

O CAOLIN MATERIA PRIMA INDUSTRIAL. II.- ESTUDO DUN CAOLIN LOCALIZADO NA ZONA CENTRO DA PROVINCIA DE LUGO.

G. Campillo

Instituto de Minerales de Sargadelos

Resume

O traballo iníciase coa recollida dunha mostra de 100 Kgrs. nun afloramento descuberto na devandita zona, do cal, polo momento, non se coñece a súa xeoloxía e posibles reservas.

A mostra en bruto identifícase mineralóxicamente mediante os métodos instrumentais usuais e seguidamente sométese a un proceso de lavado e clasificación granulométrica. As fraccións obtidas caracterízanse desde o punto de vista técnico pola súa posible aplicación nas industrias do papel e a cerámica.

Pra rematar e como consecuencia dos resultados obtidos, fanse ensaios de deslaminación e branqueo pra modificar as propiedades reolóxicas e ópticas pensando nunha posible mellora da súa calidade, o que levaría consigo un superior valor engadido e interese económico.

Resumen

Se iníciase el traballo con la recogida de una muestra de 100 Kgrs. en un afloramiento descuberto en dicha zona del que, por el momento, no se coñece su xeoloxía y posibles reservas.

La muestra en bruto se identifica mineralóxicamente mediante los métodos instrumentales usuales y a continuación se somete a un proceso de lavado y clasificación granulométrica. Las fracciones obtenidas se caracterizan desde el punto de vista técnico para su posible aplicación en las industrias del papel y la cerámica.

Por último y como consecuencia de los resultados obtenidos, se hacen ensayos de deslaminación y blanqueo para mejorar las propiedades reolóxicas y ópticas pensando en una posible mejora de la calidade de dicho caolín, lo que traería consigo un superior valor añadido e interese económico.

Abstract

This work begins picking up a 100 Kgrs. sample from an outcrop discovered in that area; geology and possible reserves are unknown at present.

The bulk sample is mineralogically identified by means of the current instrumental methods and subsequently washed and sized. The obtained fractions are characterized from technical point of view for their possible application in paper and ceramics industries.

Finally and in view of obtained results, delamination and bleaching tests for optical and reological properties modification, are made for improve the quality of the kaolin, getting with that a superior added value and economic interest.

## LIMIAR

A mostra recóllese nun afloramento perto dun camiño veciñal dun concello do centro da provincia de Lugo. Non se trata dun xacimento en explotación nin existen referencias bibliográficas da súa xeoloxía. Aínda que non hai datos concretos, o xacimento atópase nunha área cámbrica con xistos coma rochas predominantes (1).

A rocha da zona circundante ten como característica unha cor branca en cocido, con aspecto parcialmente vitrificado que non é debido á presenza de feldeespato, ausente no diagrama de raios X da mesma.

O material en bruto preséntase baixo o aspecto de grosos terróns, uns de cor marela que se disgregan con facilidade e outros, máis brancos, que o fan con moita dificultade. Estes derradeiros non se deslíen na auga, polo que non pode seguirse o tratamento costumado na pranta-piloto baseada no peneirado e hidrociclonado (2).

