

**EVALUACIÓN DE ADITIVOS QUÍMICOS PARA OPTIMIZAR EL PROCESO DE
DISPERSIÓN Y SEDIMENTACIÓN DE UN CAOLÍN PARA PINTURAS EN LA
EMPRESA SUMICOL (ORGANIZACIÓN CORONA)**

VERÓNICA LÓPEZ ESTRADA

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2013

**EVALUACIÓN DE ADITIVOS QUÍMICOS PARA OPTIMIZAR EL PROCESO DE
DISPERSIÓN Y SEDIMENTACIÓN DE UN CAOLÍN PARA PINTURAS EN LA
EMPRESA SUMICOL (ORGANIZACIÓN CORONA)**

VERÓNICA LÓPEZ ESTRADA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniería Química

Director

MSc. Gabriel Felipe Aguilera Gálvez

Co-Director

Ph.D Carlos Ocampo López

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2013

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Medellín, Mayo 18 de 2013

DEDICATORIA

A mi madre Beatriz Estrada por su apoyo, su sacrificio y por permanecer a mi lado en cada momento de mi vida. A Germán Chica por su paciencia y por brindarme la fortaleza para alcanzar este logro. A mi padre Álvaro López por motivarme siempre a alcanzar mis sueños y a mis hermanos, quienes son mi mayor alegría.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy gracias a Dios por acompañarme en cada paso de mi vida, por sus bendiciones y por permitirme cumplir este sueño.

Gracias a Gabriel Felipe Aguilera Gálvez, Director de este proyecto, por sus enseñanzas, su dedicación, disposición, apoyo incondicional y orientación a lo largo de todo este trabajo.

A Carlos Ocampo López, Co-Director, por su colaboración y motivación durante no sólo este trabajo sino toda la carrera.

A mi familia por motivarme en los momentos difíciles. Gracias por su compañía, sin ustedes no hubiera sido posible lograrlo.

A SUMICOL S.A. por soportar este proyecto y permitir la ejecución del mismo. Gracias a quienes durante esta investigación, me acogieron, apoyaron y compartieron sus conocimientos conmigo.

A Jorge Lanau y Natalia David del grupo de Investigación & Desarrollo de NOPCO Colombiana S.A. por su disposición y colaboración.

A la Universidad Pontificia Bolivariana por su formación y por permitirme el logro de esta carrera.

Finalmente, gracias a mis amigos, y a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a la realización y culminación de este Trabajo de Grado.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	10
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1. GENERALIDADES DEL CAOLÍN	12
1.2. FISICOQUÍMICA DE SISTEMAS PARTICULADOS.....	14
1.2.1. Estabilización electrostática (Mediante cargas).....	15
1.2.2. Estabilización estérica (Adsorción de polímeros)	15
1.2.3. Estabilización electroestérica (Adsorción de polímeros cargados).....	16
1.3. PROCESOS DE SEDIMENTACIÓN	17
1.3.1. Zonas de sedimentación	17
1.3.2. Uso de aditivos en la sedimentación de caolín.....	18
1.4. FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA.....	20
1.4.1. Flujo de cizalladura simple	20
1.4.2. Flujo no Newtoniano.....	21
1.4.2.1. Tixotropía	22
1.4.2.2. Reopexia.....	22
1.4.2.3. Modelo de Ley de Potencia y modelo de Herschel-Bulckley.....	22
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
2.1. Estudio del delaminado químico de las partículas de caolín para pinturas empleando diferentes aditivos.....	24
2.1.1. Preparación de las suspensiones de materia para caolín con cada uno de los aditivos	24
2.1.2. Tamizado sobre malla 325 U.S. Standard de las suspensiones de materia prima para caolín	24
2.1.3. Pruebas de sedimentación del pasante de la malla 325 U.S. Standard (suspensión de caolín).....	24
2.1.4. Caracterización del sobrenadante y el sedimento obtenido en las pruebas de sedimentación.....	25
2.2. Evaluación reológica en términos de viscosidad y pseudoplasticidad a cada suspensión de caolín para pinturas adicionando los diferentes agentes químicos	25
2.3. Evaluación de la estabilidad de las suspensiones de caolín para pinturas. ...	25

