



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Estudio de la capacidad suspensionante de componentes arcillosos en engobes cerámicos**

**Sandra Julieth García Acevedo**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia  
2016

# **Estudio de la capacidad suspensionante de componentes arcillosos en engobes cerámicos**

**Sandra Julieth García Acevedo**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Maestría en Ingeniería, Materiales y Procesos**

Director:

Ph.D., Oswaldo Bustamante Rúa

Línea de Investigación:

Reología de Suspensiones Cerámicas, Procesamiento de Minerales Industriales,  
Materiales Cerámicos

Grupo de Investigación:

Instituto de Minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2016

## *Dedicatoria*

*Dedico este trabajo a mi familia, en especial a mi mamá, mi abuela y mi hermano, al Profesor Oswaldo Bustamante por fomentar día a día el deseo de aprender, a mis amigos del CIMEX, por permitirme compartir y sobre todo por apoyarme, a la empresa Sumicol por suministrarme las herramientas necesarias para la investigación y a quienes no menciono pero que me aportaron.*

*“Cualquier destino, por largo y complicado que sea, consta en realidad de un sólo momento: el momento en el que el hombre sabe para siempre quién es.”*

*Jorge Luis Borges*



## **Agradecimientos**

A Sumicol S.A, quien patrocinó este proyecto, al Instituto de Minerales CIMEX y a la Universidade Federal de São Carlos por recibirnos y aportar en la metodología.



## Resumen

Esta investigación presenta los resultados experimentales que buscan entender las características suspensionantes y plastificantes de una materia prima arcillosa tipo Ball Clay, usada en la formulación de engobes cerámicos, mediante la caracterización física, química y mineralógica y posterior definición del proceso de beneficio de la materia prima que permita concentrar fracciones de interés que favorezcan las propiedades de desempeño en el producto final. El estudio se realizó bajo la aplicación de conceptos de la estabilidad reológica, energía libre superficial y procesos de beneficio de minerales arcillosos.

**Palabras clave:** Reología de suspensiones de minerales arcillosos, energía libre superficial, complejación orgánica.

## Abstract

This investigation present the results that search to understand the suspending and plasticizing characteristics of Clay mineral, which is used in ceramic formulation. Is very important understand it through of characterization the properties physical, chemical and mineralogical and finally to define processing the raw material for increase the performance. The study was carried out under the application of concepts of rheological stability, free surface energy and processes of benefit of clay minerals.

**Keywords:** Rheology for mineral clay suspension, Free Energy Surface, Organic Complexation.



# Contenido

<b>Pág.</b>	
<b>Resumen .....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XII</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Antecedentes Teóricos .....</b>	<b>5</b>
1.1 Engobes Cerámicos.....	6
1.2 Materias Primas Arcillosas.....	7
1.3 Plasticidad.....	8
1.4 Dispersiones coloidales .....	9
1.4.1 Movimiento Browniano .....	9
1.4.2 Suspensiones estabilizadas .....	9
1.4.3 Mecanismos de Estabilización de Suspensiones.....	10
1.4.4 Homogeneidad de las Suspensiones.....	11
1.4.5 Potencial Zeta .....	13
1.5 Reología de Suspensiones .....	14
1.5.1 Reología de suspensiones minerales .....	18
1.5.2 Variables que afectan el desempeño de suspensiones de arcillas .....	19
<b>2. Trabajo Experimental .....</b>	<b>23</b>
2.1 Metodología .....	23
<b>3. Caracterización del Mineral Arcilloso .....</b>	<b>24</b>
3.1.1 Caracterización de la Distribución de Tamaño de Partícula (DTP).....	25
3.1.2 Caracterización de la Superficie Específica .....	29
3.1.3 Caracterización de la Capacidad de Intercambio Catiónico.....	30
3.1.4 Caracterización Propiedades Superficiales.....	32
3.1.5 Caracterización Química y Mineralógica.....	33
3.1.6 Caracterización de la Materia Orgánica .....	37
3.1.7 Caracterización Reológica .....	43
<b>4. Análisis de la Energía Libre Superficial.....</b>	<b>49</b>
<b>5. Proceso de Beneficio del material Arcilloso .....</b>	<b>53</b>

<b>6. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>59</b>
6.1 Conclusiones .....	59
6.2 Recomendaciones .....	60
<b>7. Bibliografía.....</b>	<b>61</b>

## Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1. Esquema general de clasificación de los materiales arcillosos de aplicación cerámica. (Díaz, Torrecillas, 2002). .....	5
Figura 1-2. Ilustración de mecanismos de estabilización de suspensiones: (a) a través de cargas superficiales de partículas, (b) por adsorción superficial de cadenas de polímeros y (c) por adsorción de moléculas ionizadas o poli electrolitos. (Olivera, Stuard, Pileggi, Pandolfelli, 2000). .....	11
Figura 1-3. A. Sistemas homogéneo – B Sistema estratificado. ....	12
Figura 1-4 Modelo de la Doble Capa Eléctrica. (Zeta-Meter Inc., 1993).....	14
Figura 1-5 Flujo de Cizalla Simple (Zaman, 1998).....	16
Figura 1-6 Comportamientos tipo líquido y sólido de los materiales. (R. Moreno y J. Blasco, 2006) .....	17
Figura 1-7 Curvas de flujo de una suspensión de arcilla caolinítica. (Aguilera, 2005).....	20
Figura 3-1. Frente de explotación mineral arcilloso, Guatavita. ....	24
Figura 3-2. DTP comparativo de las muestras de estudio .....	27
Figura 3-3. DTP de fracciones M-325, para muestras P, C y N.....	28
Figura 3-4 Potencial Zeta de las diferentes fracciones arcillosas .....	33
Figura 3-5. Generalidades Materia Orgánica .....	37
Figura 3-6. Resultados de espectros de absorción para la fracciones húmicas y fúlvicas.....	38
Figura 3-7 Extracción de fracción húmica.....	38
Figura 3-8. Diagrama de clasificación de los ácidos húmicos. (Kumada, 1987).....	43
Figura 3-9 Estados tensionales muestra A205-N .....	44
Figura 3-10 Estados tensionales muestra A205-C .....	45
Figura 3-11 Estados tensionales muestra A205-P .....	46
Figura 3-12 Curva Ascenso Descenso A205-N .....	46
Figura 3-13 Curva Ascenso Descenso A205-C .....	47
Figura 3-14 Curva Ascenso Descenso A205-P .....	47
Figura 4-1 Pruebas de sedimentación. ....	52
Figura 5-3. Factor de blancura $W_i$ vs tiempo de reacción.....	57
Figura 6-1. Identificación Mineralógica por Difracción de Rayos X (DRX).....	65
Figura 6-2. Identificación Mineralógica para cada fracción de tamaño por DRX .....	67

## Lista de tablas

Pág.	
<b>Tabla 3-1.</b>	Análisis Granulométrico en mallas U.S. estándar ..... 26
<b>Tabla 3-2.</b>	Parámetro de tamaño y Parámetro de distribución, resultado del ajuste del modelo de Rossin Rambler..... 27
Tabla 3-3.	Percentiles para cada muestra analizada..... 28
<b>Tabla 3-4.</b>	Área Superficial Especifica (ASE) características para las muestras. .... 29
Tabla 3-5	Capacidad de intercambio Catiónico por IAM (Índice de Azul de Metileno)..... 31
<b>Tabla 3-6.</b>	Resultado del Análisis Iones Solubles ..... 32
Tabla 3-7	Composición química por análisis de FRX. .... 34
Tabla 3-8.	Análisis químico por fracción de tamaño ..... 35
Tabla 3-9.	Identificación de especies mineralógica por fracción de tamaño..... 36
<b>Tabla 3-10.</b>	Resultado de materia orgánica para cada muestra ..... 40
<b>Tabla 3-11.</b>	Cuantificación de materia orgánica en cada muestra ..... 41
<b>Tabla 4-1.</b>	Componentes de la libre superficial de los líquidos de ensayo: ácido ( $\gamma^+$ ), básico ( $\gamma^-$ ), Polar ( $\gamma^{AB}$ ) y la componente de la energía libre superficial total ( $\gamma^{Total}$ )..... 49
<b>Tabla 4-2.</b>	Ángulo de Contacto para las muestras de mineral en función de los diferentes líquidos a 25°C..... 50
<b>Tabla 4-3.</b>	Calculo de las componentes de la energía libre superficial para los minerales arcillosos a 25°C: ácido ( $\gamma^+$ ), básico ( $\gamma^-$ ), Polar ( $\gamma^{AB}$ ) y la componente de la energía libre superficial total ( $\gamma^{Total}$ ). .... 51
<b>Tabla 5-1</b>	Color antes de proceso de lixiviación ..... 55
<b>Tabla 5-2.</b>	Efecto de concentración del compuesto B sobre la blancura. .... 56
<b>Tabla 5-3.</b>	Efecto del ácido A sobre el factor W ..... 56

# Introducción

El atractivo de las materias primas arcillosas tipo Ball Clay, radica en que éstas otorgan las cualidades necesarias para el adecuado procesamiento de la mezcla de los componentes de un engobe cerámico, ya que genera dentro de la dispersión, un desempeño adecuado en función de la trabajabilidad y de la plasticidad. (Moreno, Navarro y García 2000)

Dentro del entorno geológico, el beneficio y el procesamiento mineral a nivel nacional no cuenta con un material que cumpla las exigencias requeridas para brindar mayor plasticidad dentro de una suspensión cerámica, a menos que este sea importado o comercializado en bruto. Es sabido que el procesamiento de suspensiones minerales está fuertemente referido al comportamiento de cada uno de sus componentes, en estado individual o conformando la dispersión multicomponente; por ello es fundamental identificar y conocer completamente el desempeño reológico tanto de la suspensión como de sus componentes en forma individual; sin dejar de un lado la fundamentación teórica y experimental, que brindan las bases para lograr potencializar las cualidades requeridas dentro del sistema que conforma.

Los engobes cerámicos son compuestos que buscan cubrir defectos, desarrollar diferentes texturas y favorecer la coloración de los sustratos que cubre. (Bruguera, 1986).

Además de lo anterior, los engobes cerámicos presentan unas propiedades reológicas que se ven favorecidas por los componentes arcillosos de la mezcla, ya que mejoran notablemente el desempeño reológico permitiendo que la trabajabilidad del engobe sea óptimo según las exigencias que se tengan. El concepto de trabajabilidad es posible entenderlo como la facilidad de aplicación sobre los sustratos pues mantienen unas propiedades de fluidez que permiten conservar una baja viscosidad durante el bombeo y durante la aplicación, sin embargo es posible tener una recuperación de esta variable luego de ser aplicado en el sustrato con el fin de que este no continúe fluyendo en el tiempo. (Moreno, 2000; Russel, 1989).

Los aditivos arcillosos tipo “ball clay”, se han considerado como los principales responsables de mantener una condición suspensionante dentro de las mezclas de engobes; y por lo tanto se ha tratado de relacionar las características físicas y químicas de

estos minerales con la estabilidad de las suspensiones, esto es; para que aplacen y/o eviten la estratificación de los componentes de la mezcla, junto con las propiedades mismas de la suspensión.

Las propiedades físicas tales como distribución de tamaño partícula, razones de aspecto, área superficial específica (ASE) y densidad (Singer, 1963; Ford, Loomis, y Fidiem, 1939; Powell, 2008) y propiedades químicas de superficie tales como potencial Z, capacidad de intercambio catiónico, tensión superficial (Lannes, 1952, Ford, Loomis, y Fidiem, 1939; Singer 1963), y propiedades misma de la suspensión como el pH, la concentración y el tipo de electrolito, permiten correlacionar los diferentes parámetros asociados al desempeño reológico que posibilitan la magnificación de las características suspensionantes y plastificantes en el engobe.

Por lo anterior esta propuesta genera un elevado interés, tanto desde el punto de vista científico como de cara a sus posibles aplicaciones prácticas en los distintos sectores industriales, en los que es necesario componentes arcillosos que mejoren notablemente la trabajabilidad de los sistemas de suspensiones a escala industrial.

Uno de los mayores problemas dentro de la formulación de engobes cerámicos, radica en lograr mantener la suspensión completamente dispersa, sin generar ninguna estratificación de los componentes. Lo anterior, podría ser considerado como un asunto termomecánico, considerando que la estratificación, genera una disminución de la energía potencial que se requiere para mantener la suspensión completamente dispersa y que alguno de los componentes debería asumir el rol de proporcionar el trabajo necesario para evitar la estratificación.

En la actualidad no existe una operación de beneficio de minerales para concentrar las fracciones útiles de las arcilla tipo Ball Clay que potencien la dispersión y la trabajabilidad en engobes cerámicos a la luz de la capacidad de fluir, es decir, en términos reológicos en sistemas con baja tixotropía pero bajo el escenario estable y no estratificable.

## Objetivos

### *Objetivo General*

Evaluar las características suspensionantes y plastificantes del componente tipo Ball Clay de un engobe cerámico en función de las exigencias del producto final.

### *Objetivos Específicos*

- Definir un proceso de beneficio preliminar, que permita concentrar la fracción útil que potencialice el desempeño en función de la capacidad suspensionante y plastificante de un componente arcilloso tipo Ball Clay, a escala de laboratorio.
- Determinar los parámetros de desempeño en términos del poder suspensionante y plastificante del componente tipo Ball Clay en una suspensión de engobe cerámico, así como los parámetros reológicos y fisicoquímicos asociados.
- Determinar la influencia de las interacciones entre las partículas y el medio acuoso en suspensión que garantice la estabilidad, en función del desempeño requerido.



# 1. Antecedentes Teóricos

Los componentes plásticos que se usan dentro de la industria cerámica, son en gran parte las arcillas. (Díaz, Torrecillas, 2002) Estas normalmente están acompañadas de impurezas, las cuales son asociadas a óxidos y a materia orgánica que si bien, hacen que pierda valor comercial dentro de la misma industria. Cuando éstas se requieren usar dentro de cualquier actividad del sector cerámico, es necesario desarrollar un proceso de beneficio que elimine las impurezas y que permita concentrar las fracciones que brinden el mejor desempeño.

Actualmente los mercados son cada vez más exigentes, y si bien, en Colombia la mayor parte de estos minerales industriales son comercializados en “bruto”, o son simplemente importados.

Durante mucho tiempo, las arcillas se han clasificado atendiendo a varios parámetros; como su origen geológico, mineralógico, su utilización industrial (ver Figura 1-1), su comportamiento geotécnico, sus propiedades físicas, entre otros. (Díaz, Torrecillas, 2002). Precisamente dependiendo del parámetro que se desea potencializar se plantea una ruta de beneficio.

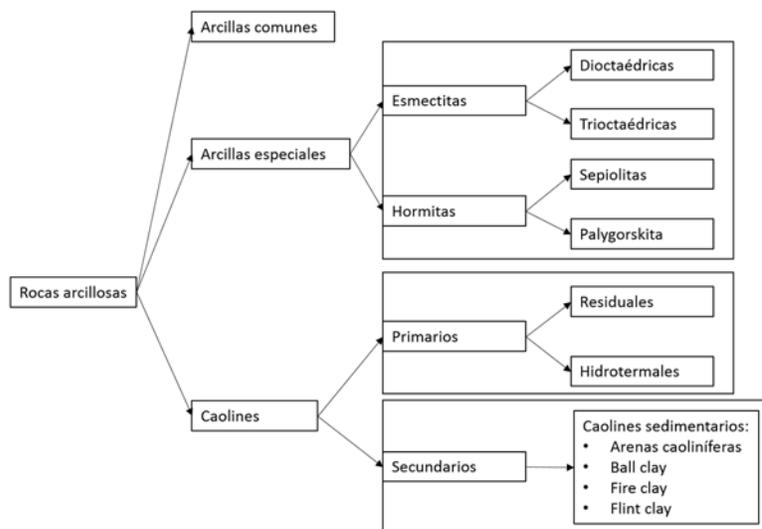


Figura 1-1. Esquema general de clasificación de los materiales arcillosos de aplicación cerámica. (Díaz, Torrecillas, 2002).

La figura anterior muestra una clasificación general de las rocas arcillosas, se sustenta principalmente en el grupo de las arcillas comunes y en el de los caolines; las arcillas especiales, son empleadas en poca proporción dentro de las formulaciones cerámicas debido a sus características y propiedades.

Una de las prácticas más representativas usadas durante mucho tiempo para el beneficio de arcillas se fundamenta en la remoción de materia orgánica, para lo cual existen varias metodologías y procedimientos que describen la ruta para lograr el cometido anterior. Como se planteó en el párrafo anterior, el uso industrial delimita fuertemente la adecuada ruta de beneficio.

Por otro lado, es bastante claro, que la génesis entre minerales puede ser bastante similar, sin embargo la naturaleza propia del depósito hace que sean muy precisas las particularidades y con ello las acciones de beneficio que se deben tomar. Así pues, existen algunos estudios de caracterización geológica y cerámica de la arcilla que es objeto de estudio del presente proyecto, donde se deja de manifiesto la naturaleza y la mineralogía del depósito, con ello se identificó la presencia de alto contenido de caolinita, cuarzo y halloysita, y menor cantidad de illita-mica, materia orgánica, óxidos libres de Fe y Ti, vermiculita, algunas trazas de feldespato potásico, sódico y cálcico. (Gómez, 1991)

Sin embargo aún, no se cuenta con una ruta de beneficio que potencialice la naturaleza y la génesis de esta, en función de su capacidad suspensionante y plastificante

## **1.1 Engobes Cerámicos**

Los engobes cerámicos son considerados como un compuesto con composición intermedia, que normalmente se aplica sobre soportes, buscando cubrir defectos, alcanzar nuevas texturas, permitir nuevas formas de coloración y modificar propiedades como dureza, resistencia al desconchado entre otras. (Bruguera, 1986).