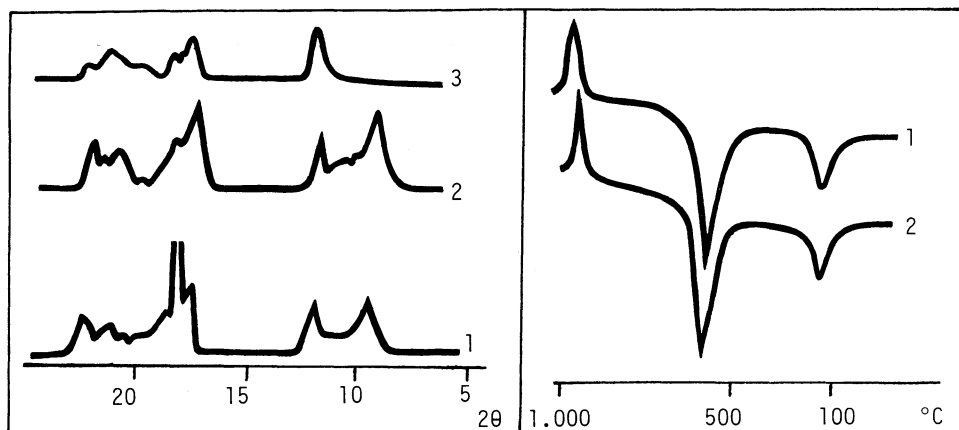
## IDENTIFICACION FISICO-QUIMICA

Do diagrama de raios X da mostra en bruto dedúcese a existencia de minerais do grupo da caolinita e cuarzo, así como a ausencia de mica. Os minerais da arxila presentes son caolinita e haloisita. Na figura 1 pódense ver os diagramas de raios X do todo-un e da fracción menor de 2 micras; nesta fixéronse os da mostra seca ó ar e seca a 110 °C, no que se oílla que desaparece o pico característico da haloisita hidratada. A identificación destes minerais confirmase por análise térmico diferencial (ATD fig. 2).

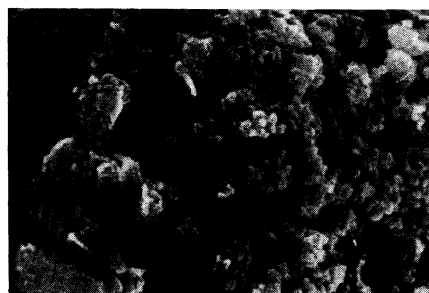
Nas microfotografías feitas por microscopía electrónica de barrido (fig. 3) vense unhas formacións arracimadas de partículas que non teñen formas planas nin tubulares ou globulares típicas da haloisita.

Nas táboas I e II expónse o análise químico do mineral en bruto e o mineralóxico semi-cuantitativo, deducido a partir dos diagramas de raios X e ATD pra o todo-un e a fracción menor de 2 micras.

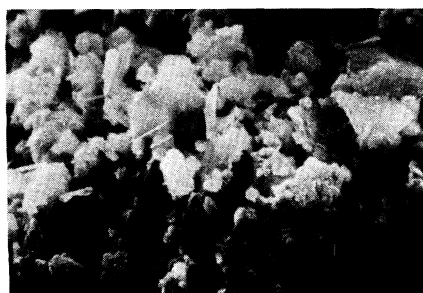
Destaca a ausencia de mica, o que se corresponde co feito de que non haxa potasio no análise químico.



Figs. 1 e 2.- Diagramas de raios X e Análise Térmico Diferencial. 1.- Mostra en bruto; 2.- Fracción  $< 2 \mu$  seca ó ar; 3.- Fracción menor de  $2 \mu$  seca a  $110^\circ \text{C}$ .



a



b

Fig. 3.- Microfotografías electrónicas de barrido da mostra en bruto. a.- 5.000 x; b.- 10.000 x.

TABOA I.- Análise Químico (%)

	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	P.C.
Bruto	52,0	34,0	0,90	0,14	0,15	0,75	0,08	0,0	13,8

Sales solubles (mgr/100 gr)

Na = 3; K = 3; Ca = 0,5; Mg = 0,25; Fe = 0

Materia orgánica oxidable = 3 %

TABOA II.- Análise Mineralóxico (%)

	Gº Caolinita	Gº Micas	Cuarzo	I. Hinckley	I. asimetría
Bruto	90	--	10	--	--
< 2 μ	95	--	Trz.	0,4	2,5

### TRATAMENTO

Xa que non se pode desleir na auga e somete-lo ó lavado na pranta-piloto, foi necesario moe-lo en muiño de bolas por vía húmeda pra desfacer os agregados duros e compactos. Fixéronse dous ensaios variando o tempo de moenda, que foi de 2 e 22 horas. En ámbolos casos pásase por peneira de 75 micras.

As granulometrías ó cabo destes tempos indícanse na figura 4, na que tamén se representan as distribucións dos mesmos caolíns posteriormente deslaminados.

### ENSAIOS TECNICOS

A granulometría do caolín despois de 2 h. de moenda indícanos que se trata dun material cun groso tamaño de grao, outo estado de agregación e cunha fracción < 2 μ próxima ó 10 %, o que é insuficiente pra facer os ensaios de colado.

