los materiales arcillosos en este trabajo empleados, porque el silicato de sodio coloidal resultó ser el mejor defloculante de ellos y no otro de los electrolitos probados como defloculantes (Tabla VII). Los hidróxidos, carbonatos, oxalatos (en el caso del magnesio), cloruros y sulfatos de calcio y magnesio, son más solubles que los correspondientes metasilicatos, aportando, por con siguiente, iones calcio y magnesio al medio suspensor y no lográndo se así eliminar completamente la acción de estos iones sobre las -- partículas.

Empleando, pues, electrolitos con las propiedades aludidas se conseguirá siempre obtener un control más efectivo sobre la viscosidad y el peso específico de las barbotinas, que, por lo expuesto -- en el desarrollo de este trabajo, son las propiedades fundamentales que definen a esta clase de suspensiones y, como ya quedó también -- señalado, la velocidad de vaciado resultará ventajosamente en función directa del peso específico.

El gran número de factores que definen a las propiedades de una barbotina para trabajar con el máximo de rendimiento y la falta de datos precisos y completos sobre la naturaleza de los materiales arcillosos de nuestro país, no permite sacar conclusiones absolutas sobre el mejoramiento de los materiales empleados en este trabajo - para poder acercarse más a aquellas propiedades ideales de una barbotina, deduciendo, sin embargo, a partir de los resultados de viscosidad de las barbotinas que se examinaron y cuya composición quedó indicada en la Tabla XVIII (Capítulo III), que los materiales arcillosos pueden ser agrupados en la siguiente forma:

- (1) Por aquellos que imparten baja viscosidad como consecuencia de poseer una capacidad de intercambio de bases también muy baja, como son los materiales arcillosos No. 1 y No. 5 según la Tabla IV y cuya influencia puede apreciarse por los datos de la Tabla XVII y las curvas de la Fig. 10.
- (2) Por aquellos que imparten una viscosidad intermedia, como son los materiales No. 2 y No. 4 ya que el valor de su capacidad de intercambio de bases puede considerarse como intermedio (Tabla IV) y su influencia también puede apreciarse por los datos de la Tabla XVII y de las curvas de la Fig. 10.
- (3) Por aquellos que a la barbotina le imparten alta viscosidad y que sólo es posible decrementar decrementando el peso específico. Entre estos se encuentra incluido el material No. 3 que por los datos de la Tabla IV es el que presenta mayor capacidad de intercambio de bases, cuya influencia sobre los materiales según los incisos (1) y (2) se nota claramente en la barbotina No. 1 de acuerdo con los resultados presentados en la Tabla XVII y curvas de la Fig. 10.

De modo que sólo por la combinación apropiada de los materiales de cada grupo llega a equilibrarse la influencia de ellos entre sí y obtener así las propiedades más favorables para la barbotina. Consecuentemente, por el método de estudio y de preparación de una barbotina como en el presente trabajo se ha efectuado y por los resultados de la Tabla XXII se llega a concluir que la barbotina No. 2 resulta ser la más apropiada para su preparación en gran escala y por lo consiguiente para la fabricación de loza doméstica vaciada - con propiedades de la clase de la semivitroosa.

Es de esperarse por otra parte, que por el empleo de materiales arcillosos y no arcillosos mejorados artificialmente en cuanto a sus propiedades físicas, así como en lo que respecta a mantener más o menos constantes a la proporción de las diferentes substancias de que están compuestos (como óxidos según el análisis químico, ver Tabla IX), se reduzca el número de pruebas en la preparación de barbotinas y sea posible efectuar un mejor control del proceso de elaboración de esta clase de artículos.