Los engobes actúan como interfase, y su naturaleza corresponde a una composición basada en materias primas arcillosas (Arcillas, Caolines y Bentonitas), materias primas no-arcillosas (Sílice, Talcos, Feldespatos, Componentes con Funciones fundentes y agentes reguladores o aditivos).

Las materias primas arcillosas mejoran notablemente el desempeño reológico permitiendo que la trabajabilidad (facilidad de aplicación sobre el sustrato) del engobe sea óptimo según las exigencias que se tengan, además permite que el comportamiento sea función

de la plasticidad, de la resistencia mecánica y de la adecuada adherencia sobre el soporte sin generar defectos antes y después de la cocción. (Moreno, 2000; Russel, 1989).

Muchas de las propiedades de desempeño cerámicas de un engobe, como la velocidad de secado, adherencia al soporte, porosidad en crudo, permeabilidad y contracción están gobernadas por las características reológicas de la suspensión de las materias primas arcillosas.

Muchos autores han plasmado la importancia de adquirir un entendimiento fenomenológico de las interacciones y de la influencia que puede ejercer cada uno de los componentes arcillosos sobre la estabilidad y la trabajabilidad de las suspensiones cerámicas; pues el desempeño final de un producto cerámico está gobernado por la composición, la naturaleza de los componentes y por las interacciones con el medio. (Moreno, 2000; Gines, Feliu, García-Ten, Sanz, 1997; Caggioni, Blair y Spicer, 2007)

El comportamiento reológico de mezclas de arcillas-agua, ha sido tema de interés durante mucho tiempo (Moreno, 2000), precisamente porque las aplicaciones industriales han estado presentes desde tiempo atrás, y es bien sabido que la reología permite tener un acercamiento más profundo para detallar fenomenológicamente el comportamiento que muestra el material

## **1.2 Materias Primas Arcillosas**

La definición más reciente del concepto de arcilla, según la nomenclatura de los comités de la AIPE y de la Clay Minerals Society (CMS) es la siguiente: “materia prima natural con una constitución de partida compuesta por minerales de tamaño fino, que se comporta plásticamente con el agua y que endurece al ser secada o calentada”. (Guggenheim, Martin, 1995).

Los componentes arcillosos en una formulación cerámica, normalmente se asocian desde el punto de vista mineralógico a un conjunto de arcillas que se clasifican de acuerdo al tamaño de partícula (porcentaje de tamaño de partículas a partir de  $2\mu\text{m}$ ), cada uno de los cuales presenta diferencias estructurales y composicionales. Lo anterior, hace que las arcillas presenten un valor elevado del área superficial y que además tengan gran cantidad de actividad fisicoquímica interfacial en suspensiones acuosas; por lo cual pueden interactuar con diversas sustancias, en especial compuestos polares que favorecen las características de comportamiento plástico de las suspensiones de arcilla con elevada

proporción de sólidos que incluso pueden ser capaces de expandirse, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas. (Barsoum, 2003; Macey, 1941).

Por otra parte, algunos autores, (Ford., Loomis., y Fidiham, 1939, Barsoum, 2003; Macey, 1941), sugieren la característica arcillosa a la existencia de cargas en las láminas estructurales, con lo cual se posibilita la interacción en el espacio interlaminar favoreciendo la hidratación propia y con ello la capacidad de intercambio catiónico, pues, se genera una constante actividad que optimiza la afinidad y la estabilidad en el medio según las necesidades. (Ford., Loomis., y Fidiham, 1939).

### **1.3 Plasticidad**

Algunos autores, (Macey, 1941; Quemada 1985; Moreno, Ferrari, Lange, 2000), sugieren el hecho de tener diferentes comportamientos de una mezcla de agua-arcilla, al hecho de que las distancias entre los planos basales de la estructura de las arcilla varía de acuerdo a su naturaleza, por lo tanto el agua, que ocupa dichos espacios puede modificar el nivel de plasticidad asociado a la humedad de la arcilla; sin embargo lo anterior, no es completamente aceptable dado que las interacciones pueden modificarse por el ambiente químico.

Es muy probable que en cierta medida el nivel de plasticidad difiera por el grado de humedad que presente por ejemplo las arcillas, dado que aumenta cuando mayor sea el contenido de humedad relativa pues el agua podría servir como medio para desplazar las partículas suavemente sin tener alguna deformación; lo anterior hace que la medida de la plasticidad sea indirecta, pues no evaluaría la plasticidad propiamente, sino una relación debida a la cantidad de hidratación; además se debe esclarecer que la plasticidad no tiene significado físico concreto, por lo que más que una propiedad específica del material, indica un tipo general de comportamiento, que depende de las condiciones externas (Gines, Feliu, García-Ten, Sanz, 1997).

Según Singer (1963), la plasticidad está ligada a las relaciones fisicoquímicas partícula/líquido y de partícula-partícula, por lo tanto depende de la composición mineralógica, del tamaño y distribución de las partículas, de su área superficial, del pH y de la tensión superficial del agua. Además esta propiedad no se debe sólo a la presencia de los minerales arcillosos sino también a la materia orgánica presente naturalmente en el material, la cual se encuentra en forma coloidal y se incrementa durante el almacenamiento previo al procesamiento.

El concepto de electroviscosidad puede sugerir que el grado de plasticidad a la magnitud de las fuerzas de atracción y de repulsión que se generan entre las partículas y el medio, favorece el comportamiento reológico y el desempeño final. Con lo anterior el grado de movilidad del sistema queda sujeto a la interacción de la carga superficial de la partícula con el fluido o el medio en el que se encuentra disperso. (Lannes, 1952)

## 1.4 Dispersiones coloidales

### 1.4.1 Movimiento Browniano

Cuando las partículas finas están en suspensión en un medio acuoso incrementan las interacciones gobernadas por la doble capa eléctrica y disminuyen los efectos generados por las fuerzas de gravedad, favoreciendo movimientos tipo brownianos difusivos que estimulan la capacidad suspensionante (Bustamante, 2002).

El movimiento de una partícula puede estar cambiando de dirección continuamente debido a los choques al azar, bien sea con las moléculas del medio, otras partículas o las paredes de la vasija contenedora. (Olivera, Stuard, Pileggi, Pandolfelli, 2000; Martínez, 1970)

### 1.4.2 Suspensiones estabilizadas

La estabilidad de una suspensión coloidal está directamente relacionada con el modo como la partícula interactúa durante el momento de colisión.

Se puede establecer el término suspensión “estable”, al sistema que tiene velocidades de aglomeración muy lentas; esta aglomeración se da porque priman las fuerzas atractivas de van der Waals, que son originadas por la interacción entre los dipolos eléctricos, permanentes o inducidos, presentes en el interior de las partículas. (Olivera, Stuard, Pileggi, Pandolfelli, 2000; Martínez, 1970).

Las fuerzas atractivas se incrementan cuando disminuye la separación inter-dipolo, por lo tanto es posible mostrar que existe una dependencia del valor de energía potencial de atracción o de fuerzas de van der Waals, con la distancia entre partículas, como se muestra a continuación en la ecuación (1.1).

$$U_A(D) = -\frac{Ar}{12D} \quad (1.1)$$

Donde,  $A$  es la constante de Hamaker (característica del material),  $r$  es el radio de la partícula y  $D$  es la distancia de separación entre la superficie de las partículas.

La constante de Hamaker es determinante, pues da la intensidad del potencial atractivo entre las partículas y depende de propiedades específicas del material sólido. Esta constante de Hamaker, está dada por la ecuación (1.2).

$$A = \left[ \frac{\rho N_A \pi}{M} \right]^2 \cdot \beta \quad (1.2)$$

Donde  $\rho$  es la densidad de la partícula,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $M$  es el peso molecular del sólido y  $\beta$  está asociado a valores del momento dipolar. (Olivera, Stuard, Pileggi, Pandolfelli, 2000).

### 1.4.3 Mecanismos de Estabilización de Suspensiones

La estabilidad frente a la floculación o agregación de partículas es consecuencia de interacciones repulsivas entre las dobles capas eléctricas con la misma carga que rodean las partículas y la afinidad partícula-disolvente. (Martínez, 1970).

La estabilidad puede decirse que es producto de la resistencia de las partículas a la floculación o agregación por un largo tiempo.

Las fuerzas de repulsión pueden ser originadas a través de: (Olivera, Stuard, Pileggi, Pandolfelli, 2000).

- a) desarrollo de cargas eléctricas en las partículas debido a la interacción de su superficie con medio líquido (electrostático),
- b) la adsorción superficial de largas cadenas de polímeros que impiden la aproximación de las partículas por la barrera física (Estérico)
- c) la adsorción específica de moléculas o polímeros con grupos ionizables en la superficie de las partículas (Electroestéricos), en los que los iones de la disociación de grupos ionizables agregar una barrera electrostática el efecto estérico.

Los anteriores fenómenos alteran la interface partícula/líquido del sistema promoviendo así la dispersión de la suspensión, como se ilustra en la Figura 1-2.

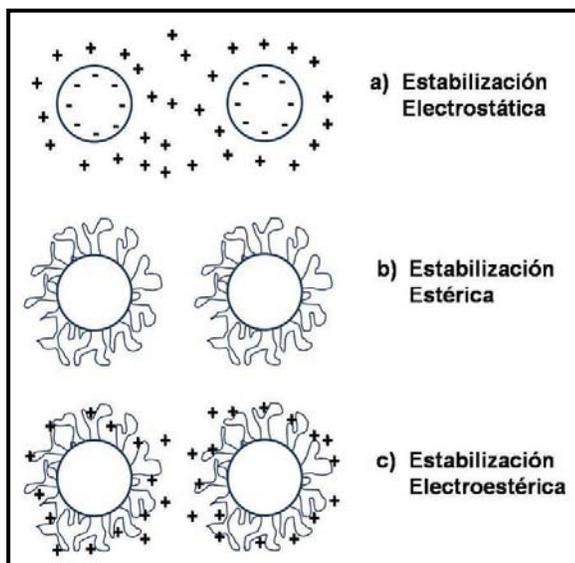


Figura 1-2. Ilustración de mecanismos de estabilización de suspensiones: (a) a través de cargas superficiales de partículas, (b) por adsorción superficial de cadenas de polímeros y (c) por adsorción de moléculas ionizadas o poli electrolitos. (Olivera, Stuard, Pileggi, Pandolfelli, 2000).

El anterior esquema muestra los fenómenos electrocinéticos que gobiernan la movilidad de la interface partícula/líquido. Así, cada partícula tiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva.

Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas vecinas. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión. (Zeta-meter Inc., 1993)

#### 1.4.4 Homogeneidad de las Suspensiones

Una de las mayores necesidades a la hora de la conformación de mezclas es lograr que éstas sean completamente estables, es decir, lograr que el sistema no genere estratificación. La estratificación ha sido considerada función de la distribución, de la composición y del tamaño de partículas del sistema. (Bustamante, 2009).

Uno de los mayores problemas dentro de la formulación de engobes cerámicos, radica en lograr mantener la suspensión completamente dispersa, sin generar ninguna estratificación de los componentes. Lo anterior, puede ser considerado como un asunto termomecánico,

considerando que la estratificación genera una disminución de la energía potencial (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**)

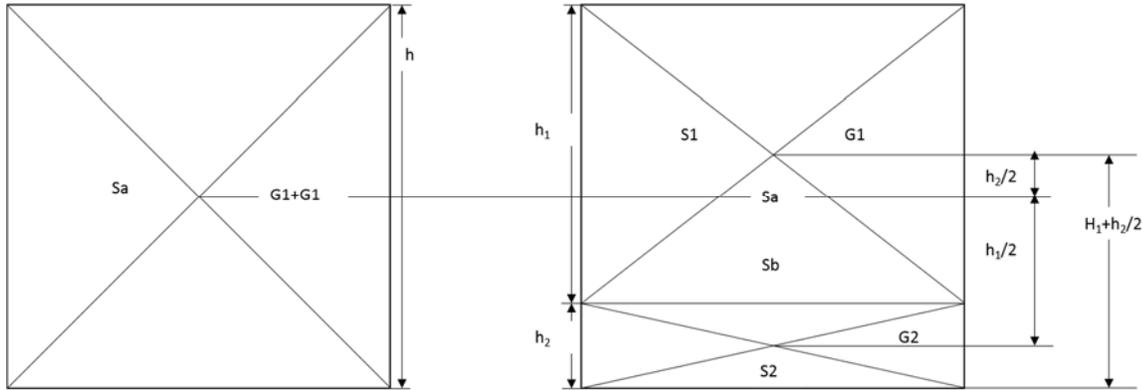


Figura 1-3. A. Sistemas homogéneo – B Sistema estratificado.

El potencial  $E_1$  se referirá a la mezcla homogénea como:

$$E_1 = 0.5(G_1 + G_2) * h \quad (1.3)$$

Donde  $G_1$  corresponde al peso del mineral liviano en la suspensión y  $G_2$  a la fracción pesada del mineral.

Así, cuando el sistema está completamente estratificado (B), la energía potencial  $E_2$  es:

$$E_2 = G_1(0.5h_1 + h_2) + 0.5G_2h_2 \quad (1.4)$$

La diferencia de energía potencial entre el estado A y B es:

$$E = E_1 - E_2 = 0.5(G_2h_1 - G_1h_2) \quad (1.5)$$

- Donde el término  $0,5 G_2h_1$  es positivo y se refiere al camino medio y  $SaS_2$  el camino de los pesados para levantar los granos livianos desde el centro de gravedad  $G_2$ .
- El término  $0,5G_1h_2$ , por el contrario representa el esfuerzo de los minerales livianos que hacen para levantar los minerales pesados desde el centro de gravedad  $Sa$  antes de la estratificación al centro de gravedad  $S_1$  después de la estratificación.
- $S_b$  representa completamente el límite de la estratificación.

En resumen se puede decir que el primer término se refiere al trabajo necesario para mantener en suspensión la partícula y el segundo término se refiere al trabajo necesario para el descenso de la partícula. (Bustamante, 2009); por lo anterior la estratificación genera una disminución de la energía potencial.

### 1.4.5 Potencial Zeta

El potencial Z, es uno de los fenómenos que mayor influencia tiene en la estabilidad de suspensiones; y este fenómeno se refiere a la medida de la diferencia de potencial que se genera entre la carga electromagnética que tienen las partículas en la superficie y la nube de electrones que las rodea. El valor y el signo dependen de la naturaleza de las partículas y la fuerza iónica presente en la fase acuosa.

Una de las teorías más importantes que explica la tendencia de las partículas a aglomerarse o a permanecer separadas (dispersas), es la llamada teoría del DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek). Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. (Zeta-meter Inc., 1993).

La teoría de la doble capa trata de la distribución de contra-iones y co-iones en la proximidad de una superficie cargada que está en contacto con un medio polar y, por consiguiente, de la magnitud de los potenciales eléctricos que aparecen en esta región. (Martinez, 1970).

Además de lo anterior, la teoría de la doble capa permite identificar varias zonas o límites entre la partícula y el medio cargado de iones; así se describe el fenómeno de interacción de las partículas inmersas en una fase líquida, en función de las distancias o de las capas (ver Figura 1-4), por lo anterior, la capa más cercana a la partícula es la llamada capa de Stern, la cual está formada por los iones que están adsorbidos sobre la propia superficie de la partícula y que son de signo opuesto a la superficie donde estos se ubican, la capa que sigue es llamada capa difusa y está compuesta por una nube densamente poblada de iones que son atraídos a la partícula pero repelidos por los iones componentes de la capa de Stern.

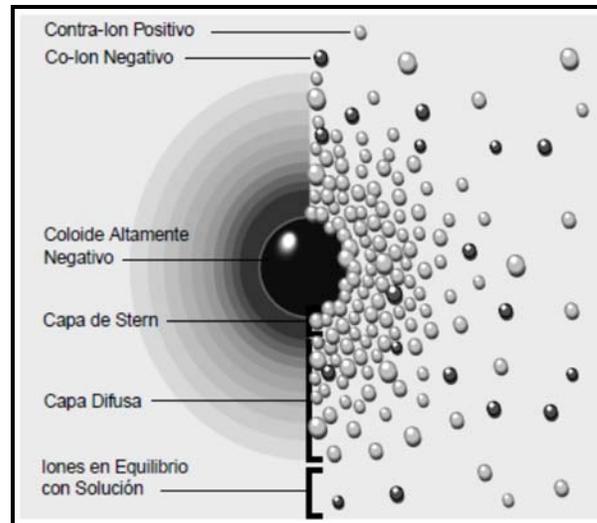


Figura 1-4 Modelo de la Doble Capa Eléctrica. (Zeta-Meter Inc., 1993)

Un punto de gran interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern; y este es conocido como el potencial zeta; el cual es importante porque puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento de los coloides pues da información de los cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. (Zeta-Meter Inc., 1993)

Cabe aclarar que en los sistemas coloidales las fuerzas de volumen pierden su importancia y predominan las fuerzas de atracción de London – Van der Waals y de repulsión electrostática, y en consecuencia el régimen dinámico se evidencia en el movimiento errático tipo Browniano de las partículas, cuya velocidad de sedimentación puede ser centímetros por hora o por día, y por ende la tendencia es a permanecer discretas en suspensión.

## 1.5 Reología de Suspensiones

La Reología es una disciplina científica que estudia el movimiento y la deformación de la materia cuando es sometida a un esfuerzo. Originalmente fue definida por Bingham en 1829 como “El estudio de la deformación y flujo de la materia”. En sí la reología es usada para estudiar las relaciones fundamentales mediante ecuaciones constitutivas entre los esfuerzos (fuerzas) y las deformaciones (tasa de cizalladura) en los materiales. (TA Instruments, Inc.).