### Cerámica (moído 22 h. Táboa III)

Fixéronse probas de defloculación empregando distintos reactivos. Co que mellor se aprecia a formación de corda e barbotina é o silicato sódico

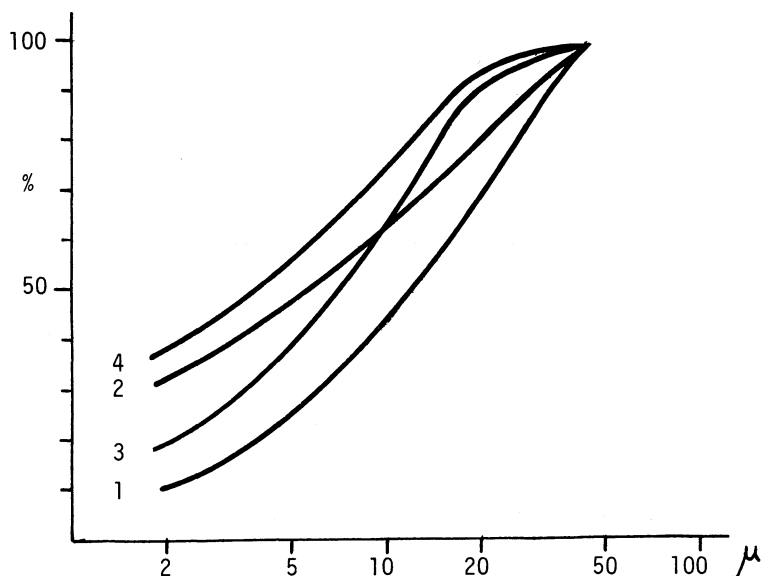


Fig. 4.- Curvas granulométricas acumulativas. 1) Moído 2 h.; 2) id. deslaminado; 3) Moído 22 h.; 4) Id. deslaminado.

( $D = 1385 \text{ gr/l}$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 12 \%$ ). Con tal electrolito prepárase unha barbotina que acada un contido en sólidos do 59 % pra unha viscosidade mínima de 300 cP. Neste punto presenta un comportamento dilatante xa que ó aumentar o gradiente de cisallamento, aumenta a viscosidade (figs. 5 e 6).

Un feito desfavorable é que a barbotina ten tendencia a apousar nun tempo inferior ós 10 min. Por outra banda, prodúcese unha adherencia ós moldes en pezas de paredes delgadas, polo que ó iniciar a contracción regañan. Estes feitos condicionan as propiedades de colado, das que destacan o baixo módulo de ruptura e a outa velocidade de formación de parede.

Amásase este caolín engadíndolle auga até obter unha plasticidade axeitada. Coa masa obtida moldéanse probetas por extrusión sen dificultade, determinando nelas as características da táboa III. Nela advírtese un módulo de ruptura algo inferior ó dun caolín de emprego corrente, unha absorción de auga outa e unha caída pirométrica baixa, o cal amosa propiedades refractarias.

Nas probetas feitas por prensado en seco a  $100 \text{ Kg/cm}^2$  mídese a brancura en cocido a  $1.410 \text{ }^\circ\text{C}$  que é de 80,5 puntos.

A figura 7 mostra a curva dilatométrica característica da haloisita hidratada na que se ollá a diminución da contracción típica ó aumentar a temperatura de secado. A cantidade de cuarzo é pequena, segundo a contracción a 500-600 °C no ciclo de enfriamento.

TABOA III.- Características cerámicas caolín moído 22 h.

	M E T O D O M O L D E O		
	COLADO	EXTRUSION	PRENSADO
<u>CONTRACCION (%)</u>			
Verde - Seco .....	6	7	-
Seco - Cocido .....	11	10	11
<u>MODULO DE RUPTURA</u> (Kgr/cm <sup>2</sup> ) .....	10,5	13,5	
<u>ABSORCION DE AUGA</u> (%) 1.410 °C .....	20	18	18
<u>CAIDA PIROMETRICA</u> (%) 1.410 °C .....		23	
<u>BRANCURA COCIDO</u> - 1.410 °C .....	-	-	80,5
<u>FORMACION ESPESOR</u>			
mm. en 5 min. ....	5,0		
mm. en 15 min. ....	9		
Velocidade en mm <sup>2</sup> /min. ....	5		
<u>VISCOSIDADE MINIMA</u> (59 % sólidos)			
Centipoises .....	300		
<u>DEFLOCULANTE</u> (silicato sódico)			
% Na <sub>2</sub> O .....	0,3		

Fabricación de ladrillos refractarios.

Á vista do outo contido en alúmina e en minerais da arxila, ademais da ausencia de álcalis, prepárase unha composición partindo deste caolín, alúmina calcinada e serrín en pó, pra obter un refractario aillante aluminoso.