Bibliografía

- (1) McNamara P. Edward, "Introduction to Ceramics", The Pennsylvania State College; State College, Pennsylvania; Vo. II, pág. - 63 (1946).
- (2) Kerr F.P., "A Decade of Research on the Nature of Clays"; --- Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St, Columbus, - Ohio., Vol. 22, No. 9, 267-85 (1938).
- (3) Información personal.
- (4) Phelps W.G., "Clays - Deflocculation and Casting Control. I. - Colloid Chemistry", Ceramic Age; Ceramic Publishing Co. Inc., - 421 Parker Street, Newark 4, N.J. U.S.A., Vol. 49, No. 9, pág. 122 (1947).
- (5) Wilson Hewitt, "Ceramic Clay Technology", McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1927).
- (6) Scott W.W., "Standard Methods of Chemical Analysis"; D. Van - Nostrand Company, Inc., 250 Fourth Avenue, N.Y., Vol. II, ---- Fifth Edition, 1302-1333 (1939).
- (7) Ries H., "Clays, Their occurrence, Properties and uses", John Willey and Sons, Inc., N.Y. (1927).
- (8) Hauser E.A. and A.L. Johnson; "Plasticity of Clays", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio., - Vol. 25, No. 9, 223-27 (1942).
- (9) Graham P.R. and J.D. Sullivan; "Workability of Clays", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio, -- Vol. 22, No. 5, 152-56 (1939).
- (10) Wittaker H., "Effect of Particle Size on Plasticity of Kaolinite"; Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., --- Columbus, Ohio., Vol. 22, No. 1, 16-33 (1939).
- (11) Bray R.H., "Significance of Particle size with the clay fraction", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., --- Columbus, Ohio., Vol. 20, No. 8, 256-61 (1937).
- (12) Humbert P.R. and B.T. Shaw, "Studies of Clay Particles with - the Electron Microscope: I. Shapes of Clay Particles", Ceramic Age; Ceramic Publishing Co., Inc., 421 Parker Street, Newark 4, N.J., Vol. 49, No. 5, 226 (1947).
- (13) Shaw B.T., "Nature of Colloidal Clay as Revealed by Electron Microscope", Ceramic Age, Ceramic Publishing, Co., Inc., 421 - Parker St., Newark 4, N.J., Vol. 49, No. 5, 226 (1947).
- (14) Langmuir Irving, "Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids: I. Solids"; Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio. Vol. 24, No. 6, 189-203 (1916).

- (15) Schofield K.R., "Clay-Minerals Structures and their Physical Significance", Ceramic Abstracts, 2525 N. High St., Columbus, Ohio, Vol. 20, No. 1, 27 (1941).
- (16) Weiser B.H., "Inorganic Colloid Chemistry: III. Colloidal --- Salts", John Willey and Sons, New York, Vol. III, (1938).
- (17) Graham P.R. and J.D. Sullivan, "Effect of Exchangeable Bases on Torsion Properties of Clays", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio. Vol. 23, No. 2, 39 (1940)
- (18) Hauser A.E. and A.L. Johnson, "Plasticity of Clays", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio. Vol 25, No. 9, 223-27 (1942).
- (19) Getman and Daniels, "Outlines of Physical Chemistry", John -- Willey and Sons, Inc. N.Y., Seventh Edition, 168 (1941).
- (20) Washbur W.E. and E.B. Millard, "Ionic hydration and Transference Numbers of Caesium Chloride", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio. Vol. 37, 694 (1915)
- (21) Henry C.E., "Plasticity and Workability of Ball Clays", American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio. Vol. 21 No. 11, 268-69 (1942).
- (22) Russell Jr. R., "Evaluation of Plastic Properties of Clays -- Masses", American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 21, No. 11, 271-74 (1942).
- (23) Kelley P.W., W.H. Dore and S.M. Brown, "Nature of Base Exchange Material of Bentonize, Soils and Zeolites, as Revealed X-Ray - Analysis", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 21, No. 8, 267 (1938).
- (24) Van Horn T.H., "Base Exchange and its application in Ceramics A Resume", Ceramic Age; Ceramic Publishing Co. Inc., 421 Parker St., Newark 4, N.J., Vol. 50, No. 6, 330 (1947).
- (25) Keith P. Wendell, "Mechanism of Drying", Ceramic Age; Ceramic Publishing Co., Inc., 421 Parker Street, Newark 4, N.J., Vol. 38, No. 1, 9-10 (1941).
- (26) Johnson L.A. and F.H. Norton, "Fundamental Study of Clay: I. Preparation of a Purified Kaolinite Suspension", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 24, No. 2, 64-69 (1941).
- (27) Ausher S.E., "History of French Porcelain", Cassell and Co., - New York. (1905).
- (28) Weber E., "Liquefaction of Clays by Alkalis and Use of fluid clay casting in Ceramic Industry", Journal American Ceramic -- Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 24, No. 6, -- (1942).
- (29) Johnson L.A. and F.H. Norton, "Fundamental Study of Clays: II Mechanism of Deflocculation in Clays", Journal American Ceramic Society, 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 24, No. 3, -- (1943).