En otras palabras la reología estudia el flujo de los líquidos y la deformación de los sólidos sometidos a esfuerzos. Por lo tanto la reología intenta relacionar los esfuerzos con: deformaciones, velocidades de deformación, tiempo y presión.

La caracterización reológica de un material permite determinar cómo fluirá en distintas condiciones, durante su fabricación, transporte, almacenamiento o utilización. Para ello se utilizan las técnicas viscosimétricas. Por otro lado, el comportamiento reológico de un material puede también relacionarse con su microestructura, para lo cual son de gran utilidad las técnicas viscoelásticas.

La deformación de un fluido en un punto dado puede describirse mediante un tensor de deformación, que representa los cambios relativos de un elemento cúbico pequeño al ser deformado respecto a una posición. La velocidad de deformación se define, como la variación de la deformación con respecto al tiempo: (Makosko, 1994)

$$\gamma_{ij} = F_{ij} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

$$\dot{\gamma}_{ij} = \dot{F}_{ij} = \frac{dF_{ij}}{dt} \quad (1.7)$$

Así mismo, el esfuerzo aplicado sobre un cuerpo puede definirse a través de un tensor de esfuerzo, representado por las componentes de la fuerza que actúan sobre el cubo, respecto a la unidad de área sobre la que se aplica dicha fuerza (Makosko, 1994).

$$\sigma_{ij} = T_{ij} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

El primer subíndice indica la orientación de la cara sobre la cual actúa la fuerza. Los componentes  $T_{ij}, i \neq j$  son los llamados esfuerzos cortantes y  $T_{ii}$  los esfuerzos normales.

Si la deformación es uniforme, los tensores de esfuerzo y de deformación no varían con la posición. Éste es el caso de la cizalla simple, que consiste en desplazar dos caras paralelas deslizando una con respecto a la otra, según la Figura 1-5:

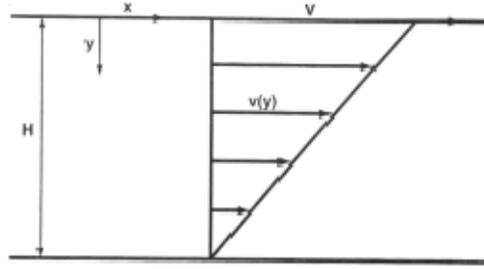


Figura 1-5 Flujo de Cizalla Simple (Zaman, 1998)

En este flujo el movimiento del fluido es cinemáticamente correspondiente al movimiento de dos placas paralelas cuando el fluido pasa entre ellas.

La cizalla simple permite definir de manera sencilla los tensores esfuerzo cortante, deformación y gradiente de velocidad. El gradiente de velocidad describe la variación de la velocidad de deformación respecto a la posición en la dirección perpendicular a las dos caras que se deslizan. (Bird, 1992)

La relación entre el esfuerzo y la deformación puede variar debido al comportamiento propio del material, por ejemplo, si la relación entre esfuerzo y deformación es fija, es decir, cuando a cada esfuerzo aplicado corresponde una deformación de manera biunívoca ( $\sigma_i \rightarrow \gamma_i$ ), el material se comporta como un sólido (Ver Figura 1-6b). Esto obedece a la ley de Hooke, sobre su Teoría de la Elasticidad, según la cual “La energía potencial de cualquier resorte es directamente proporcional a la fuerza de tensión sobre él aplicada.” (R. Moreno y J. Blasco, 2006).

Esta ley describe un comportamiento tipo sólido de carácter mecánico elástico ideal, usando una ecuación constitutiva en la cual el esfuerzo y la deformación están relacionados a través de una constante de proporcionalidad llamada G. Se expresa como:

$$\sigma = G\gamma \text{ (Esfuerzo} = G \times \text{deformación)} \quad (1.9)$$

Donde G es el módulo de rigidez.

Por el contrario si la relación entre el esfuerzo y la deformación es tal que para un esfuerzo existen varias deformaciones, el material se comporta como un líquido. Estas deformaciones son variables en el tiempo, es decir, existe una velocidad de deformación

dependiendo del esfuerzo aplicado  $\left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial t_i} \rightarrow \dot{\gamma} \right)$  (1.10), (Ver Figura 1-6 a).

Esto obedece a la ley de Isaac Newton sobre líquidos y el flujo cortante simple, donde afirma que “La resistencia aumenta entre las capas de deslizamiento que conforman un líquido, otros factores permanecen igual, y es proporcional a la velocidad con la cual cada parte del líquido es separada una de la otra.” La ley de Newton describe una idea de comportamiento de flujo usando una ecuación constitutiva en la cual el esfuerzo y la tasa de deformación (de cizalladura) están relacionados a través de una constante de proporcionalidad al igual que en los sólidos. Se expresa como:

$$(\sigma = \eta \dot{\gamma})$$

Donde  $\eta$  es un coeficiente de disipación mecánica llamado viscosidad.

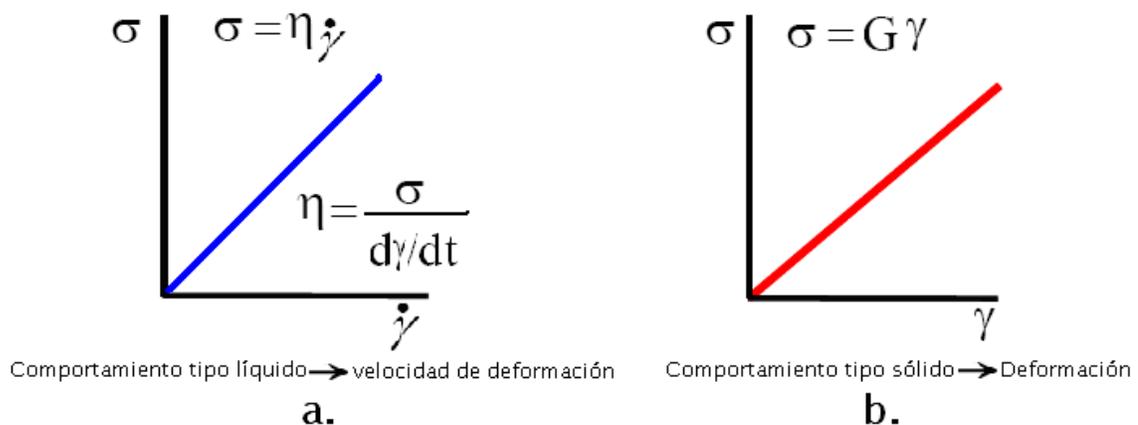


Figura 1-6 Comportamientos tipo líquido y sólido de los materiales. (R. Moreno y J. Blasco, 2006)

A partir de las relaciones constitutivas se pueden obtener las propiedades que caracterizan el material; por esto, dependiendo de la necesidad de estudio pueden distinguirse dos objetivos principales (Barnes, 1989):

- Predecir el comportamiento macroscópico del material bajo condiciones de proceso; para lo cual se hace uso de las relaciones constitutivas y de las funciones materiales.
- Estudiar de manera indirecta la microestructura del material y evaluar el efecto de varios factores sobre dicha microestructura. Para esto se comparan las funciones materiales o propiedades reológicas. (Críspulo Gallegos, 2006).

En estos puntos están involucrados numerosos aspectos tanto de orden mecánico, físico y químico de la materia, que son de aplicación práctica para cualquier tipo de sustancia, por lo cual la reología se constituye como una herramienta poderosa en la evaluación de distintos materiales

### 1.5.1 Reología de suspensiones minerales

El entendimiento de la fenomenología que rige el comportamiento y la estabilidad de suspensiones minerales y puntualmente de suspensiones cerámicas, es posible desarrollarla mediante los conceptos de la mecánica racional moderna, pues esta da herramientas que permiten realizar un acercamiento importante para definir algunos escenarios que intervienen a la hora de modelar y de explicar estrictamente el comportamiento y las propiedades de estabilidad asociadas al desempeño (Bustamante, 2009).

Existen estudios desarrollados bajo los conceptos axiomáticos de la termodinámica racional, para describir la estabilidad de mezclas o de suspensiones, cuando se contempla el espacio que es ocupado por un número de partículas diferentes dentro de un sistema y se evalúa las interacciones de estas con el fluido (Trusdell 1973) y retomando en cierta medida los elementos de la termomecánica, pues basados en los cambios de la energía interna ocasionados por la aplicación de esfuerzos cizallante se puede realizar una aproximación para la explicación de la viscosidad como un parámetro hidrodinámico determinante dentro del comportamiento de una suspensión (Bustamante, 2009). Para ello se debe identificar y centralizar las características tanto físicas, como químicas de la suspensión cerámica, con el fin de predecir la interacción más conveniente y favorable según las necesidades que se tengan.

Por lo anterior, cuando se logra generar una estrecha correspondencia entre la composición y la morfología de los materiales, se puede decir que se está incidiendo en las bases principales que pueden definir un comportamiento estable (Casanova y Espina, 2008).

Para alcanzar entonces este propósito, es necesario establecer cuantitativa y sistemáticamente las propiedades tanto reológicas como de interacción electrocinética de la estructura, que define la viscoelasticidad y la capacidad de interacción superficial del medio, así entonces, se dispone de manera coordinada de variables influyentes en la estabilidad de la suspensión y se define comportamientos según la organización estructural del sistema en estudio; lo más importante entonces, es poder establecer una relación entre el estado de la microestructura y la deformación obtenida como respuesta de la aplicación de un esfuerzo, evaluando esta característica como funciones dependientes del tiempo y en sí como materiales tixotrópicos o reopéctico según la respuesta obtenida por el material viscoelástico bajo estudio. Finalmente lo que se alcanza

entonces, es determinar una relación entre el estado de la microestructura y las características reológicas de la suspensión (Barnes, 1996; Graham, Blair, Withers, 1961). En este orden de ideas, es de especial interés el entendimiento y la modelación de la estabilidad del comportamiento reológico de suspensiones cerámicas a partir de la determinación de una relación entre el estado de la microestructura y la deformación obtenida como respuesta de la aplicación de un esfuerzo (Caggioni, Blair y Spicer, 2007). Muchos procesos involucran materiales con características asociadas a un comportamiento dual, es decir, presentan un comportamiento asociado a la componente elástica y otro a la componente viscosa. En este punto es importante, determinar cuál es el método de medición correcto y apropiado para identificar, definir y cuantificar el nivel de cada una de estas componentes.

Algunos autores identificaban la necesidad desde años atrás (Goldsmith, 1948) de desarrollar un método preciso y cuantificable que permitiera dar una aproximación a las características precisas de algunos materiales; para ello, Goldsmith, retoma algunos métodos desarrollados en los años de 1925 – 1947 y establece una aproximación donde se monitorea la deformación o el desplazamiento logrado en el material, cuando este se somete a fuerzas externas, es decir cuando está bajo un valor de esfuerzo. Básicamente se establece una relación entre una desviación angular de un indicador con respecto al tiempo; así se correlacionan los valores asociados precisamente, a la deflexión vs el tiempo. El tratamiento teórico dado a los resultados obtenidos, se realiza bajo las perspectivas de la teoría clásica, asociando las respuestas de líquidos Newtonianos y las respuestas de sólidos Hookeanos, es decir, se realiza el tratamiento matemático a un comportamiento intermedio, donde se excluye la independencia del tiempo y se trata de involucrar componentes asociadas a la naturaleza propia del material y a la variación de los esfuerzos y las deformaciones con el tiempo.

### **1.5.2 Variables que afectan el desempeño de suspensiones de arcillas**

- Fracción Volumétrica de Partículas

El efecto de la fracción volumétrica de partículas en suspensiones se ha determinado mediante la fracción volumétrica crítica  $\phi_c$  (Quemada 1985), la cual se asocia al máximo empaquetamiento de la fracción volumétrica de sólidos en donde las partículas alcanzan

un máximo nivel de contacto con las demás partículas de la suspensión, lo cual genera un incremento bastante pronunciado del valor de la viscosidad. (Bustamante, 2002).

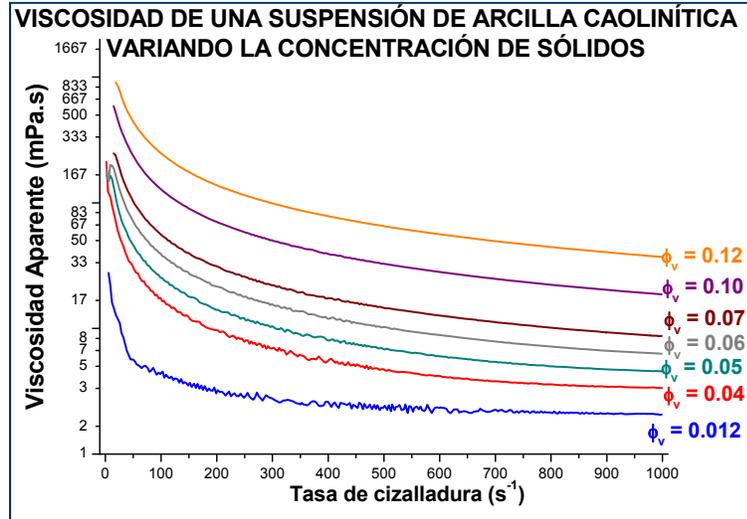


Figura 1-7 Curvas de flujo de una suspensión de arcilla caolinítica. (Aguilera, 2005)

Existen grandes aproximaciones para suspensiones con una fracción volumétrica de sólidos bajas ( $\phi \rightarrow 0$ ), como es la ecuación desarrollada por Einstein (Einstein, 1906) en la cual se demuestra que al agregar partículas a un líquido Newtoniano se genera un incremento de la viscosidad (Hsueh y Wei, 2009), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta_s}{\eta_f} = (1 + 2.5\phi) \quad (1.11)$$

Donde  $\eta_s$  es la viscosidad aparente de la suspensión a una determinada tasa de cizalladura y  $\eta_f$  es la viscosidad del fluido que forma parte de la dispersión.

Sin embargo es preciso señalar, que esta ecuación no tiene en cuenta las interacciones hidrodinámicas de las partículas, los efectos del tamaño, de la forma pues estas sólo son consideradas como esféricas y el efecto que puede tener suspensiones concentradas. (Chander, 1998)

Además de lo anterior, la fracción volumétrica crítica  $\phi_c$  depende fuertemente de la distribución de tamaños de partículas y de la forma de estas. (Bustamante, 2002).

---

- Físicoquímica del Sistema

En una suspensión, es posible controlar los fenómenos que determinan el desempeño en función de la individualidad de la partícula cuando interactúa con el sistema. Cuando se habla de suspensiones cerámicas es muy importante identificar la naturaleza de los componentes y más aún detallar las propiedades que definen el mejor comportamiento, pues de esta forma se logra correlacionar la actividad y la afinidad que se puede alcanzar con las reacciones dentro de una suspensión. (Lannes, 1952)

Precisamente el estudio de los sistemas coloidales de suspensiones cerámicas y puntualmente de la físicoquímica de superficies ha favorecido la identificación de fenómenos que rigen respuestas asociadas al medio líquido en el que se encuentran (Moreno, Ferrari y Lange, 2000); de esta forma se puede optimizar muchos procesos pues el entendimiento del comportamiento coloidal de suspensiones permite subsanar y mejorar las dificultades asociadas a la estructura, al medio y al ambiente químico inmerso dentro del sistema.

Cuando son bien conocidas las posibles reacciones que se generan al emplear, alguna actividad química, se podría favorecer no solo el desempeño final de la suspensión, sino también la trabajabilidad del sistema, pues a la hora de conformar una suspensión, esta característica es quien gobierna, en muchos casos, la calidad de la misma. (Ford, Loomis, y Fidiam, 1939).

Al implementar la metodología del estudio de los sistemas coloidales, se genera un tipo de relación coloide-química de suspensiones; y este concepto, asocia la correlación existente entre el comportamiento reológico de suspensiones de partículas y el desarrollo de interacciones atractivo-repulsivas de corto alcance que traducen el desempeño y la estabilidad de las suspensiones.

Lo anterior apunta al entendimiento de muchos fenómenos pues se proporcionan las bases fundamentales que guían a nuevas líneas de actuación de conformado de materiales a partir de materias primas arcillosas, evitando los problemas asociados a la estabilidad y la trabajabilidad durante los procesos.



## **2. Trabajo Experimental**

La metodología de trabajo busca identificar los factores más influyentes que soportan el desempeño suspensionante de un componente arcilloso en formulaciones de engobes cerámicos.

Por lo anterior, es indispensable definir una ruta de proceso que permita concentrar las fracciones de interés mediante la identificación de los factores reológicos y fisicoquímicos que afecten directamente el poder suspensionante y plastificante.

### **2.1 Metodología**

Para el desarrollo de los objetivos del presente trabajo, se siguió la siguiente propuesta metodológica:

- Caracterización química, física y mineralógica del componente arcilloso de una formulación de engobe cerámico, mediante el uso de técnicas como FRX, DRX, granulometrías.
- Caracterización e identificación de la materia orgánica presente en el mineral arcilloso de interés así como su efecto en la capacidad suspensionante.
- Caracterización del comportamiento electrocinético y fisicoquímico, mediante técnicas de análisis de distribuciones de potencial zeta, análisis de ángulo de contacto y pH.
- Ensamble de suspensión para evaluar el desempeño reológico.

### 3. Caracterización del Mineral Arcilloso

La materia prima con la cual se trabajó en el proyecto es una arcilla tipo Ball Clay proveniente de la región de Guatavita. El material se extrae del municipio de Guavio (Cundinamarca) y es el mineral arcilloso que actualmente se comercializa para diferentes empresas cerámicas. La variedad que se comercializa es la referencia P; por otro lado la referencia C y N son minerales arcillosos que se ubican en la misma zona de explotación pero que visualmente pueden generar algunas diferencias de color.