Fanse ladrillos en molde de madeira presionando manualmente a masa, co que se acada un bõ aspecto. Despois de cocido a 1.410 °C ten unha cor bran-

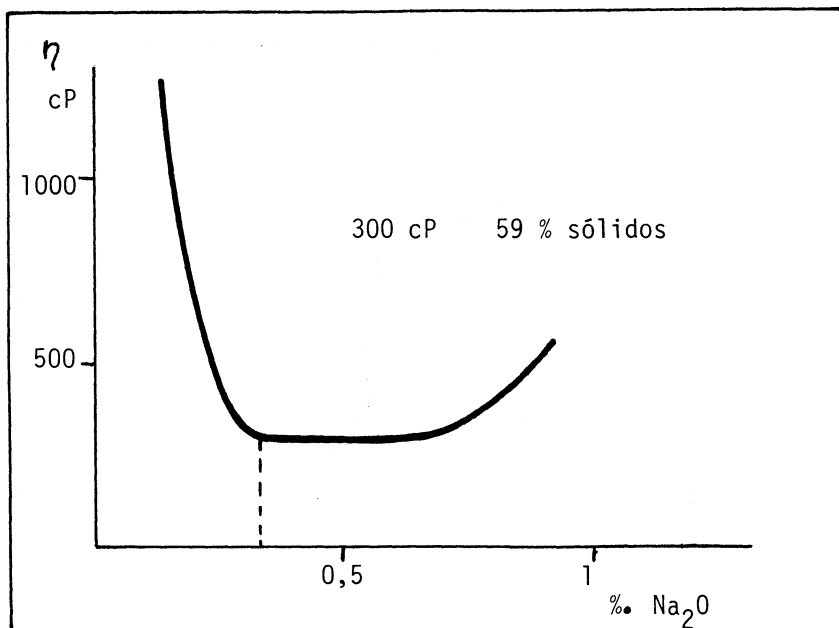


Fig. 5.- Curva de defloculação do caulim moído 22 h.

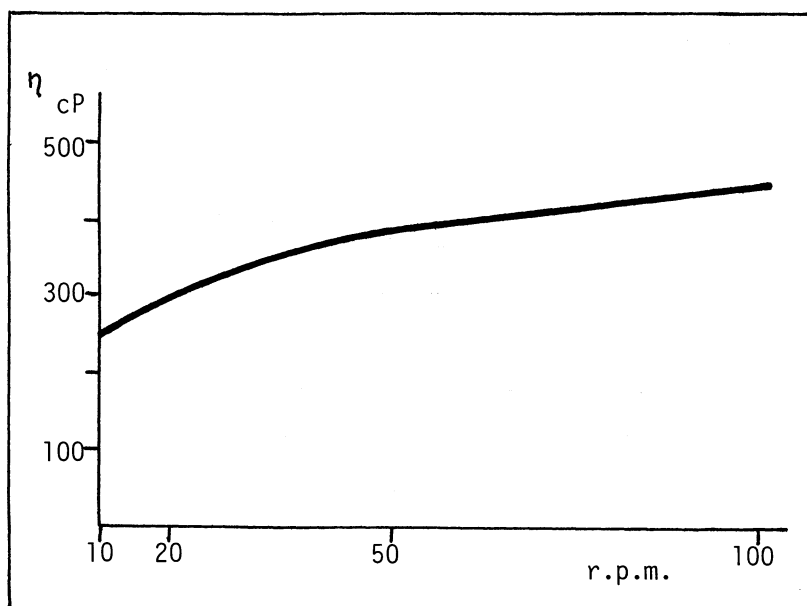


Fig. 6.- Anomalias no fluxo da barbotina: comportamento dilatante.