2.4. Propuesta de optimización del proceso de beneficio de caolín para pinturas seleccionando el agente químico más eficiente teniendo en cuenta el costo y porcentaje de recuperación del producto principal.....	26
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
3.1. Estudio del delaminado químico de las partículas de caolín empleando diferentes aditivos.	27
3.2. Mejor grado de dispersión: Evaluación reológica en términos de viscosidad para cada suspensión de caolín para pinturas adicionando los diferentes agentes químicos.....	36
3.2.1. Curvas de flujo	37
3.3. Evaluación reológica en términos de seudoplasticidad, tixotropía, velocidad de sedimentación y esfuerzo de cedencia para cada suspensión de caolín para pinturas adicionando los diferentes agentes químicos.	38
3.3.1. Estudio reológico de seudoplasticidad: Análisis del índice de flujo. ...	38
3.3.2. Análisis de la tixotropía de las suspensiones.	41
3.3.3. Velocidad de sedimentación.....	44
3.3.4. Esfuerzo de cedencia.....	46
3.4. Evaluación de la estabilidad de las suspensiones de caolín para pinturas... ..	47
3.5. Propuesta de optimización del proceso de beneficio de caolín para pinturas seleccionando el agente químico más eficiente teniendo en cuenta el costo y porcentaje de recuperación del producto principal.....	50
4. CONCLUSIONES	53
5. RECOMENDACIONES.....	54
REFERENCIAS	55

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Dimensiones de las probetas empleadas en las pruebas de sedimentación.....	25
Tabla 2. Cálculos realizados para la preparación de las suspensiones de caolín.	28
Tabla 3. Densidad y dosificación de cada aditivo.	28
Tabla 4. Resultados de las pruebas de sedimentación.....	33
Tabla 5. Índice de flujo obtenido al ajustar las curvas de ascenso de los reogramas al modelo de Herschel-Bulckley.....	41
Tabla 6. Tixotropía de las suspensiones de caolín con añejamiento.	44
Tabla 7. Desplazamiento de la interfase en las pruebas de sedimentación.....	44
Tabla 8. Velocidad de sedimentación de cada suspensión evaluada.	45
Tabla 9. Esfuerzo de cedencia para cada una de las suspensiones evaluadas. ...	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación de la estructura de la caolinita [22].	13
Figura 2. Curva de defloculación [25].	14
Figura 3. Estabilización electrostática [25].	15
Figura 4. Estabilización estérica [25].	16
Figura 5. Estabilización electroestérica [25].	17
Figura 6. Zonas de sedimentación en batch [28].	17
Figura 7. Espesador del Centro Industrial La Unión.	19
Figura 8. Flujo de cizalladura simple [18].	20
Figura 9. Suspensión de caolín + Aditivo D con densidad igual 1020 g/L.	29
Figura 10. Sedimentación de la suspensión + Aditivo A.	30
Figura 11. Sedimentación de la suspensión + Aditivo B.	31
Figura 12. Sedimentación de la suspensión + Aditivo C.	32
Figura 13. Sedimentación de la suspensión + Aditivo D.	32
Figura 14. Distribución de tamaño de partícula del sobrenadante, sedimento y muestra total de caolín adicionando C.	34
Figura 15. Distribución de tamaño de partícula del sobrenadante, sedimento y muestra total de caolín adicionando D.	34
Figura 16. Distribución de tamaño de partícula de las muestras totales.	35
Figura 17. Distribución de tamaño de partícula de los sedimentos de las suspensiones de caolín, empleando los aditivos A, C y D.	35
Figura 18. Reómetro TA Instruments Inc., adaptado con la geometría de Placa Paralela.	36
Figura 19. Curvas de flujo de todas las suspensiones de caolín evaluadas.	37
Figura 20. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo A al modelo de Herschel-Bulckley.	38
Figura 21. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo B al modelo de Herschel-Bulckley.	39
Figura 22. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo C al modelo de Herschel-Bulckley.	39
Figura 23. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo D al modelo de Herschel-Bulckley.	40
Figura 24. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión sin química al modelo de Herschel-Bulckley.	40
Figura 25. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo A.	42
Figura 26. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo B.	42
Figura 27. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo C.	42
Figura 28. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo D.	43
Figura 29. Curva de flujo para la suspensión de caolín sin adicionar ningún agente químico.	43
Figura 30. Perfiles de sedimentación al emplear los diferentes aditivos en la preparación de las suspensiones de caolín.	45
Figura 31. Evidencia del esfuerzo de cedencia (τ_0) en las suspensiones de caolín estudiadas.	46