La muestra K, es un material arcilloso el cual es importado y actualmente se comercializa en la industria cerámica.

A continuación en la Figura 3-1, se muestra el frente de explotación del mineral arcilloso, donde se identifica las diferencias en tonalidad C (café), N (negra) y P (Patrón o un intermedio entre las otras dos fracciones anteriores).



Figura 3-1. Frente de explotación mineral arcilloso, Guatavita.

Las importantes aplicaciones industriales de los minerales arcillosos radican en sus propiedades físico-químicas.

Dichas propiedades derivan, principalmente, en:

- La fracción de pequeños tamaño de partículas (inferior a 2  $\mu\text{m}$ )
- La fracción con morfología laminar (filosilicatos)
- La fracción que presenta sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, los minerales arcillosos tienen un valor elevado de área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hincharse en suspensiones acuosas.

### 3.1.1 Caracterización de la Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)

Tanto las variables físicas como químicas controlan fuertemente el desempeño de las suspensiones cerámicas, en particular el tamaño de partícula define la interacción entre estas, y más aún el factor de forma es quien gobierna fuertemente el desempeño reológicos de suspensiones; algunos autores, registran por ejemplo el aumento de la viscosidad por efecto de asimetrías de las partículas, esto limita la preparación de suspensiones concentradas. (Aguilera, 2005)

A continuación se muestra las características de distribución de tamaño de partícula de las diferentes muestras seleccionadas en el presente trabajo.

Las muestras se caracterizaron empleando mallas U.S. estándar y mediante la técnica laser en un equipo Malvern Master Sizer 2000MU, ubicado en el Instituto de Minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, el cual cuenta con un rango de aplicación de 0,2 $\mu\text{m}$  a 2000 $\mu\text{m}$ , los resultados se aproximaron al modelo teórico de Rosin Rammler, el cual tiene por ecuación:

$$y = 100 * \left( 1 - \exp \left( - \left( \frac{x}{k_r} \right)^m \right) \right) \quad (3.1)$$

Donde,  $y$  es el porcentaje acumulado de partículas que pasan un determinado tamaño,  $x$  corresponde al tamaño de partícula,  $K$  es el parámetro de distribución de Rosin y  $m$  representa la dispersión de la curva.

Cuando los valores tienden a  $m=1$ , la curva se torna de monotamaño, y para valores de  $m < 1$  la tendencia es a tener un amplio rango de tamaños.

La distribución de tamaño de partícula, en general es un factor determinante de las características de desempeño del material arcilloso, dado que la distribución controla las condiciones de trabajabilidad, estabilidad y funcionalidad de la suspensión.

Los resultados del análisis granulométrico de los diferentes materiales arcillosos de estudio se muestran en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1.** Análisis Granulométrico en mallas U.S. estándar

<b>DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA TAMIZADO HUMEDO</b>					
<b>MALLA U.S.ESTANDAR (%)</b>					
<b>Muestra</b>	<b>+ 10</b>	<b>-10+ M150</b>	<b>- M150 +M270</b>	<b>- M270 +M325</b>	<b>- M325</b>
S- A205 C	0	2,8	4,4	1,6	91,2
S- A205 N	0	4,0	5,4	1,8	88,8
S- A205 P	0	3,8	5,7	2,3	88,2

La Tabla 3-1, muestra la distribución de tamaños de las muestras en sin procesar como suele realizarse típicamente en la industria cerámica, es decir sin ningún proceso de clasificación. Se observa una gran concentración de tamaños menores a  $45 \mu\text{m}$ , característicos de los minerales arcillosos. Las fracciones mayores a M325 (M10, M150, M270) se presentan en menor cantidad y en general corresponden a un 11% de la distribución total de cada una de las muestras analizadas.

Con el fin de identificar adecuadamente la distribución, se emplea la técnica laser para refinar la medida de DTP, para ello se emplea un equipo Malvern Master Sizer 2000MU A ( $0,02 \mu\text{m}$  a  $2000 \mu\text{m}$ ), y se encuentra el siguiente comportamiento característico que se muestra en la Figura 3-2.

El modelo de Rosin Rambler se ajustó adecuadamente a cada una de las Distribuciones de Tamaño de Partícula (DTP), alcanzando porcentajes de variación ( $R^2$ ) del orden de 99,7%; el análisis detallado se expresa más adelante.

La Tabla 3-2 muestra un resumen de los parámetros de mas importantes de las pruebas de Distribución de Tamaño de Partícula.

**Tabla 3-2.** Parámetro de tamaño y Parámetro de distribución, resultado del ajuste del modelo de Rossin Rambler.

Muestra	Krr	m	R <sup>2</sup>
DTP -A205-C	25,8	0,74	99,73
DTP -A205-N	32,4	0,78	99,72
DTP -A205-P	25,6	0,74	99,79
DTP -A205-K	10,2	1,25	99,84

Los resultados del parámetro m muestran la polidispersidad de cada muestra, además el parámetro de tamaño Krr, permite identificar el tamaño correspondiente al 80% de la distribución, lo cual sugiere fracciones muy finas para la muestra A205-K, sin embargo, una superposición de las curvas de DTP permite observar más claramente las diferencias entre cada material arcilloso.

La influencia de la DTP sobre el desempeño reológicos no es independiente de otras variables físicas, químicas y/o fisicoquímicas, pero en general incide notablemente en el comportamiento reológicos.

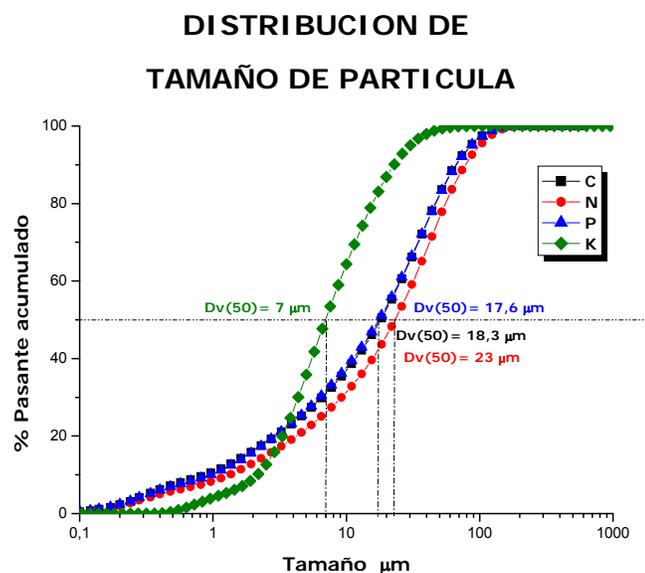


Figura 3-2. DTP comparativo de las muestras de estudio

La Figura 3-2, muestra notablemente la presencia de partículas finas en las muestras K, ya que tiene un DV50 mucho menor en comparación con las muestras C, N y P, es de notar que la distribución K es menos polidispersa pues se concentran en tamaños menores a 20  $\mu\text{m}$ ; a su vez el parámetro de distribución  $m$ , demuestra la poca polidispersidad, ya que el valor de  $m$  es mayor a 1, contrario a lo que sucede con las muestras C,N y P, cuyo parámetro de distribución es menor a 1.

El resumen de toda la distribución de tamaño se muestra en la Tabla 3-3 con los percentiles Dv10, Dv50 y Dv90, correspondiente a los porcentajes de tamaños menores presentes en la distribución:

**Tabla 3-3.** Percentiles para cada muestra analizada

MATERIAL	Percentiles ( $\mu\text{m}$ .)		
	Dv(10)	Dv(50)	Dv(90)
A205 C	0,89	18,13	66,15
A205 N	1,34	23,27	77,84
A205 P	0,96	17,64	66,68

Es de notar que las muestras C, N y P, tienen presencia de partículas coloidales, pues aproximadamente el 10% es menor a 1  $\mu\text{m}$ , incluso el análisis de DTP para las fracciones -325, muestran una Dv50 equivalente alrededor de las 13  $\mu\text{m}$  para la muestra A205 N y de 8,74 $\mu\text{m}$  aproximadamente para las muestras A205C y P. Ver Figura 3-3

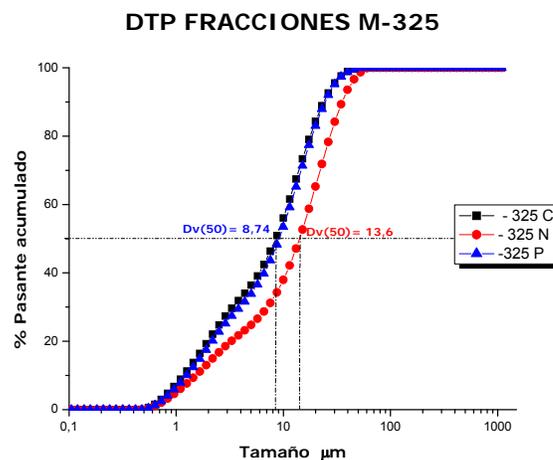


Figura 3-3. DTP de fracciones M-325, para muestras P, C y N.

La Figura 3-3, evidencia que la muestra de tamaño mayor corresponde a la N, pero en general todas presentan buenos porcentajes de tamaños menores a 2  $\mu\text{m}$ , considerando que son minerales de origen natural.

### 3.1.2 Caracterización de la Superficie Específica.

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad (Meunier, 2005).

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

- Caolinita de elevada cristalinidad hasta 15  $\text{m}^2/\text{g}$
- Caolinita de baja cristalinidad hasta 50  $\text{m}^2/\text{g}$
- Halloysita hasta 60  $\text{m}^2/\text{g}$
- Illita hasta 50  $\text{m}^2/\text{g}$
- Montmorillonita 80-300  $\text{m}^2/\text{g}$
- Sepiolita 100-240  $\text{m}^2/\text{g}$
- Paligorskita 100-200  $\text{m}^2/\text{g}$

Para las muestras de estudio, se utilizó y el analizador de ASE Gemini 2360 de Micromeritics en los laboratorios de Sumicol; encontrando el comportamiento mostrado en la Tabla 3-4.

**Tabla 3-4.** Área Superficial Específica (ASE) características para las muestras.

<b>MATERIAL</b>	<b>ASE (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
Arcilla A205 C	42,1
Arcilla A205 N	42,3
Arcilla A205 P	41,5
Arcilla A205 K	52,0

Es interesante identificar que el ASE característica de las muestras de estudio logran corresponder a una especie mineralógica de caolinita de baja cristalinidad o en su proximidad a una halloisita, esta característica logra correlacionarse con la determinación de la capacidad de intercambio iónico debido a una mayor superficie expuesta de reacción; en otras palabras, altos valores de ASE demuestran la gran capacidad de reacción de las arcillas. Un valor típico para una caolinita es de aproximadamente 23.49 m<sup>2</sup>/g (corresponde a una arcilla caolinita típica de Colombia).

Es de anotar que el ASE es una medida física que se correlaciona con la DTP de los materiales y que son factores que rigen notablemente el desempeño reológicos de las suspensiones arcillosas y que ha sido evidenciado experimentalmente en muchos procesos de la industria cerámica.

### **3.1.3 Caracterización de la Capacidad de Intercambio Catiónico.**

Es la capacidad de cambiar, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina. (Meunier, 2005).

A continuación se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100g):

- Caolinita: 3-5
- Halloisita: 10-40
- Illita: 10-50

- Clorita: 10-50
- Vermiculita: 100-200
- Montmorillonita: 80-200
- Sepiolita-paligorskita: 20-35

A continuación en la Tabla 3-5 se presentan los resultados del estudio de capacidad de intercambio catiónico, medido por la titulación con azul de metileno en los laboratorios de Sumicol para cada muestra.

**Tabla 3-5** Capacidad de intercambio Catiónico por IAM (Índice de Azul de Metileno)

<b>MATERIAL</b>	<b>IAM (meq/100g ss)</b>
A205 C	13,0
A205 N	14,0
A205 P	12,8

Los resultados mostrados en la Tabla 3-5 ayudan a identificar y a corroborar junto con otras técnicas analíticas como análisis de iones solubles, difracción de rayos X (DRX) el tipo de especie mineralógica presente, dado que los valores ayudan a cuantificar la actividad iónica presente en cada muestra.

A pesar que la muestra A205 N es la que presenta una mayor capacidad de intercambio catiónico medido por IAM, no es la que tiene mayor susceptibilidad a reaccionar pues la muestra A205C presenta un valor relativamente alto de IAM y alto ASE, lo cual muestra que es una fracción reactiva y que puede tener gran potencial de interacción, como se mostrará en otras caracterizaciones.

Con el fin de complementar la caracterización de la capacidad de intercambio catiónico, se ejecutó la cuantificación de los iones solubles, mediante la técnica de absorción atómica, se empleó en cada muestra, como se observa a continuación en la Tabla 3-6.

**Tabla 3-6.** Resultado del Análisis Iones Solubles

Descripción	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> / Ca y Mg / Al <sup>3+</sup> / Si <sup>2+</sup>				
	Ca <sup>2+</sup> mg/kg s.s.	Mg <sup>2+</sup> mg/kg s.s.	Al <sup>3+</sup> mg/kg s.s.	Si <sup>2+</sup> mg/kg s.s.	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mg/kg s.s.
S- A205 C	488	54	313	47	166
S- A205 N	456	46	372	31	164
S- A205 P	680	66	249	38	284

En la Tabla 3-6, se muestra la cuantificación de los iones presentes en las muestras estudiadas, es de recordar la gran importancia de esta medida, pues permite correlacionar la susceptibilidad que tiene para diferentes procesos como floculación y/o dispersión del material arcilloso, por ende desarrollo de estabilidad.

### 3.1.4 Caracterización Propiedades Superficiales.

Para el estudio de las propiedades electrocinéticas y/o propiedades eléctricas superficiales, se hizo uso de la teoría de movilidad electroforética o potencial Zeta. Para esto se empleó un dispositivo Malvern Zetasizer Nano ZS 90, en las instalaciones del Instituto de Minerales Cimex, en suspensiones diluidas y se ejecutaron las medidas de potencial zeta o de densidad de carga superficial.

Se sabe, que el potencial zeta es una propiedad que está ligada fuertemente al pH del medio, por ello se realizaron barridos de pH vs Potencial, para identificar la magnitud de la carga superficial y así el grado de interacción entre las partículas por el aumento o la disminución de las fuerzas repulsivas y/o atractivas.

A continuación en la **Figura 3-4** **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se presenta el comportamiento para cada una de las muestras estudiadas

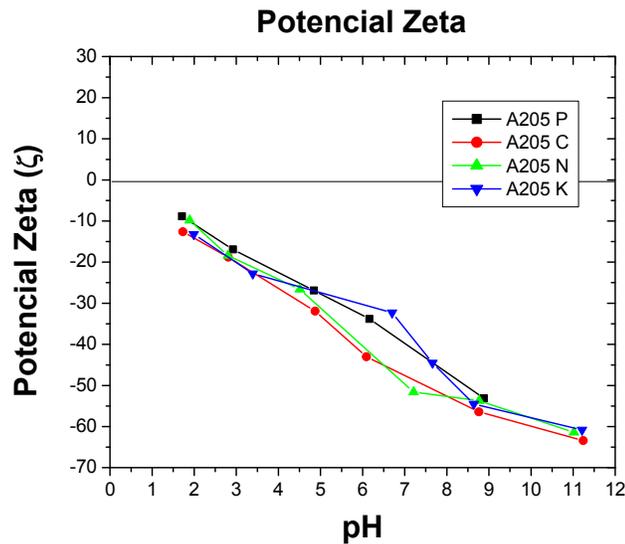


Figura 3-4 Potencial Zeta de las diferentes fracciones arcillosas

La Figura 3-4, muestra el potencial eléctrico superficial debido a la interacción en la interfase entre la superficie y los iones determinantes de potencial ubicados en el plano interno de Helmholtz.

Así entonces, en la medida que se aumenta los valores de potencial la barrera de la doble capa eléctrica será más grande.

Adicionalmente se observan valores con magnitudes relativamente altas y con valores negativos para cada una de las muestras., además, que pese a que se realiza un barrido completo de pH no se encuentra el punto isoeléctrico (IEP) para las muestras, sin embargo es posible que a pH cercanos a 1 se logre tener proximidad de este IPE. EL punto isoeléctrico es el punto de carga cero, condición fundamental en los procesos de flotación selectiva de minerales.

### 3.1.5 Caracterización Química y Mineralógica.

La caracterización química se realiza mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) dispersivo en longitud de onda, mediante el uso de un equipo PW2400 de Panalytical, adicionalmente para realizar la caracterización mineralógica, se emplea la técnica de Difracción de Rayos X (DRX); con un equipo de Panalytical Xpert-Pro con una lámpara de cobre de longitud de onda 1,548 Å, con 2θ de cero hasta 60° y una velocidad de barrido de 2°/min, utilizando el método de polvo de Debye Scherrer.