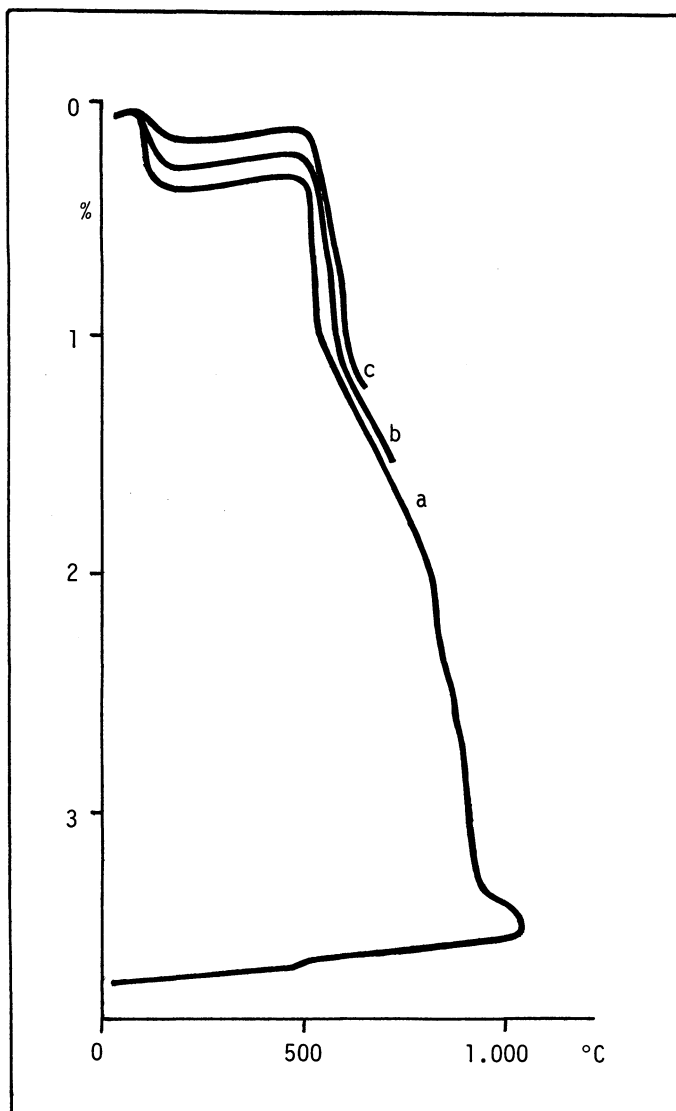


Fig. 7.- Curvas dilatométricas do caolín moído 22 h.: a) seco ó ar; b) seco 50 °C; c) seco 110 °C.



ca, pero as arestas desfãse con facilidade, podendo deberse a unha falla de compactaci3n no moldeo e/ou baixa temperatura de cocci3n. Por isto 3 l3xico que teña menos contracci3n, m3is porosidade e menos densidade que os ladrillos feitos nas mesmas condi3ns con o caol3n empregado normalmente.

#### Fabricaci3n de porcelana

Prep3rãse unha composici3n de uso normal cos materiais xa mo3dos e fãanse probetas por colado que non desmoldean ben e rega3an 3 començar a contracci3n de secado. Despois da cocci3n son translucetes e te3en unha tonalidade verdosa.

#### MODIFICACION DAS PROPIEDADES

Co obxeto de tentar mellorar a calidade deste caol3n e con esto as s3as posibilidades de aplicaci3n industrial, l3vãse a cabo o branqueo e a deslaminaci3n.

Deslam3nãse o material mo3do 2 e 22 horas e peneirado por  $75\ \mu$ . Pret3ndese comprobar a efectividade do m3todo, tendo en conta que m3is do 90 % son minerais da arxila e a maior3a dos graos grosos deben de ser agregados de m3ltiples part3culas. Pra face-lo am3sãse cunha humidade do 22 % e p3ãase polo extrusionador provisto dunha boquilla de 6 mm.

O caol3n, mo3do 22 h. e deslaminado, som3tese 3 operaci3n de branqueo por v3a qu3mica reducindo o Fe (III) a Fe (II) con hidrosulfito s3dico e posterior solubilizaci3n con 3cido sulf3rico. Pra mellorar a extracci3n do ferro eng3dese 3cido fosf3rico como complexante 3 remate do proceso. O consumo do reductor foi de 16 Kg/ton., o de 3cido sulf3rico de 12 e o de 3cido fosf3rico de 6,5. O tempo de reacci3n foi de 40 minutos.

Este consumo de reactivos, anormalmente elevado pr3 cantidade de ferro extra3ble, que 3 un 0,55 %, temos que explica-lo pola presenza de Mn, xa que foi detectado nas augas de branqueo en cantidade igual 3 15 % do ferro extra3do.

Os resultados destas operaci3ns (t3boa IV) amosan unha ganancia importante na fracci3n menor de  $2\ \mu$  en 3mbalas deslaminaci3ns e un aumento da brancura de 16 puntos no branqueo, anque 3ste resulte lento e consume moita cantidade de reactivos.

TABOA IV.- Resultados modificación de propiedades.