Figura 32. Seguimiento de la conductividad en el tiempo de las suspensiones de caolín.	47
Figura 33. Seguimiento del pH en el tiempo de las suspensiones de caolín.	48
Figura 34. Seguimiento de la viscosidad en el tiempo de las suspensiones de caolín.	49
Figura 35. Distribución de tamaño de partículas de la suspensión con el aditivo C y la muestra comparativa.....	51

RESUMEN

Para la utilización del caolín en casi todas sus aplicaciones, éste debe ser beneficiado, refinado y en algunos casos procesado química y térmicamente. Con el fin de incrementar su pureza y por ende su blancura, el procesamiento del caolín destinado a aplicaciones en pinturas ha sido estudiado durante varias décadas. Generalmente, estas impurezas son retiradas mediante un proceso de beneficio y posterior lixiviación de contaminantes. La dispersión es la primera, y tal vez más crucial etapa en dicho proceso. Ésta consiste en hacer una suspensión del mineral con un solvente, que generalmente es agua, y agitarlo enérgicamente para causar que las moléculas que se encuentran aglomeradas, se dispersen en el solvente en grupos más pequeños, y más idealmente, en moléculas dispersas. En ocasiones, no es suficiente la agitación para que esto ocurra, por lo que se usan sustancias llamadas dispersantes. Sin embargo, la adición de agentes químicos altera fuertemente la viscosidad y la velocidad de sedimentación del mineral, factor que también es determinante durante la obtención de caolín pues es la etapa inmediatamente posterior al beneficio, y que corresponde a la concentración de los materiales obtenidos.

En el Centro Industrial La Unión de SUMICOL S.A., no se adiciona agentes químicos en el proceso de beneficio de caolín. Para la dispersión de la materia prima se emplean grandes cantidades de agua que podrían disminuir si se utilizara un agente químico eficiente, que optimizara el efecto fisicoquímico sobre las partículas de caolín y permitiera además su sedimentación. De ahí la importancia de investigar en el tema y proponer la implementación de cambios en el proceso, no sólo para optimizar y racionalizar el uso del agua, sino también con el fin de aumentar los porcentajes de recuperación del producto principal a unos costos razonables.

Se propone entonces la evaluación de aditivos químicos para optimizar el proceso de dispersión y posterior sedimentación de un caolín para pinturas en la empresa SUMICOL S.A. (Organización Corona). La ejecución de este proyecto se lleva a cabo desde cinco diferentes evaluaciones:

- a) Efecto del grado de dispersión de las suspensiones en términos de la viscosidad de las mismas.
- b) Efecto del grado de desagregación de partículas a través del delaminado químico vía análisis de Distribución de Tamaño de Partícula del caolín para pinturas empleando diferentes aditivos.
- c) Evaluación reológica en términos de viscosidad y pseudoplasticidad a cada suspensión de caolín para pinturas adicionando los diferentes agentes químicos.

d) Posteriormente, se hace un seguimiento de pH, conductividad y viscosidad para verificar la estabilidad de las suspensiones al adicionar la química, con su respectiva evaluación en términos de velocidad de sedimentación.

e) Por último, se realiza una propuesta de optimización del proceso de beneficio de caolín para pinturas seleccionando el agente químico más eficiente teniendo en cuenta el costo y porcentaje de recuperación.

Se encuentra al aditivo C como el óptimo para dispersar y sedimentar el caolín para pinturas en el proceso de beneficio, ya que cumple de la mejor manera la combinación de los parámetros evaluados. Al adicionar el agente químico C a la suspensión, el porcentaje de recuperación del producto final aumenta en un 7% comparado con el porcentaje obtenido al preparar la suspensión sin ningún aditivo. Adicionalmente, los costos se verían compensados por la disminución de la cantidad de materia prima requerida al reducir los costos de explotación, homogenización en la mina, transporte, procesamiento, disposición del material que se pierde y almacenamiento.