**Tabla 3-7** Composición química por análisis de FRX.

MUESTRA	Composición Química ( % ) ANALISIS POR PERLA FUNDIDA											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PPI de 110 °C a 375°C	PPI de 375 °C a 1000°C
A205 C	63,6	22,7	1,84	0,92	0,109	0,33	N.D	0,49	0,04	0,10	2,0	7,7
A205 N	61,6	23,7	1,28	0,98	0,10	0,28	N.D	0,41	0,05	0,11	2,9	8,9
A205 P	62,8	23,2	1,66	0,94	0,14	0,32	N.D	0,48	0,05	0,11	2,1	8,0
A205 K <sup>1</sup>	48,0	37,0	0,80	0,10	0,05	0,20	0,05	1,30	N.D	N.D	12,5	

La tabla anterior corresponde a la composición química de las muestras en su estado natural y sin ningún tratamiento físico y/o químico, además se evidencian “altos” contenidos de óxido de hierro, los cuales se manifiestan en el desempeño cerámico con una coloración en las piezas y/o productos finales y que por ende no es conveniente tenerlos presentes, además de ello es importante mostrar las cantidades abundantes de contenidos de SiO<sub>2</sub>, en exceso y que por balance estequiométrico sugiere contenidos altos de cuarzo. Con esta primera aproximación química se identifican posibles procesos necesarios para maximizar la actividad suspensionante como el referente internacional.

En la hoja de anexos se presentan los resultados de los análisis de DRX, donde se identifican las especies mineralógicas de interés y los posibles rechazos de las muestras. En general las muestras tienen altos contenidos de especies caoliníticas y halloisíticas, especies de gran interés pues son especies con características fisicoquímicas especiales para el buen desempeño suspensionante y reológicos; sin embargo los contenidos de cuarzo en general tienen a estar en promedio en orden de 30 a 35 % presentes en las tres muestras de estudio y esta especie genera distorsiones en el buen desempeño debido a sus condiciones alotrópicas durante el procesamiento cerámico, además de ello pueden generar grandes tendencias de sedimentación en las muestras dado que los tamaños en los que se concentra dicha especie son en los tamaños superiores a 100 micras como se

---

<sup>1</sup> El resultado presentado para esta muestra, se toma de la ficha técnica comercial del referente internacional.

muestras en el estudio de composición química y de DRX por fracciones que se muestra en la Tabla 3-8.

**Tabla 3-8.** Análisis químico por fracción de tamaño

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	PPI de 110 °C a 1000°C
A205-P + M150	88,6	5,9	1,03	0,32	0,12	0,08	0,03	0,15	0,04	0,05	0,03	3,2
A205-C + M150	94,3	2,3	1,19	0,14	0,13	0,03	0,01	0,09	ND	0,04	0,01	1,4
A205-N + M150	80,9	11,2	0,64	0,54	0,04	0,05	ND	0,14	0,06	0,05	0,03	6,3
A205-P - M150 +325	87,2	7,2	0,69	0,52	0,06	0,03	ND	0,17	0,03	0,04	0,02	4,0
A205-C - M150 +325	95,3	1,9	0,56	0,32	0,02	0,03	0,01	0,13	ND	0,02	0,01	1,8
A205-N - M150 +325	89,7	4,7	0,50	0,58	0,03	0,06	0,01	0,12	0,02	0,02	0,02	4,2
A205-P - M325	60,6	24,6	1,80	1,04	0,14	0,33	0,03	0,53	0,05	0,10	0,02	10,5
A205-C - M325	61,7	24,0	1,98	1,02	0,10	0,33	0,02	0,52	0,05	0,09	0,01	10,0
A205-N - M325	58,2	25,6	1,42	1,06	0,11	0,30	0,03	0,47	0,04	0,10	0,01	12,6

Como se observa en la anterior tabla los contenidos de cuarzo tienden a concentrarse en las fracciones +M150 y +M325, con valores reportados de SiO<sub>2</sub> del orden del 89% aproximadamente, sin embargo para garantizar una adecuada cuantificación es indispensable corroborar la presencia de estos con un análisis de DRX y de cuantificación de cuarzo por disociación selectiva como se muestra a continuación en los resultados reportados:

En general los DRX para cada una de las muestras en cada una de las fracciones que se observan en las figuras del anexo del trabajo y se muestran un desempeño favorables para las fracciones más finas –M325, dado que en dichas fracciones se concentran las especies de mayor interés, por tal motivo siendo coherentes con las necesidades y los objetivos planteados es indispensable como proceso inicial tener una clasificación de tamaño e iniciar un fraccionamiento, sobre la malla 325. En la Tabla 3-9, se muestra un resumen de las especies presentes en cada una de las fracciones +M150, -M150 + M325 y –M325.

**Tabla 3-9.** Identificación de especies mineralógica por fracción de tamaño

Muestra	Cuarzo	Caolinita/Halloisita	Illita/Mica	Gibbsite	Feldespato	Hidrox Fe	Minerales de Fe y Ti
A205-P + M150	80-82%	12-14%	1-3%	-	1-3%	<1%	<0.5%
A205-C + M150	90-92%	3-5%	1-3%	0.5%	<1%	-	<1%
A205-N + M150	65-67%	28-30%	1-3%	-	<1%	-	<1%
A205-P-M150+325	75-77%	18-20%	1-3%	-	<1%	<0.5%	<1%
A205-C-M150+325	90-92%	3-5%	1-3%	-	<1%	<0.5%	<0.5%
A205-N-M150+325	82-84%	10-12%	1-3%	-	<1%	-	<1%
A205-P - M325	30-32%	57-59%	4-6%	-	1-3%	<0.5	1-3%
A205-C - M325	30-32%	57-59%	4-6%	-	1-3%	-	1-3%
A205-N - M325	26-28%	60-62%	5-7%	-	1-3%	-	1-2%

Como se mencionó anteriormente la Tabla 3-9 resume las especies presentes en las muestras de estudio y se integró el análisis de este por fracción de tamaño.

### 3.1.6 Caracterización de la Materia Orgánica

La Materia orgánica se puede clasificar como se muestra a continuación, donde se puede tener una aproximación al origen de la materia orgánica.

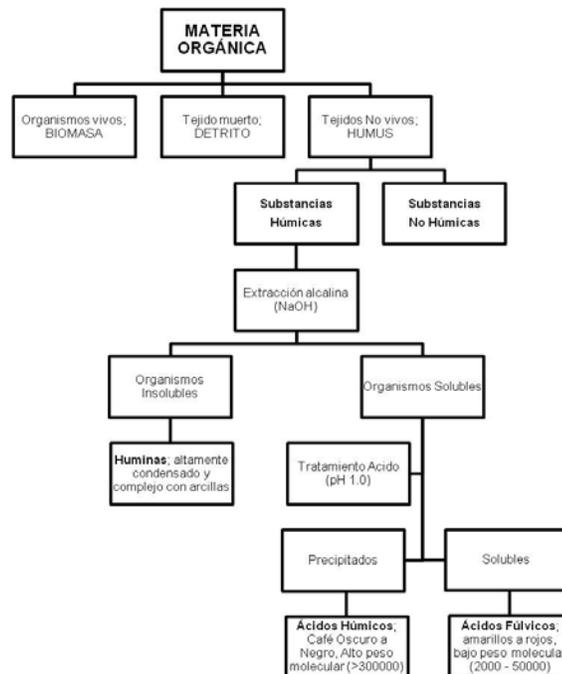


Figura 3-5. Generalidades Materia Orgánica

A continuación los resultados y los cálculos para cuantificar y clasificar la materia orgánica en las 4 muestras.

Inicialmente los espectros de absorción tanto para los ácidos húmicos (AH) como para los fúlvicos (AF), que arrojan los valores de K400 y K600 para la categorización del tipo de Materia Orgánica (MO).

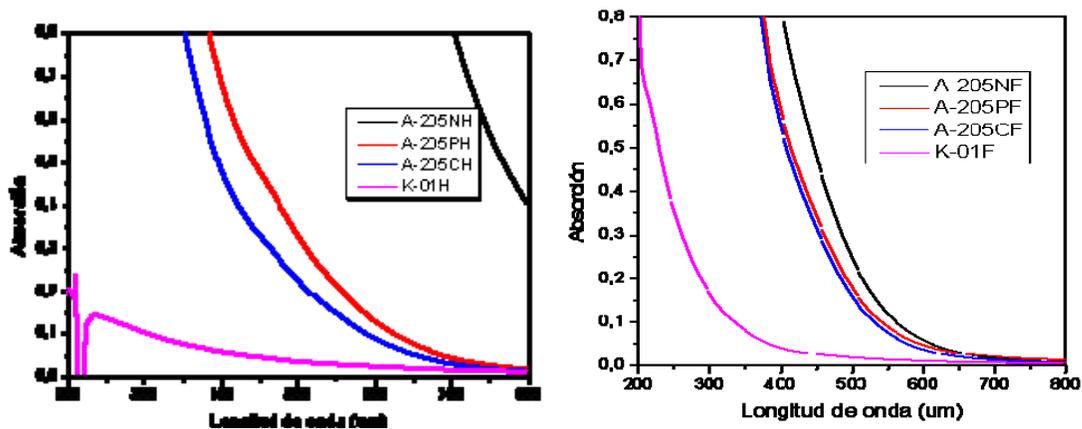


Figura 3-6. Resultados de espectros de absorción para la fracciones húmicas y fúlvicas

La grafica de los espectros de absorción presentan comportamientos típicos para fracciones fúlvicas y húmicas pues se observa las tendencias típicas de aparición dependiendo de las longitudes de onda evaluadas, las cuales están dadas en la región visible (380 – 750 nm) y en la ultravioleta cercana (190 – 380nm), se observa en particular que la fracción húmica correspondiente a la muestra K no presenta mucha absorbancia lo cual se asocia a los contenidos de materia orgánica presente y al color que se forma en la solución; además de ello se observa un comportamiento diferente en la muestra N, quien presenta mayor magnitud de absorción y mayor coloración en solución como se muestra en la Figura 3-7.



Figura 3-7 Extracción de fracción húmica.

Para la clasificación del tipo de sustancias húmicas y la cuantificación de materia orgánica se usaron una serie de ecuaciones, que se muestran a continuación:

Calculo del  $\Delta \text{Log } k$ , no es más que la diferencia entre los logaritmos de las absorbancias a 400 y 600 nanómetros

$$\Delta \text{Log } k = \text{Log } K_{400} - \text{Log } K_{600} \quad (3.2)$$

Se calcula también la razón E4/E6 propuesto por CHEN en 1977 y reportado por Kumada, 1987, según el cual, el cociente E4/E6 está relacionado inversamente con el tamaño o peso molecular de las sustancias húmicas (estructuras más o menos polimerizadas), es decir, a mayor valor de esta relación menor peso molecular y a menor valor de E4/E6 mayor tamaño y peso de las moléculas de MO.

$$\frac{E_4}{E_6} = \frac{K_{400}}{K_{600}} \quad (3.3)$$

Para la cuantificación de la MO luego de la titulación se usa el exceso de iones de cromo 6+, así:

$$\frac{\text{mg } MO}{10 \text{ ml}_{\text{extracto}}} = (V_B - V_T) \times N \times 3 \quad (3.4)$$

Donde:

VB = Volumen del Blanco que fue de 10,59ml

VT= Volumen gastado en la titulación.

N= Normalidad 0,5.

Esta relación para poder ser descrita por mililitros se divide por 10.

Para poder usar la clasificación de Kumada, se debe adicionalmente calcular una constante C' que es una relación del volumen gastado en la titulación de las fracciones en función del volumen de muestra.

La variable RF, es una constante que relaciona los valores de absorbancia y de volumen.

$$C' = \frac{V_T \times N}{V_M} \quad (3.5)$$

Donde

V<sub>M</sub>= Volumen de muestra para la oxidación con dicromato, que para todos los casos fueron 10 mL.

$$RF = \frac{K600 \times 1000}{C \times 15} \quad (3.6)$$

Así con las anteriores relaciones matemáticas, es posible iniciar la caracterización de los componentes orgánicos presentes en la muestra. En la Tabla 3-10 se resumen los resultados.

**Tabla 3-10.** Resultado de materia orgánica para cada muestra

ID Muestra	K 600	K 400	$\Delta \text{Log k}$	$E_4/E_6$	mg de MO/ml de extracto	C'	RF	Clasificación
A-205N H	1,59	6,00	0,58	3,78	0,20	0,46	229,45	A
A-205P H	0,09	0,55	0,78	6,04	0,07	0,51	12,08	P1,P0
A-205C H	0,07	0,40	0,78	6,03	0,07	0,51	8,80	P1,P0
K-01 H	0,03	0,07	0,35	2,21	0,07	0,51	4,14	P1,P0
A-205N F	0,06	0,83	1,15	14,20	0,05			
A-205P F	0,05	0,59	1,09	12,35	0,07			
A-205C F	0,04	0,55	1,17	14,76	0,07			
K-01 F	0,01	0,04	0,56	3,60	0,04			

La clasificación reportada en la Tabla 3-10, en la columna derecha es el resultado del análisis del diagrama de clasificación de Kumada.

Adicionalmente se complementa el análisis con la cuantificación de la materia orgánica mediante una titulación fundamentada en la Norma NTC 5403 que corresponde a la determinación del carbono orgánico.

Para ello se emplea la siguiente relación matemática:

$$C_{\text{Organico}\%} = \frac{(B - M) \times N \times Fe \times (100 + P_w)}{W_m} \quad (3.7)$$

Donde:

M, es el volumen de la solución ferrosa empleada en la muestra, en ml

B, volumen de la solución ferrosa empleada en el blanco, en ml

N, es la normalidad de la solución ferrosa ( $N = V/B$ , donde V son los ml de dicromato de potasio agregados al blanco correspondiente)

Fe factor estequiométrico, el cual corresponde a 8  
 Pw humedad de la muestra a 105 °C, expresada sobre base seca  
 Wm es el peso de la muestra en gramos.

La siguiente ecuación también es aplicable al método:

$$\frac{mgC}{ml_{muestra}} = \frac{(V_B - V_T) \times FC \times N}{V_M} \quad (3.8)$$

Donde:

$V_B$  es el volumen del Blanco

$V_T$  es el volumen gastado en la titulación.

FC es el factor de carbono orgánico que se toma de 0,6708

N es la normalidad [0,5]

$V_M$  = Volumen de muestra para la oxidación con dicromato, que para todos los casos fueron 10 mL.

En la siguiente tabla se muestran las cuantificaciones de MO como porcentaje

**Tabla 3-11.** Cuantificación de materia orgánica en cada muestra

Id Muestra	% MO
A-205N	1,83
A-205C	0,49
A-205P	0,62
A205K	0,21

Con respecto a la cantidad de materia orgánica del tipo sustancias humificadas se encuentra concordancia entre las características ópticas (coloraciones) y los contenidos de materia orgánica.

El orden de los contenidos de MO es el siguiente A-205N H > A-205P H > A-205C H > A-205 K H, validando así los resultados de los análisis termogravimétricos en cuanto al

contenido de materia orgánica que se reporta como una pérdida de peso entre los 300 y 400 °C.

La importancia de encontrar el grado de humificación de la materia orgánica en estas arcillas radica en que no solo este sugiere la formación de sustancias amorfas de color marrón, sino también el aumento del color oscuro que el ojo humano observa en las muestras que contienen MO y las características que se le otorgan a las muestras dependiendo del tipo de ácidos húmicos (AH) que en ellas se encuentran.

El aumento de este color expresa el progreso de la humificación, esta idea nació de las formas bien ordenadas de las curvas de absorción de los ácidos húmicos entre  $\Delta \log K$  y  $K_{600}$ , lo que también está fuertemente relacionado con las propiedades químicas de estas sustancias, lo que permite obtener cierta información sobre la composición y estructura de los distintos AH y la posibilidad de compararlos, en virtud de que se ha demostrado que las propiedades de los AH varían regularmente de acuerdo a su tipo y a su grado de humificación, de allí que la aplicación del esquema de KUMADA (1987) permite la comparación de AH provenientes de diferentes suelos, al suministrar una información relativa en cuanto a la presencia de grupos funcionales, carácter aromático, contenido de N, acidez total, y grado de humificación.

Con el diagrama de clasificación, ver Figura 3-8 se identifica que para la muestra A-205N H se presenta el mayor grado de humificación, la forma más evolucionada de los ácidos húmicos, la mayor concentración de materia orgánica de todas las muestras, de mayor tamaño y de mayor peso molecular lo que lleva a estructuras mucho más densas. En cuanto las demás muestras se trata de materia orgánica tipo P1, P0, con concentraciones que van disminuyendo a medida que la coloración en las muestras se hace más clara, tanto es así, que la referencia comercial A205K es la que posee mínimas cantidad de materia orgánica tanto en los ácidos húmicos como en los fúlvicos.

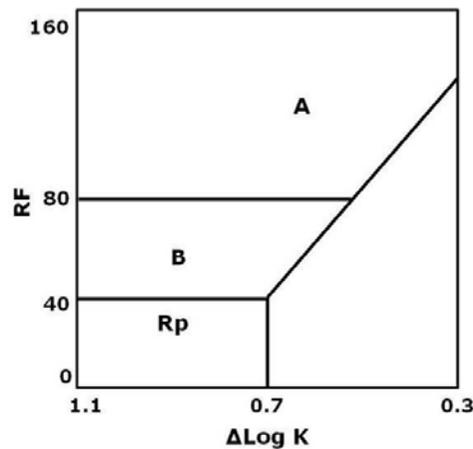


Figura 3-8. Diagrama de clasificación de los ácidos húmicos. (Kumada, 1987)

En los procesos de humificación una parte se mineraliza y otra libera  $\text{CO}_2$ , la materia orgánica refleja el equilibrio de cada lugar, por este motivo es imposible generalizar cuando se trata de materia orgánica en suelo o arcillas, la estructura, composición y propiedades de esta va a depender en gran medida de las condiciones de formación, los factores climáticos, antrópicos, organismos vivos, roca madre y el relieve.

Finalmente se puede identificar que la materia orgánica hace parte de ambientes interfaciales (compuestos órgano arcillosos), debido a sus propiedades iónicas en medio acuoso, las moléculas de materia orgánica generalmente se comportan aniómicamente y en este sentido pueden afectar la energía de interacción en la doble capa eléctrica y por lo tanto la interacción partícula – partícula. Esta interacción contribuye a la estabilidad en suspensiones coloidales.