		Moído 2 h. (Inicial)	Moído 2 h. Deslaminado	Moído 22 h. (Inicial)	Moído 22 h. Deslaminado	Moído 22 h. Deslaminado Branqueado
GRANULOMETRIA (%)	> 44 $\mu$	0,2	-	-	-	-
	> 20 $\mu$	33,5	20	7,5	5	-
	> 10 $\mu$	23,5	19	26,5	19	-
	> 5 $\mu$	16	12,5	26,5	18	-
	> 2 $\mu$	17	17,5	20,5	21	-
	< 2 $\mu$	10	31	19	37	-
BRANCURA	Seco	68	66,5	68	66,5	82,5
	Cocido	80,5	78,5	80,5	78,5	86
	I.A.	-	-	-	26,7	4,7
% Sólidos		-	64,5	59	63	-
Viscosidade cP		-	300	300	300	-

### ENSAIOS TECNICOS (II)

Realízanse de novo tras da modificación das propiedades.

#### Cerâmica (táboas V e VI)

O contido en sólidos das barbotinas aumenta até o 64,5 % no moído 2 h. e deslaminado, pra baixar logo ó 63 % no que foi moído 22 h. e deslaminado. Esta pode ser unha indicación de que a moenda afecta dalgún xeito ás propiedades reolóxicas. O fluxo das barbotinas presenta un carácter newtoniano, (figs. 8-11) polo menos no intervalo de medida do viscosímetro, desaparecendo a dilatancia. O mesmo tempo aumenta o treito de viscosidade mínima, non se observando fenómenos de apousamento.

O módulo de ruptura incrementase dun xeito notable como consecuencia da diminución do tamaño de partícula. Polo mesmo motivo hai unha menor porosidade, deducida da menor absorción de auga. Non obstante baixa a brancura en cocido. A velocidade de formación de parede vai baixando gradualmente, quizais como efecto da maior cantidade de silicato sódico, xa que é

preciso aumenta-lo pra chegar ó punto de máxima defloculación, sendo este outro efecto provocado pola deslaminación.

Polo xeral apréciase que estes caolíns deslaminados teñen un comportamento moi superior ó que foi ensaiado antes, baseándose nas características citadas, as cales fan que calquera deles poda empregarse na industria cerámica.

TABOA V.- Características cerámicas caolín moído 2 h. deslaminado.

	M E T O D O M O L D E O		
	COLADO	EXTRUSION	PRENSADO
<u>CONTRACCION (%)</u>			
Verde - Seco .....	6	6	-
Seco - Cocido .....	11	11	11
<u>MODULO DE RUPTURA (Kgr/cm<sup>2</sup>)</u> .....	26	21	-
<u>ABSORCION DE AUGA (%) 1.410 °C</u> .....	6,5	6	16
<u>CAIDA PIROMETRICA (%) 1.410 °C</u> .....	-	22	-
<u>BRANCURA COCIDO - 1.410 °C</u> .....	-	-	78,5
<u>FORMACION ESPESOR</u>			
mm. en 5 min. ....	1,7		
mm. en 15 min. ....	3,4		
Velocidade en mm <sup>2</sup> /min. ....	0,75		
<u>VISCOSÍDADE MINIMA (64,5 % sólidos)</u>			
Centipoises .....	300		
<u>DEFLOCULANTE (silicato sódico)</u>			
% Na <sub>2</sub> O .....	0,65		