- (30) Henry C.E. and N.W. Taylor, "Acid and Base Binding Capacities and Viscosity Relations in Certain Whiteware Clays", Journal - American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., - Vol. 21, No. 5, 165-75 (1938).
- (31) Hauser E.A., "Colloid Chemistry in Ceramics", Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 24, - No. 6, 179-89 (1941).
- (32) Phelps W.G., "Colloid Chemistry", Ceramic Age; Ceramic ----- Publishing, Co. Inc., 421 Parker Street, Newark 4, N.J., Vol. No. 4, (1947).
- (33) Kelley P.W. and H. Jenny, "Relation of Crystal Structure to - Base Exchange in Soils", Ceramic Abstracts: Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 19, - No. 5, 124 (1940).
- (34) Holdridge A.D. and Marcus Francis, "Studies on Base Exchange Phenomena in Clays and Ceramic Materials"; Ceramic Age; Ceramic Publishing, Co., Inc., 421 Parker Street, Newark 4, N.J., Vol. No. 5, (1947).
- (35) Johnson L.A., "Colloid Chemistry in Ceramics", Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 24 No. 3, 88-89 (1943).
- (36) Bradfield R., "Nature of Acidity of the Colloidal Clay solid" Journal American Chemical Society; 45, 2669 (1923).
- (37) Hirshon S. and E.A. Hauser, "Behaviour of Colloidal Suspensions with Electrolytes", Ceramic Abstracts of the Journal --- American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 19, No. 6, 146 (1940).
- (38) Helz W.A., "Viscosity Studies of Dickite Suspensions", Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., - Vol. 22, No. 9, 289-301 (1939).
- (39) Phelps W.G., "II.- Glays as minerals and colloids", Ceramic - Age; Ceramic Publishing Co., Inc., 421 Parker Street, Newark 4 N.J., Vol. 49, No. 5, (1947).
- (40) Johnson L.A. and F.H. Norton, "II.- Mechanism of deflocculation in the Clay-Water System", Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 24, No. 6, 189-203 (1941).
- (41) Phelps W.G., "Clays - V. Measurement of Slip Consistency", -- Ceramic Age; Ceramic Publishing Co., Inc., 421 Parker St., Newark 4, N.J., Vol. 50, No. 4 (1947).
- (42) Graham P.R. and J.D. Sullivan, "Improved Machine Shaws Different forms of failure of Clay Bodies in Torsion", Bulletin - American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., - Vol. 18, No. 3, 97-100 (1939).

- (43) Shearer W., "Control of Plasticities of Ceramic Slips", Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio, Vol. 15, No. 11, (1932).
- (44) Russell Jr. R., "Effect of Thermal Process on Physical Properties of the Clays", Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 19, No. 1. 1-12 (1940).
- (45) Searle B.A., "Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials", Ceramic Age; Book Department, P.O.Box 173, Newark, N.J.
- (46) Dana S.E., "A Textbook of Mineralogy", John Willey and Sons, Inc., New York. Fourth Edition, 325 (1932).
- (47) Ceramic Products Cyclopedia, "Ball Clays and China Clays", -- Industrial Publications, Inc., 407 S. Dearborn St., Chicago, - U.S.A., Fifth Edition, (1930 - 1931).
- (48) Schram E. and F.P. Hall, "Notes on Casting Slips", Journal -- American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., - Vol. 17, No. 9, 262 (1934).
- (49) McNamara P. Edward, "Ceramics - Clay Products and Whiteware", The Pennsylvania State College; State College, Pennsylvania., Vol. III, pag. 95-105 (1946).
- (50) Andreasen M.H.A., "Validity of Stokes' Law for non-spherical Particles", Ceramics Abstracts of the Journal American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 9, No. 1, 66 (1930).
- (51) Vinther H.E. and M.L. Lasson, "Grain-Size Measurements of Kaglins and Clays", Ceramic Abstracts of the Journal American Ceramics Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 12; -- 434 (1933).
- (52) Loomis A.G., "Grain Size of Whiteware Clays as Determined by the Andreasen Pipete", Journal American Ceramic Society; -- 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 21, No. 11, (1938).
- (53) Perry H.J., "Chemical Engineers' Handbook", McGraw Hill Book Co., Inc., N.Y., Second Edition, Fourth Impression; 312, 789 - (1941).
- (54) Hall P.F., "The Casting of Clay Ware - A Resumé", Journal --- American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., - Vol. 13, No. 10, 751 (1930).
- (55) Wiss E.J., T.P. Camp, and R.B. Ladoo; "Gypsum Plaster in the Ceramic Industries", Journal American Ceramic Society ; 2525 - North High St., Columbus, Ohio., Vol. may (1930).
- (56) Watts S. Arthur, "Classification of Ceramic Dinner-ware", The Bulletin of the American Ceramic Society; 2525 N. High St., -- Columbus, Ohio., Vol. 16, No. 6, 246 (1937).
- (57) Referencias (29) (31) (33) (34) (35) (36).

- (58) Mattson E.S., "Laws of Solid Colloidal Behaviour. Forms and - Functions of Water", Ceramic Abstracts of the American Ceramic Society; 2525 N. High St., Columbus, Ohio., Vol. 11, No. 8, -- 469 (1932).
- (59) Curtman J. Luis, "Análisis Químico Cualitativo" Manual Marín, Provenza 273, Barcelona; Segunda Edición, pág. 420-432 (1946).
- (60) Redd F.O., "Getting the best Production from a Ball or Pebble Mill", The Bulletin of the American Ceramic Society; 2525 N. - High St., Columbus, Ohio., Vol. 19, No. 7, 253 (1930).