### 3.1.7 Caracterización Reológica

Para el estudio de las propiedades de flujo se prepararon suspensiones de cada una de las muestras arcillosas A205C, A205N y A205P; se trabajó con una densidad de 1140,45 ( $\text{Kg/m}^3$ ), lo cual representa una fracción de sólidos del 20% y que favorece el proceso de beneficio que se presenta posterior a este capítulo.

Las pruebas reológicas se realizan en un reómetro Bohlin C-VOR 100.

Los parámetros definidos fueron:

- El modo de trabajo en el reómetro a tasa constante CR, con una tasa mínima de 0.1 (1/s) hasta una máxima de 1000 (1/s).
- Precondición con aplicación de una precizalla de 100 (1/s) por 30 segundos.
- La geometría utilizada para las pruebas fue plato-plato PP 40.
- Gap trabajado fue de 500 micras

Inicialmente en las curvas se pretendía identificar si las muestras presentan o no estados tensionales, lo cual puede mostrar dependencia de las velocidades de cizalla y con ello la definición de algunos parámetros importantes en los diferentes procesos.

Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 3-9, Figura 3-10 y Figura 3-11.

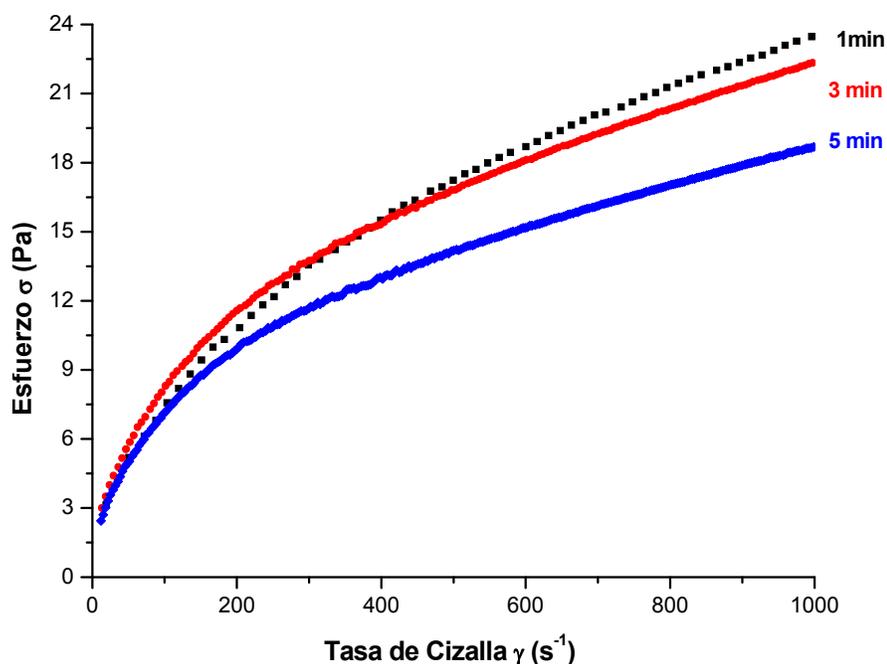


Figura 3-9 Estados tensionales muestra A205-N

En la figura anterior, se identifica un esfuerzo de cedencia que corresponde al mínimo esfuerzo requerido para que la suspensión inicie el flujo permante. En cierta forma esta condición puede dar indicios del grado de rigidez más no de estabilidad del sistema. Adicionalmente se observa una dependencia de la velocidad de aplicación del esfuerzo, lo cual se traduce en un comportamiento tixotrópico que sugiere una disminución de la viscosidad con la aplicación de la tasa de cizalla y que se mostrará más adelante.

Adicionalmente se identifican valores de esfuerzo relativamente altos para que se dé el flujo.

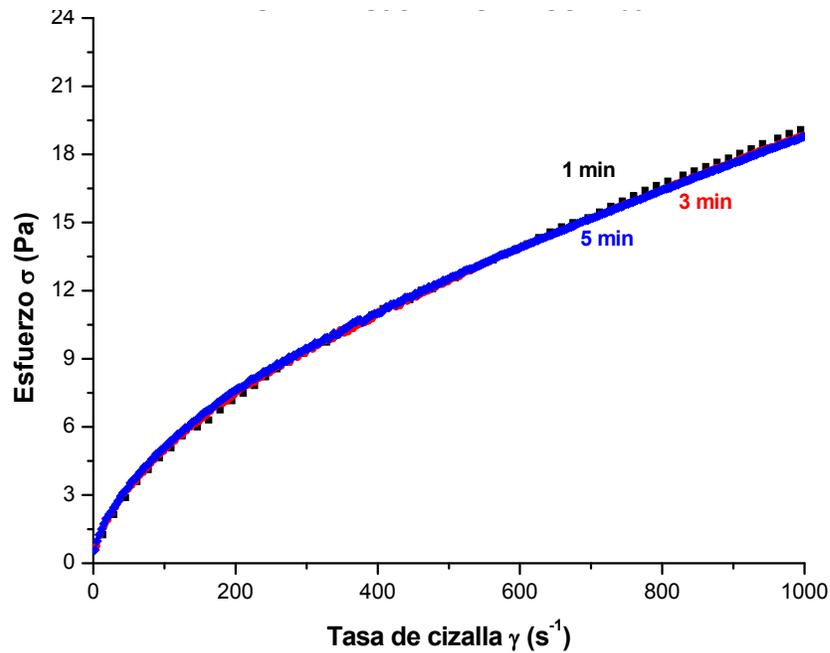


Figura 3-10 Estados tensionales muestra A205-C

La muestra A 205-C, no presenta estados tensionales, o dependencia con la velocidad de cizalla y los tiempos de aplicación; esto corrobora que es un mineral arcilloso, más cristalino y que no genera estructuración por los contenidos orgánicos encontrados. Adicionalmente el comportamiento observado en las curvas de flujo corrobora que es una muestra con menores contenidos orgánicos.

Ahora bien la muestra A205- P, sugiere un valor intermedio en el comportamiento de la muestra A205 N y A205-C, lo cual es evidenciable a nivel industrial.

Los valores de esfuerzos son menores a los presentados por la muestra A205-N.

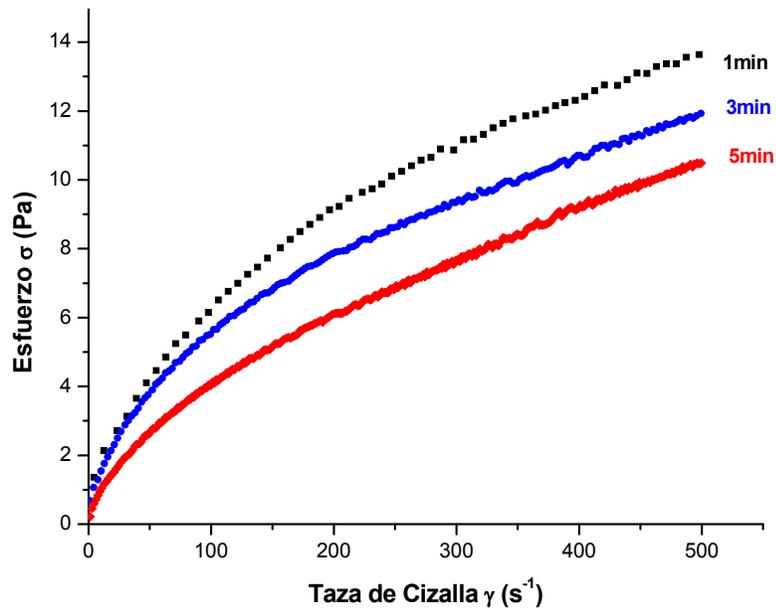


Figura 3-11 Estados tensionales muestra A205-P

Para evaluar la estructuración de las suspensiones se realizaron análisis tixotrópicos, con los cuales se pretendía observar la estructuración asociada a la recuperación de la viscosidad luego de la aplicación en los sustratos. Así es como se define un valor medio de la velocidad de aplicación de cizalla. Para este estudio se realiza con un tiempo de 3 min y los resultados se muestran a continuación.

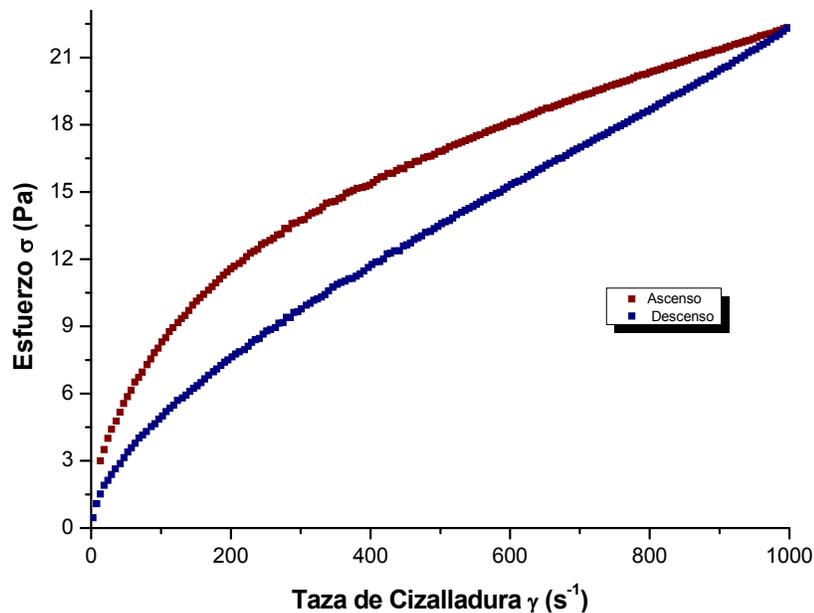


Figura 3-12 Curva Ascenso Descenso A205-N

De manera general se puede concluir que los resultados son coherentes con los análisis previos que se realizaron a la caracterización reológica, donde se identifica que los contenidos orgánicos y las fracciones relativamente más finas de la muestra A205-N sugieren mayor estructuración y con ello mayor estabilidad para la no estratificación.

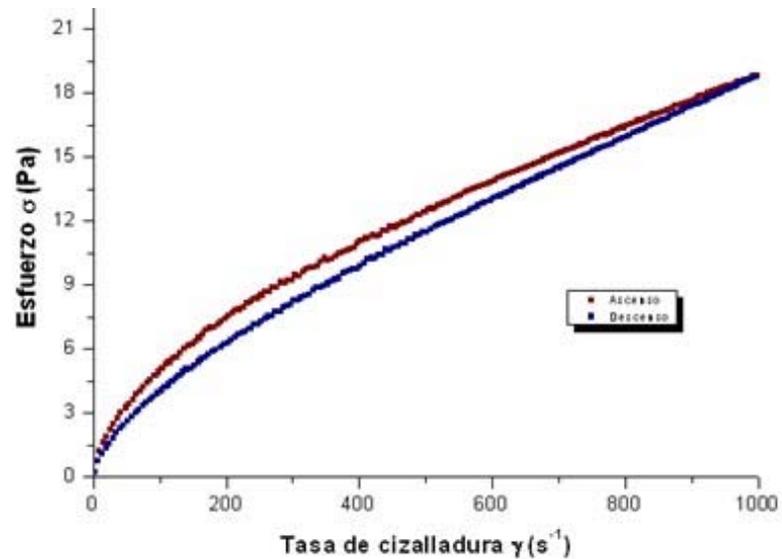


Figura 3-13 Curva Ascenso Descenso A205-C

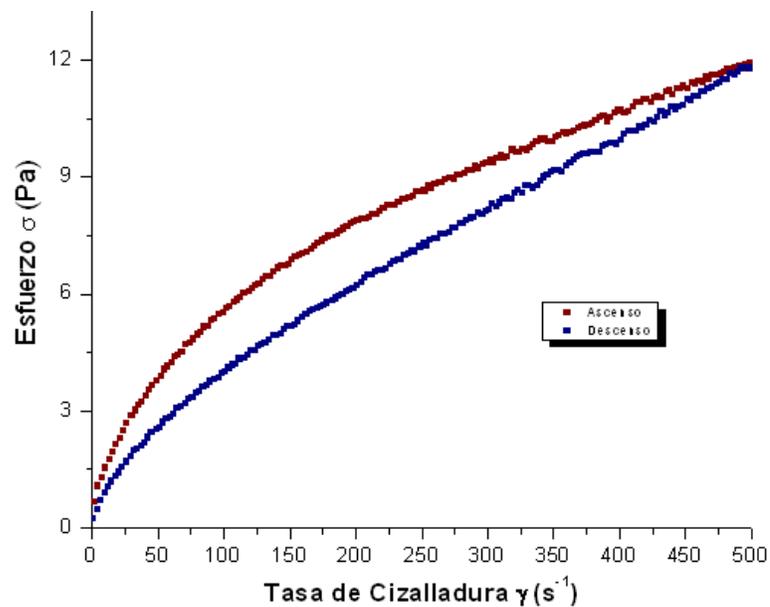


Figura 3-14 Curva Ascenso Descenso A205-P

Ahora bien, la muestra A205-P, la cual es la muestra “patrón” corresponde en todos los casos a un comportamiento intermedio entre los dos componentes que la constituyen, arcilla “café – C” y arcilla “negra – N”.

Así pues es posible identificar una relación casi biunívoca de cada fracción presente en la mezcla patrón dado que continuamente sugiere valores medios en función de los componentes de la mezcla.

## 4. Análisis de la Energía Libre Superficial

La estabilidad de las suspensiones puede ser modificada por la presencia de aditivos, pues, la adsorción de dispersantes en medios orgánicos puede ser entendida en términos de las fuerzas presentes como enlaces de hidrógeno, interacciones iónicas, fuerzas de van der Waals y las interacciones ácido-base.

La energía libre superficial de sólidos, se puede considerar como la suma de la componente dispersiva y no dispersiva, de acuerdo a las teorías de van Oss; quien adaptó de la teoría de Lifshitz (interacciones de van der Waals de los sistemas superficiales e interfaciales) y complementó el modelo con la inclusión de las interacciones electrodinámicas asociadas al sistema con las interacciones de Debye e interacciones de London en un solo componente Lifshitz–van der Waals ( $\gamma^{LW}$ ).

Para determinar la energía libre superficial total del sólido ( $\gamma_{sol}^{Tot}$ ) fue necesario medir el ángulo de contacto ( $\theta$ ) del sólido frente a tres líquidos con componentes LW/AB conocidos. De esta manera en conjunto con las siguientes ecuaciones se obtuvo el valor de energía libre superficial.

$$\gamma_{L1}^{Tot}(1 + \cos \theta_1) = 2 \left[ \sqrt{\gamma_{L1}^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_{L1}^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{L1}^- \gamma_S^+} \right] \quad (4.1)$$

$$\gamma_{L2}^{Tot}(1 + \cos \theta_2) = 2 \left[ \sqrt{\gamma_{L2}^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_{L2}^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{L2}^- \gamma_S^+} \right] \quad (4.2)$$

$$\gamma_{L3}^{Tot}(1 + \cos \theta_3) = 2 \left[ \sqrt{\gamma_{L3}^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_{L3}^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{L3}^- \gamma_S^+} \right] \quad (4.3)$$

**Tabla 4-1.** Componentes de la libre superficial de los líquidos de ensayo: ácido ( $\gamma^+$ ), básico ( $\gamma^-$ ), Polar ( $\gamma^{AB}$ ) y la componente de la energía libre superficial total ( $\gamma^{Total}$ ).

Líquido	$\gamma^{LW}$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma^+$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma^-$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma^{AB}$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma^{Tot}$ (mJm <sup>-2</sup> )
	vOCG	vOCG	vOCG	vOCG	vOCG
Diiodometano <sup>1</sup>	50.80	0.00	0.00	0.00	50.80
Agua <sup>2</sup>	21.80	25.50	25.50	51.00	72.80
Etilen glicol <sup>3</sup>	29.00	1.92	47.00	19.00	48.00

Para los análisis de ángulo de contacto de las diferentes muestras, se empleó el método de Washburn, cuya técnica se basa en la humectabilidad de sólidos en polvo, mediante la evaluación de la humectabilidad de la muestra mediante el ascenso capilar del líquido a través de un tubo cilíndrico con un fondo permeable. El peso adquirido, se registra en función del tiempo y el ángulo de contacto se calcula usando la ecuación de Washburn.

$$\cos \theta = \frac{n_L}{c\rho_L^2\gamma_L} \cdot \frac{m^2}{t} \quad (4.4)$$

Donde  $\theta$  es la ángulo de contacto;  $n_L$ ;  $\rho_L$  y  $\gamma_L$ ; la viscosidad, densidad y tensión superficial de cada líquido, respectivamente,  $m$  es la masa del líquido que se toma durante el proceso de ascenso capilar;  $t$  el tiempo y  $c$  el factor geométrico del tubo cilíndrico donde se almacena el sólido.

Las medidas de ángulo de contacto se realizaron en un tensiómetro K12 (Krüss) y se empleó el soporte de la muestra en polvo.

La constante capilar se calculó mediante la medida de ángulo de contacto por ascenso capilar con el líquido n-hexano. El procedimiento se repitió para cada líquido, diiodometano, agua, y etilenglicol.