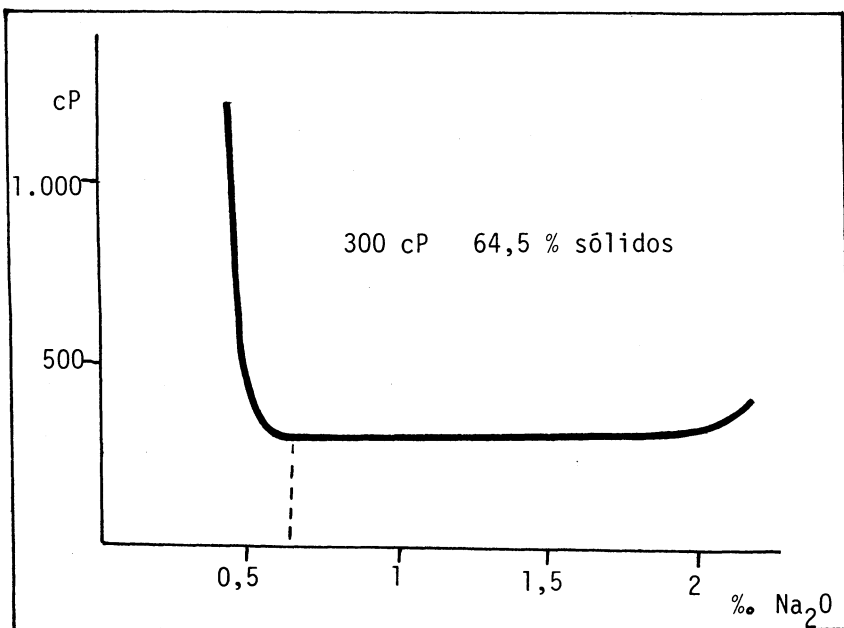


Fig. 8.- Curva de defloculação do caolín moído 2 h. deslaminado.

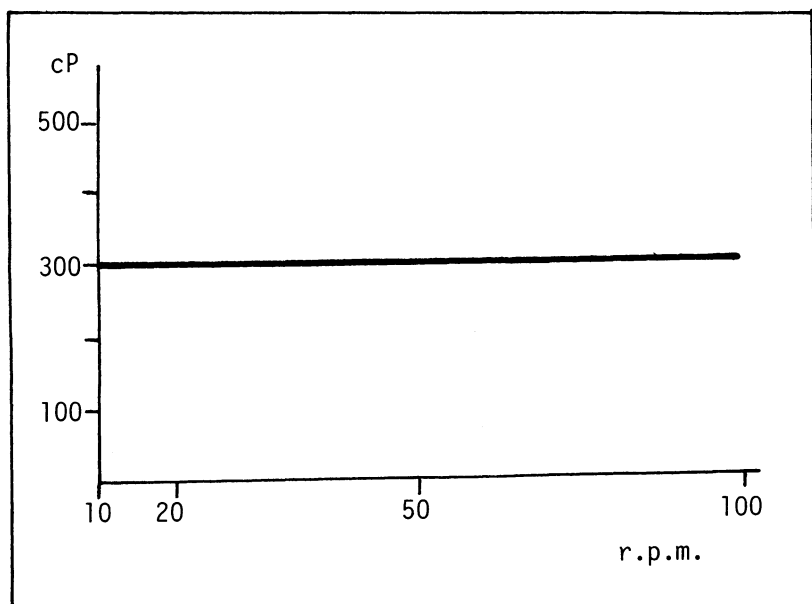


Fig. 9.- Fluxo newtoniano da barbotina.

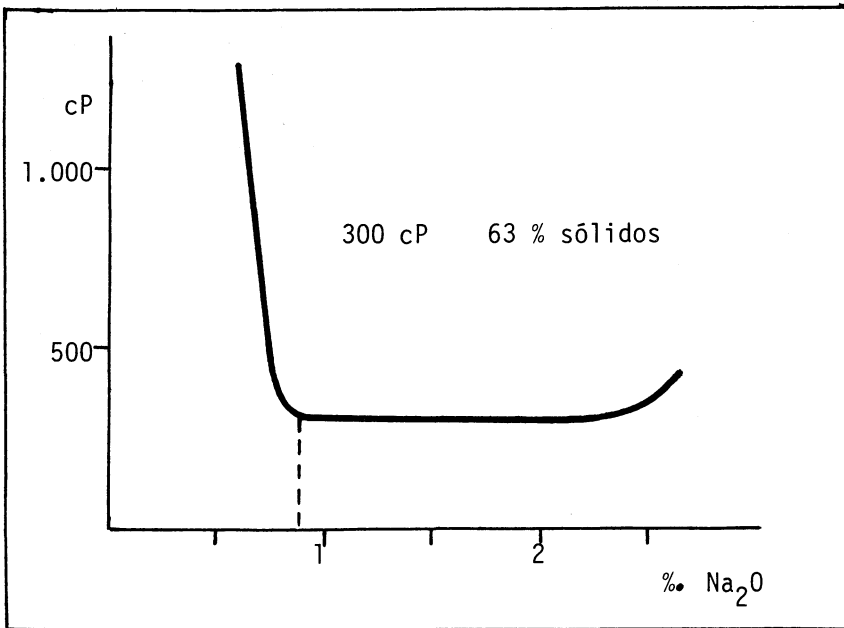


Fig. 10.- Curva de defloculación do caolín moído 22 h. deslaminado.