**Tabla 4-2.** Ángulo de Contacto para las muestras de mineral en función de los diferentes líquidos a 25°C.

Muestra	Constante capilar (x10 <sup>-6</sup> ) mNm-1	Etilen glicol	Agua	Diiodometano
<b>A205 – P</b>	3.259	68.6 ± 1.2°	88.4 ± 0.5 °	68.0 ± 1.1°
<b>A205 – C</b>	2.710	68.3 ± 1.7°	87.2 ± 0.5 °	63.6 ± 0.4°
<b>A205 – N</b>	3.806	68.8 ± 0.9°	86.9 ± 0.2°	70.9 ± 1.1°
<b>A205 – K<sup>2</sup></b>	2.463	38.8 ± 1.5°	87.7 ± 2.3°	61.7 ± 1.4°

Luego de realizar las operaciones matemáticas respectivas, se encontraron los valores de cada componente para cada muestra evaluada.

<sup>2</sup> la muestra A205 – K es una muestra que comúnmente es importada por las industrias cerámicas debido a sus excelentes desempeños reológico y sus características en quema (color).

**Tabla 4-3.** Calculo de las componentes de la energía libre superficial para los minerales arcillosos a 25°C: ácido ( $\gamma^+$ ), básico ( $\gamma^-$ ), Polar ( $\gamma^{AB}$ ) y la componente de la energía libre superficial total ( $\gamma^{Total}$ ).

<b>Muestra Mineral</b>	$\gamma^{LW}$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma^-$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma^+$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma^{Total}$ (mJm <sup>-2</sup> )
<b>A205 – P</b>	17.9	2.41	6.29	25.70
<b>A205 – N</b>	26.5	6.57	0.05	27.70
<b>A205 – C</b>	22.4	7.40	0.25	25.11
<b>A205 – K</b>	27.6	0.46	3.86	30.25

De los análisis ejecutados, se identifica que la energía libre superficial del muestra A205-K; presenta una magnitud mayor comparadas con las demás, lo cual sugiere que dicha muestra presenta mayor estabilidad en términos de No estratificación; ya que requiere mayor energía para generar agregación y/o estratificación.

La muestra A205N; presenta valores relativamente altos, por lo tanto de la mezcla manejada en la muestra A205 P; es quien ejerce mayor esfuerzo para mantener la suspensión completamente estable sin estratificación.

Es posible asociar estas características de la energía libre superficial a los contenidos de materia orgánica, los cuales además de generar algún tipo de coloración, favorecen la estabilidad de la suspensión arcillosa evitando que se generen en tiempos cortos la sedimentación de dicha suspensión.

Los resultados de las pruebas de sedimentación no se registran en el trabajo debido a que las muestras presentan largos tiempos (semanas) de sedimentación. Por ello, es que en el proceso industrial no existen limitaciones por sus propiedades estables (no estratificación), si no que están asociadas a la generación de coloración indeseada en la mezcla del engobe cerámico.

Ver Figura 4-1; por ello es importante garantizar un proceso de beneficio que permita mejorar las características visuales (color) de la suspensión de engobe.

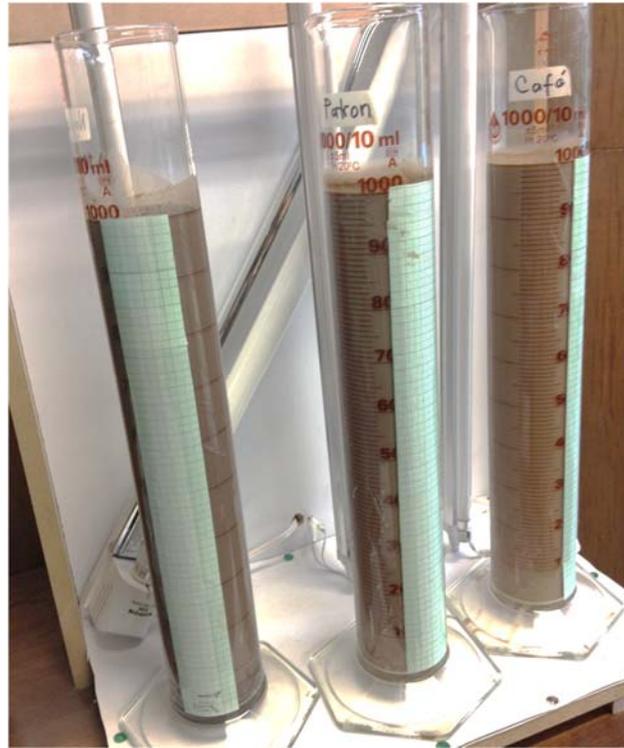


Figura 4-1 Pruebas de sedimentación.

En la figura anterior, se evidencia que las suspensiones de arcillas presentan gran estabilidad a la estratificación, por lo tanto se procede a definir una ruta de proceso que permita disminuir las tonalidades generadas en el proceso de cocción; siendo lo anterior la gran limitante en el uso industrial.

## 5. Proceso de Beneficio del material Arcilloso

Actualmente existen diferentes características que limitan el uso de los minerales arcillosos en diferentes industrias y específicamente en diferentes productos, en este trabajo, se presenta una ruta de beneficio enfocada en generar un mejor desempeño en términos de las propiedades físicas y cerámicas del mineral arcilloso, de tal forma que se concentre la fracción útil y permita eliminar las impurezas que se traducen en efectos inapropiados frente a propiedades térmicas, eléctricas, ópticas y reológicas.

Es común encontrar coloraciones en los minerales arcillosos, debido tanto a los contenidos orgánicos como a minerales del titanio, los cuales imparten una coloración amarillo – pardo a las arcillas, como de igual forma a las asociaciones de óxidos, hidróxidos y óxidos hidratados del hierro en su mayor estado de oxidación ( $\text{Fe}^{+3}$ ), tales como Hematita (rojo), Maghemita (pardo rojizo), Magnetita (Negro), Goethita (pardo amarillo), Lepidocrocita (anaranjado) y Ferrihidrita (pardo rojizo) (Besoain, 1985). Estos óxidos e hidróxidos de hierro presentes en los minerales arcillosos se pueden encontrar como recubrimiento de minerales primarios y secundarios o inclusive infiltrados en agregados del mineral arcilloso, también en granos individuales o como partículas coloidales y nanométricas discretas por toda la masa constituyente.

Cantidades tan bajas como 0.40% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Ti}_2\text{O}$  pueden modificar y alterar la carga eléctrica (potencial electroquímico y potencial zeta), deteriorar el color, modificar las propiedades superficiales de los minerales (ASE y distribución de carga superficial) e incrementar la capacidad amortiguadora de los minerales arcillosos (Índice de azul de metileno); el hierro juega un papel fundamental en la agregación de partículas y en la formación de la estructura del suelo (Vegilio, Otilio, 1996, 2004). Por todo lo anterior, la remoción de estos contaminantes por las diferentes alternativas de beneficio se hace imprescindible para generar un mejor desempeño en el sector de interés, promover la apertura de nuevos mercados con los materiales beneficiados, impartir mayor valor agregado con la concentración de fracciones de interés.

Algunas alternativas comúnmente empleadas en las industrias para la eliminación de óxidos de hierro y de titanio son la separación magnética de alta intensidad (HGMC),

flotación espumante, electrolisis, ultra flotación, floculación selectiva, lixiviación biológica y química (Mesquita 1996; Segura 2011); esta última busca generar una disolución selectiva óxido – reductivo de minerales de hierro y otros metales, promoviendo la formación de complejos de hierro que se encuentran adsorbidos sobre la superficie de las partículas.

El proceso global consiste en reacciones de óxido – reducción, o bien procesos catódicos y anódicos acoplados; en donde se admiten la formación de complejos de hierro férrico y ferroso en solución acuosa según las condiciones de pH y  $E_p$  (potencial electroquímico), lo que ubica estos procesos de metalurgia extractiva en el área de la electrometalurgia

La eficiencia depende de las características fisicoquímicas del mineral arcilloso y de las particularidades cristalóquímicas y mineralógicas; así como de las especies cromóforas.

Se puede identificar que este proceso se encuentra fuertemente influenciado por variables como el porcentaje de sólidos y distribución de tamaño promedio de las partícula en suspensión, tiempo de contacto, relación de los agentes lixiviantes respecto a la masa de sólidos a tratar (concentración reductor) y la temperatura, este gran número de condiciones y su variabilidad operacional hace que dicho proceso sea difícil de controlar, viéndose influenciado en el alto consumo de reactivos y un bajo desempeño (Muñoz, 2010).

El resultado de este proceso de eliminación de hierro genera mejora de las propiedades ópticas y térmicas en términos de color y refractariedad respectivamente. (Chandrasekha, 2002).

A continuación se presentan los resultados del proceso de lixiviación química mediante el uso de agentes que promovieron la formación de complejos estables y que favorecieron la reducción con los compuestos metálicos (complejos) con el uso del agente lixivante.

El agente empleado para formar los complejos será llamado **Ácido A** (nombrado de esta forma para efectos de confidencialidad), el cual promovió la disolución de aluminio y óxidos de hierro amorfos mediante la formación de. Se encontró una alta afinidad del Ácido A por las fases mineralógicas del hierro especialmente por la Magnetita, Goethita, Ferrihidrita y óxidos hidratados amorfos bajo condiciones de pH y temperatura naturales; lo cual es bastante beneficioso para el ambiente pues no se requiere medios fisicoquímicos extremos.

El agente reductor usado fue **compuesto B** (nombrado de esta forma para efectos de confidencialidad), es un agente reductor es un derivado del ácido sulfínico, y se caracteriza por ser fácilmente soluble en agua e insoluble en agentes orgánicos. Es un tipo de

compuesto estable sin oxidación ni reducción. Comúnmente se emplea en la industria textil y la industria papelera, la de procesamiento de cuero, celulosa y cartón, el blanqueado de la industria fotográfica, y la industria de material de la macromolécula, se utiliza como agente estabilizador de la catálisis y de la producción de resina.

La evaluación de la ruta de lixiviación se realizó sobre la muestra S- A205 P.

La variable rectora en el proceso de lixiviación fue el color, el cual es traducido bajo las coordenadas L, a, b y calculado el factor de blancura como  $Wi = L - 3*b$  (Coordenadas de color CIE Lab).

La Tabla 5-1, muestra los resultados de color sin ningún tratamiento previo. Como se mencionó previamente, el requerimiento de la industria son altos valores del factor de blancura; y en particular la muestra estudiada presenta niveles bajos. Los valores típicos para caolines que se emplean como lodos en el sector de pintura son superiores al 70%.

**Tabla 5-1** Color antes de proceso de lixiviación

<b>Muestra</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Wi</b>
<b>S- A205 P</b>	85.40	1.61	18.51	29.87

El interés particular en el sector industrial son los valores altos del factor de blancura debido a que esto favorece el uso de los recursos en las mezclas de suspensiones cerámicas; sin embargo para las muestras de estudio, los niveles son bastante bajos; lo que se esperaba debido a los contenidos orgánicos y a los porcentajes de  $Fe_2O_3$ .

Ahora bien, para proceder con el proceso de blanqueo, se fija un porcentaje de sólidos que favorezca el contacto con los agentes complejante y reductor, y se evite empaquetamiento que pueda ser obstrucción para el proceso. Los resultados que buscan inicialmente determinar la concentración óptima del compuesto B, se presentan en la Tabla 5-2.

**Tabla 5-2.** Efecto de concentración del compuesto B sobre la blancura.

Muestra	%Compuesto B	L	a	b	Wi
<b>S- A205 P</b>	<b>0.50</b>	<b>90.77</b>	<b>1.58</b>	<b>13.40</b>	<b>50.59</b>
	0.80	91.31	1.43	14.45	47.94
	1.00	89.75	1.74	14.53	46.16
	1.50	90.01	1.62	14.83	45.52
	2.00	89.60	1.53	15.11	44.27

La Tabla 5-2, sugieren mejores resultados a bajas concentraciones del compuesto B; este comportamiento en la variable de respuesta ( $W_i$ ) puede ser atribuido a los mismos fenómenos superficiales generados en la lixiviación de oro, los cuales corresponden a la pasivación de la superficie del elemento removido. (Carrillo, 2008).

A continuación en la Tabla 5-3 se presentan los mejores resultados de la experimentación con la adición del agente Acido A al proceso de blanqueo; lo cual buscó mejorar la estabilidad (complejante), la selectividad (agente enmascarante) y la eficiencia en la remoción de especies iónicas y minerales del hierro responsables de la coloración de la muestra.

**Tabla 5-3.** Efecto del ácido A sobre el factor W

Muestra	%Compuesto B	%Acido A	L	a	b	Wi
<b>S- A205 P</b>	0.50	0.50	92.01	1.20	12.44	54.69
	0.50	1.50	92.21	1.33	11.24	58.48
	0.50	2.00	91.22	1.34	11.43	56.93
	0.80	0.50	91.30	1.00	11.34	55.36
	<b>0.80</b>	<b>1.50</b>	<b>92.10</b>	<b>1.11</b>	<b>10.64</b>	<b>60.18</b>
	0.80	2.00	88.58	1.27	13.26	48.80

Se evidenció que efectivamente tiene un efecto positivo el uso del ácido A sobre el factor de blancura  $W_i$ , ya que se encuentran resultados altos gracias a la formación de complejos estables con las especies iónicas del hierro. Algunos autores sugieren el buen desempeño como agente lixivante de metales debido a la acción auto catalítica por la formación in situ del complejo Me – Acido A (Me: Ca, Al, Fe, Pb, Zn, Cu, Co, Ni) en un amplio rango de pH (3.20 – 7.50) (Bernd, 1997).

Luego se procede a evaluar la cinética del proceso de blanqueo, encontrando que dicho proceso se puede simular bajo una ecuación exponencial de primer grado. Esto se realizó ajustando los datos experimentales como se observa en Figura 5-1 a la ecuación (1,21).

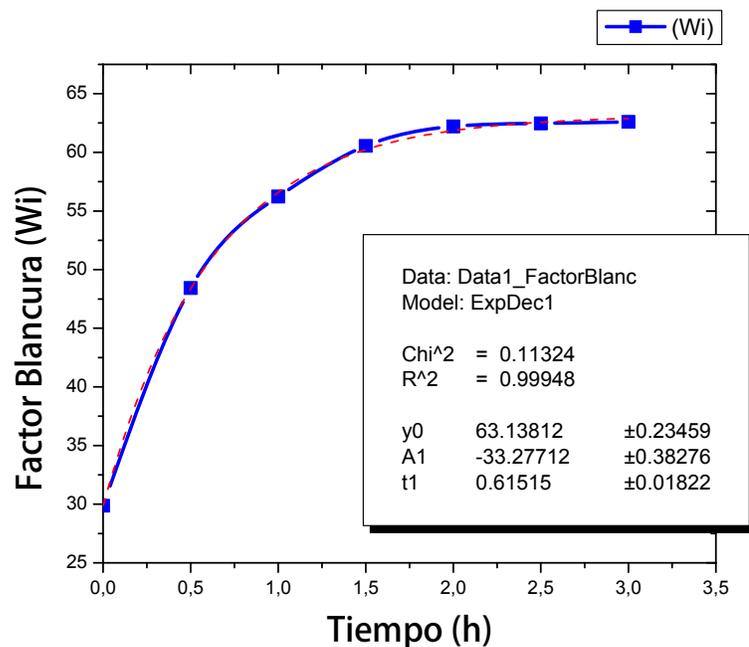


Figura 5-1. Factor de blancura  $W_i$  vs tiempo de reacción

En general, se observó un aumento progresivo del factor de blancura durante las primeras 1.50 horas de lixiviación, lo que está asociado a las diferentes trayectorias de disolución y posterior complejación con Acido A y Compuesto B.

Los datos experimentales se ajustaron bastante bien al modelo que se muestra a continuación.

$$y = y_0 + A_{1*} \left( \exp \left( \frac{1}{t} * -x \right) \right) \quad (1.21)$$

Donde,  $y$  es el factor de Blancura,  $x$  representa el tiempo en horas,  $y_0$  es el valor de referencia del factor de blancura de la muestra sin tratamiento y  $A_1$  representa una constante propia de la naturaleza del material.

## 6. Conclusiones y recomendaciones

### 6.1 Conclusiones

Con el trabajo de investigación, se identifican técnicas importantes para la caracterización y para la identificación de minerales arcillosos, específicamente tipo Ball Clay; lo cual constituye una herramienta importante pues favoreció la definición de una ruta de beneficio que garantiza un buen desempeño bajo las un criterio que es fundamental en la industria cerámica como el color pues naturalmente la suspensión arcillosa presentó buena estabilidad en términos de la no estratificación.

La ruta de proceso definida, se basó en mejorar las características de desempeño de la suspensión arcillosa, específicamente en términos de eliminación de la coloración desarrollada después del proceso de quema. La ruta de beneficio favorece la complejación orgánica, y con ello se mejoró considerablemente la coloración indeseada luego de quemar.

Como se mencionó anteriormente la ruta definida fue con A y el compuesto B, y mejoró la característica cromofora.

Se encontró una notable capacidad para lixiviar y complejar minerales coloidales del hierro asociados a la muestra estudiada.

La adición del Ácido A como agente quelante y lixiviante de minerales amorfos del hierro y contribuyente para mejorar la solubilidad de los metales, contribuyó positivamente en la blancura y por tanto en el porcentaje de remoción de hierro.

Los parámetros de desempeño definidos para analizar el poder suspensionante se basaron específicamente, en los contenidos de materia orgánica, la concentración de la fracción arcillosa en las muestras (especies mineralógicas tipo caolinita), variables de

dispersión por la actividad superficial que presentan las partículas es decir la máxima repulsión electrostática, la energía libre superficial, tiempos de sedimentación y variables cromóforas.

La caracterización y la clasificación de las fracciones orgánicas mediante la metodología de Kumada, permitió complementar el entendimiento frente al comportamiento que presentan las muestras bajo diferentes escenarios ya que se confirma con diferentes técnicas que la muestra A205 N siendo la que mayor contenido orgánico presenta, genera mayor estabilidad; por ello se identifica, mayores valores en la energía libre sugiriendo que favorece la no estratificación. Adicionalmente los contenidos orgánicos influyen considerablemente la interacción de las partículas con el medio acuoso, favoreciendo la humectabilidad y la dispersión.