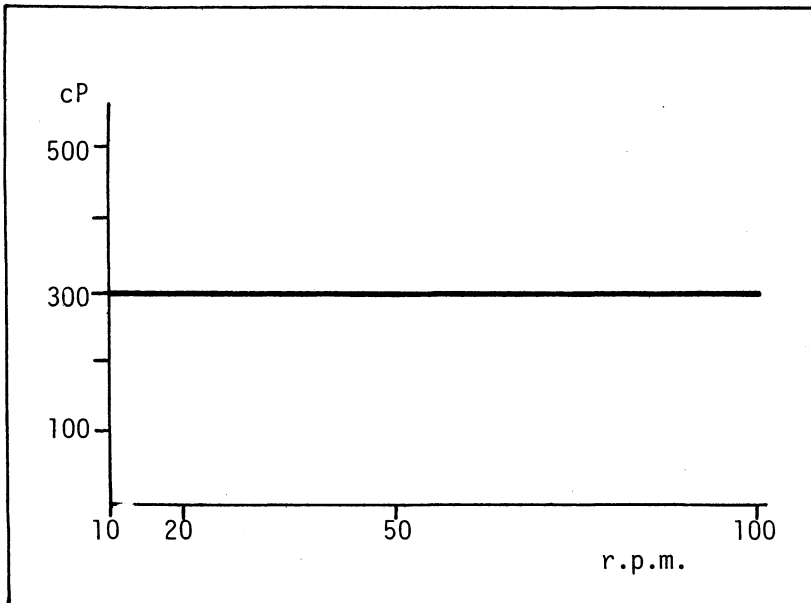


Fig. 11.- Fluxo newtoniano da barbotina

TABOA VI.- Características cerâmicas caolín moído 22 h. deslaminado.

	M E T O D O M O L D E O		
	COLADO	EXTRUSION	PRENSADO
<u>CONTRACCION (%)</u>			
Verde - Seco .....	5	5	-
Seco - Cocido .....	14	13	12
<u>MODULO DE RUPTURA (Kgr/cm<sup>2</sup>)</u> .....	33	31	-
<u>ABSORCION DE AUGA (%) 1.410 °C</u> .....	4	-	12,5
<u>CAIDA PIROMETRICA (%) 1.410 °C</u> .....	-	22	-
<u>BRANCURA COCIDO - 1.410 °C</u> .....	-	-	78,5
<u>FORMACION ESPESOR</u>			
mm. en 5 min. ....	1		
mm. en 15 min. ....	2,3		
Velocidade en mm <sup>2</sup> /min. ....	0,45		
<u>VISCOSIDADE MINIMA (63 % sólidos)</u>			
Centipoises .....	300		
<u>DEFLOCULANTE (silicato sódico)</u>			
% Na <sub>2</sub> O .....	0,9		

### Papel

Polo que respecta a súa aplicación ó papel, temos que dicir que, a pesar do aumento notable da brancura en seco, o resto das propiedades farían que o caolín branqueado non acadase a calidade requerida pra empregarlo no estucado. Non obstante, pode ser empregado como carga.

### REMATE

Resumindo o devandito pódese dicir que se trata dun caolín cuio compoñente maioritario é haloisita, cun outo contido en alúmina e que ten coma impurezas óxidos de ferro e manganeso. Caracterízase por estar formado por

agregados, algúns deles difíciles de desfacer na auga.

Sin máis tratamento que unha moenda pra desfacer os agregados, pódese empregar na fabricación de refractarios. E necesario somete-lo a procesos de deslaminación pra chegar a obter un produto axeitado pra súa aplicación á fabricación de materiais de porcelana dura. As impurezas elimínanse mediante branqueo por vía química.

Estas posibilidades de uso industrial supoñen un estudio máis fondo da súa xeoloxía, e unha mellora das técnicas de deslaminación e branqueo, pra obter unha meirande calidade nos produtos elaborados cunha maior economía do proceso. Ambalas labouras tense pensado facelas próximamente.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- I.G.M.E.: Mapa de rocas industriales 1:200.000, Hoja nº 8, Lugo.
- 2.- GUITIAN RIVERA, F.; CAMPILLO, G.; VARELA, A. (1983): El caolín materia prima industrial. Determinación de sus características físico-químicas y técnicas: 1<sup>er</sup> Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios, Torremolinos (Málaga) Junio 1982, Tomo II, Ed. Soc. Esp. de Cerámica y Vidrio, p. 669-678.