La fracción más importante que debería ser concentrada es la fracción caolinita, debido a las excelentes propiedades y las distintas industrias en las que se puede emplear; sin embargo en el trabajo experimental no se incluyó una concentración de la fracción -325, pues económicamente no representaba un atractivo para la industria debido a los desperdicios asociados en las fracciones de mayor tamaño.

## **6.2 Recomendaciones**

Es importante evaluar a escala piloto e industrial la ruta de beneficio propuesta y evaluar económicamente la factibilidad técnica presentada a escala de laboratorio.

Sería importante poder evaluar otros minerales que puedan tener susceptibilidad a la ruta de beneficio presentada como alternativa ambiental para aquellos procesos que requieren niveles fisicoquímicos extremos.

## 7. Bibliografía

AGUILERA G. Gabriel F. Simulación de la Viscosidad de Suspensiones Minerales Mediante el Uso de Redes Neuronales. Tesis de Maestría en Ingeniería-Materiales y procesos, Universidad Nacional de Colombia, Facultad Nacional de Minas, Sede Medellín, 2005.

BARNES Howard A. Thixotropy a Review. Unilever Research Laboratory, Bebington, Merseyside L63 3JW, UK. Received 16 November 1996; revised 16 December 1996; accepted 6 January 1997; Available online 26 March 1998.

BARSOUM Michael. Fundamentals of Ceramics. Series in Materials Science and Engineering. Department of Materials Engineering, Drexel University, 2003.

BESOAIN E. « Minerales de arcillas de suelos,» Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 1985.

N. BERND y S. LAURA, Dissolution of Fe (III) (hydr) oxides by metal-EDTA complexes. *Geochimica et Cosmochimica*, vol. 61, pp. 951-963, 1997.

BIRD Byron, WARREN E. Stewart - EDWIN N. Lightfoot. Fenómenos de transporte. Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento. Editorial REVERTÉ. S. A. Barcelona 1992.

BRUGERA Jordi. Manual Práctico de Cerámica. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, 1986.

BURT Richard O. Developments in Mineral Processing 5: Gravity concentration Technology. Elsevier 1984.

BUSTAMANTE, M. Oswaldo. Reología de suspensiones: Modelación matemática del tensor esfuerzo y de la viscosidad de una suspensión mineral. Tesis de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, con mención en Metalurgia Extractiva. Universidad de Concepción – Chile, 2002.

- BUSTAMANTE, M. Oswaldo. Reología de Suspensiones: Viscosidad de suspensiones y pastas minerales bajo una aproximación termomecánica. Instituto de minerales CIMEX. Facultad de Minas Universidad Nacional de Colombia, Sede de Medellín. Medellín, 2009.
- CASANOVA Herley y ESPINAL J. Fernando. Fenómenos de superficie. Notas de clase para el curso Físicoquímica II. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Antioquia, 2008.
- CAGGIONI M., D. L. BLAIR, P. T. Spicer, S. E. Lindberg, D. A. Weitz. Rheology and microrheology of a microstructured fluid: The gellan gum case. The Society of Rheology, Inc., 2007.
- CARRILLO M, DELGADO J y CÓRDOBA E. Lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos. Revista Colombiana de Materiales, vol. 5, pp. 319-324, 2008
- CHANDER S. Challenges in characterization of concentrated suspensions. Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects 133 (1998).
- CHANDRASEKHAR S. y RAMASWAMY S. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. Applied Clay Science, vol. 21, pp. 133-142, 2002.
- DIAZ Rodríguez L.A., TORRECILLAS R. Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. Boletín de la sociedad de española de Cerámica y Vidrio. Volumen 41, Número 5, Septiembre-Octubre 2002.
- EINSTEIN, Albert. Investigations on the Theory of the Brownian movement. Dover Publications Inc., USA, 1906.
- FORD T. F., LOOMIS A. G., and FIDIAM J. F. The Colloidal Behavior of Clays as Related To Their Crystal Structure. Shell Development Company, Emeryville, California Received August 31, 1939,
- GALLEGOS Crispulo. Caracterización mecánica de fluidos complejos: viscoelasticidad. Dpto. Ingeniería química, Universidad de Huelva, 2006.
- GINES, F.; FELIU, C.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. Boletín de la sociedad de española de Cerámica y Vidrio. Volumen 36, Número 1, Enero-Febrero 1997.
- GOMEZ Benjamín, Evaluación geológica y caracterización cerámica del yacimiento. Suministros de Colombia S.A, 1991.

GOLDSMITH BY K. & J. IBALL. The Measurement of the Rheological Properties of Visco-plastic Substances. Research Department, Lever Brothers & Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire MS. received 1st June 1948, and in amended form 11th October 1948.

GRAHAM A., SCOTT BLAIR, & WITHERS R. F. J. A Methodological problem in Rheology. The British Journal for the philosophy of Science. Volume XI February, 1961 No. 44.

GUGGENHEIM S. and MARTIN R.T. Definition of Clay and Clay Mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. Clays Clay Miner. 43, 1995.

HSUEH C. H. and WEI W. C. J. Analyses of effective viscosity of suspensions with deformable polydispersed spheres. Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwan. Department of Physics and Astronomy, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA. Received 22 January 2009, in final form 21 February 2009. Published 20 March 2009.

LANNES E. Davis, Part II: Properties of Clays Electrochemical Properties of Clays. Clays and Clay Minerals. 1952, Volume 1, Issue 1.

MACEY H. H. The Rheology of Clay. The British Refractories Research Association, The Mellor Laboratories, Stoke-on-Trent. Journal Of Scientific Instruments Vol. 18, August 1941 No. 18. [MS.received 15th January 1941].

MAKOSKO, Christopher W. Rheology. Principles, Measurements and Application. Wiley-VCH, 1994.

MARTÍNEZ Armando Albert. Introducción a la química de superficies y coloides. Editorial Alhambra, S.A. Madrid, 1970.

MESQUITA L, T. RODRIGUES y S. GOMES, Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented medium, *Miner. Eng.*, vol. 9, p. 965–971, 1996.

MORENO, R.; BLASCO, Javier. Curso de Reología Aplicada. Centro Politécnico Superior Universidad de Zaragoza 23, 24 febrero 2006.

MORENO R., FERRARI B. Y LANGE F.F. Comportamiento coloidal de un caolín deshidratado. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2000.

MORENO A., BOU E., NAVARRO Ma C. y GARCIA J. (2000). Influencia de los materiales arcillosos sobre las características de los engobes. I tipo de material arcilloso. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2000.

MUÑOZ A. M. Blanqueo de caolines de la Unión Antioquia usando métodos hidro-electrometalúrgicos. Universidad Nacional De Colombia, pp. 14-24, 2010.

OLIVERA Ivone, STUARD André, PILEGGI Rafael, PANDOLFELLI Victor. *Dispersão empacotamento de partículas. Principios e Aplicações em processamento cerâmico.* Fazendo Arte Editorial, Sao Paulo 2000.

OTILIO A. S., ENRIQUE C. S. MISAEL, «El papel de óxidos de hierro en suelos,» *TERRA Latinoamericana*, vol. 22, pp. 485-497, 2004.

POWELL Patrick S. *Ball Clay Basics. A Collection of Papers Presented at the 1994 Ceramic Manufacturers and Suppliers Worskhop: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 16, Issue 3. WILEY 28 marzo 2008.

QUEMADA D. Phenomenological rheology of concentrated dispersions, I. Clustering effects and the structure-dependent packing fraction, *J. of Theoretical and Applied Mechanics*, (1985).

RUSSEL, W.B., SAVILLE, D.A., SCHOWALTER, W.R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).

SEGURA, F. REYES Cruz y M. GARCÍA Legorreta, Estudio electroquímico para la purificación del caolín proveniente de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo (México), XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA, pp. 2-7, 2011

SINGER, F. y SINGER, S., 1963. *Cerámica industrial*. Bilbao España.

TRUESDALL, C. *Termodinámica Racional*. Editorial Reverté, 1973.

F. VEGLIO, B. PASSARIELLO, L. Toro y A. M. Marabini, Development of a bleaching process for a kaolin of industrial interest by oxalic, ascorbic and sulphuric acids; preliminary study using statistical methods of experimental design, *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 35, pp. 1680-1687, 1996.

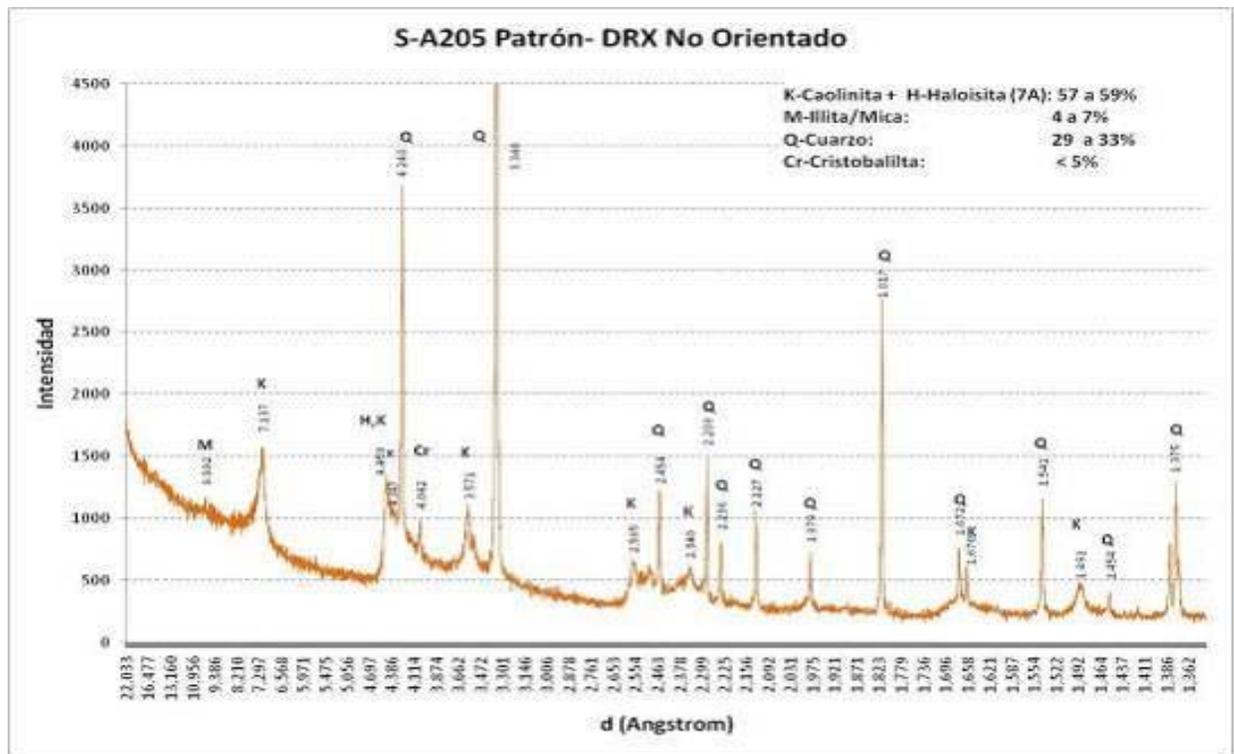
C.J. VAN Oss, R.J. GOOD, M.K. CHAUDHURRY, The role of van derWaals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between polymers and low energy surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 111 (1986) 378–390.

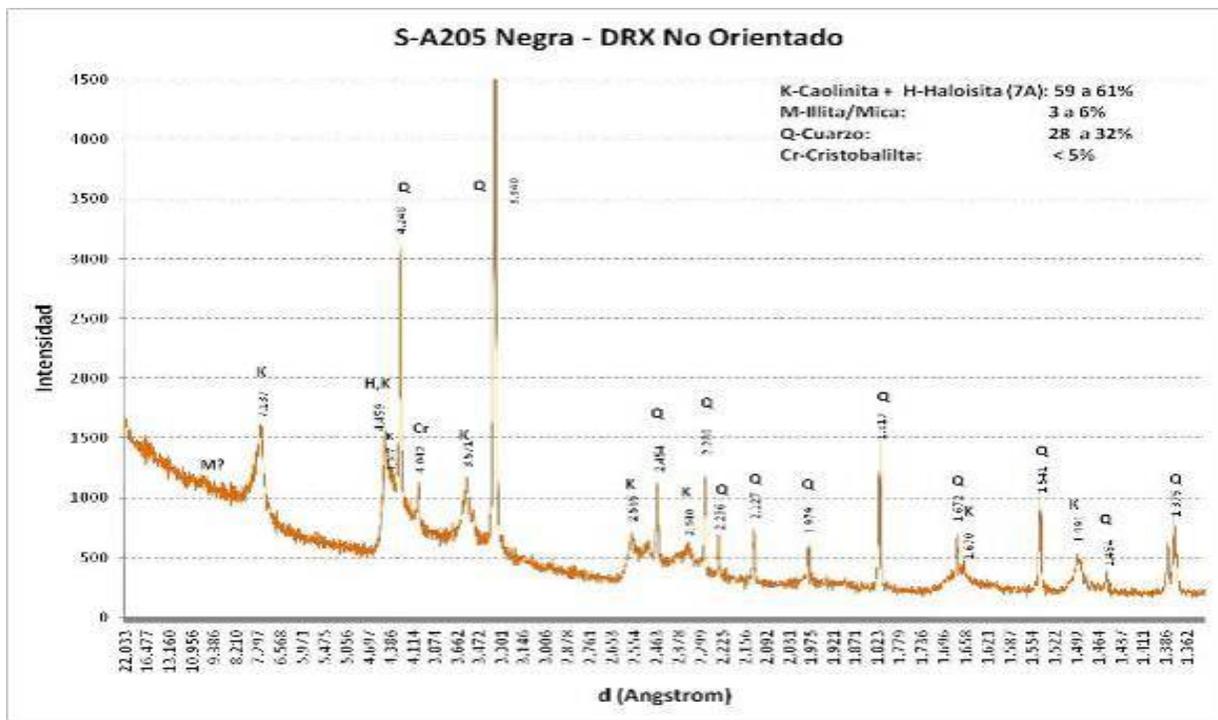
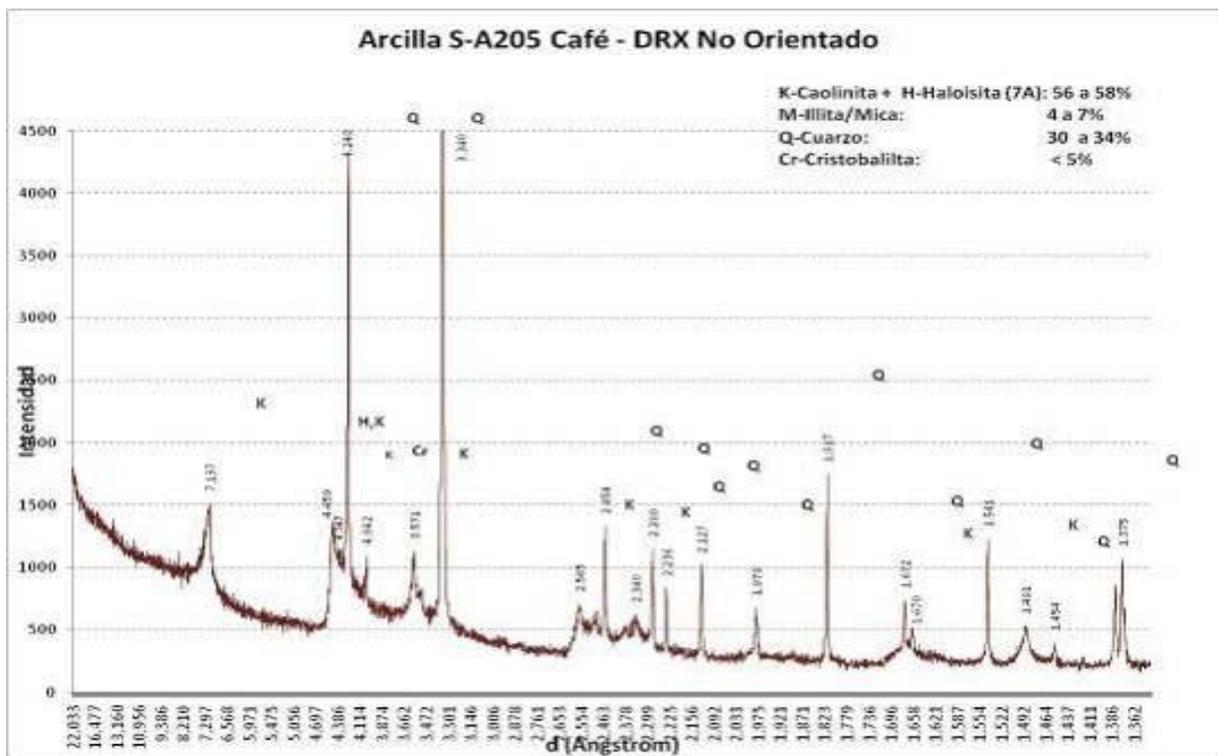
ZAMAN, Abbas A. *Techniques in Rheological Measurements: Fundamentals and Applications*. ERC Particle Science & technology. University of Florida. 13-22, 1998.

ZETA-METER, Inc. *Everything You Want to Know About Coagulation & Flocculation*. Zeta-Meter, Inc., 1993.

## ANEXOS

Figura 7-1. Identificación Mineralógica por Difracción de Rayos X (DRX)





**Figura 7-2.** Identificación Mineralógica para cada fracción de tamaño por DRX