INTRODUCCIÓN

El caolín es un material arcilloso formado por la alteración de feldespato con bajo contenido de hierro, de tonalidad amarilla cremosa. Está compuesto fundamentalmente por caolinita. Los yacimientos en los que es posible encontrar este mineral pueden ser de origen residual o de origen sedimentario. Es un material químicamente inerte, con un alto poder de cubrimiento y opacidad, es un agente suspensor y es fuente de sílice y alúmina [1]. Su producción se concentra en unos pocos países (Estados Unidos, China, Brasil, Reino Unido y República Checa), que representan el 66% del total. En Estados Unidos creció a un promedio de 1.2% al año (de 5.4 millones de toneladas en 1973 a 7.8 millones de toneladas en 2005), mientras que la producción brasileña aumentó en promedio 10.1% entre 1990 y 2005. El consumo mundial de caolín se estimó en 23 millones de toneladas en el 2005. El mercado más grande es como extensor o material de carga, principalmente en papel y pintura. Estos mercados utilizaron 13.75 millones de toneladas, equivalentes a 62.5% en 2005 [2].

En 2007 el Fraser Institute de Canadá realizó un informe sobre el potencial minero de América Latina y concluyó que Colombia representaba el segundo país con el mayor potencial después de Brasil [3]. Los más recientes estudios del Ministerio de Minas y Energía muestran que una parte significativa de ese potencial se encuentra en el Departamento de Antioquia. La producción de caolín y arcilla se desarrolla en los municipios de La Unión y Rionegro. La planta de beneficio de caolines y cuarzo de SUMICOL S.A. es la más grande del país, produciendo más del 75% del caolín colombiano, destinado principalmente a las demás empresas de la Organización Corona, y para pinturas. De acuerdo a los registros del Ministerio de Minas, la producción de caolín alcanzó las 122.3 millones de toneladas. La mayor parte del caolín y arcillas se destina a las manufacturas nacionales de cerámicas y una menor proporción se pulveriza para su exportación a Venezuela, Ecuador, México y República Dominicana [4].

Dependiendo del uso, el caolín debe ser refinado y procesado [5]. Con el fin de incrementar su pureza y por ende su blancura, el procesamiento del caolín ha sido estudiado durante varias décadas [6, 7]. Las impurezas consisten en materiales que son retenidos por la malla 325 U.S. Standard, normalmente sílice y caolines gruesos [1].

Generalmente, estas impurezas son retiradas mediante un proceso de beneficio. Los nuevos procesos tecnológicos de lavado con defloculantes y clasificación por hidrociclón, el empleo de floculantes y el secado por atomización, han revolucionado totalmente la industria del caolín en numerosos países. Es evidente que sólo mediante estos procesos pueden implementarse plantas capaces de tratar más de cien toneladas por hora. Los principales procesos que se realizan en estas plantas

son: desenlodado por cilindro; clasificación primaria con vibrotamiz; clasificación secundaria con separadores hidráulicos; relevado y control de desechos con adición de defloculantes y regulación del pH; eliminación electrostática de las partículas feldespáticas; sedimentación del caolín en tanque espesador con adición de floculantes; blanqueo químico y secado [2].

La empresa SUMICOL S.A. (Organización Corona), construyó en 2006 una planta especializada para la producción de caolín, en la cual se producen alrededor de 1500 toneladas por mes de caolín para pintura [8]. En su operación se realizan los procesos mencionados anteriormente, obteniéndose un 35% de cuarzo; un 40% de borras, colas y desperdicios y un 25% de caolín (producto principal). Sin embargo, teóricamente, es posible recuperar un 30% de este último, lo cual indica que gran cantidad del material deseado está siendo desperdiciado en el proceso.

En diversos trabajos científicos, se ha publicado que la dispersión es una etapa crucial [9, 10]. El proceso de dispersión consiste en hacer una suspensión del mineral con un solvente, que generalmente es agua, como ya se ha mencionado para obtener una dispersión homogénea. En ocasiones, no es suficiente la agitación para que esto ocurra, por lo que se usan sustancias llamadas dispersantes que introducen iones y moléculas determinantes de potencial, que incluso en ocasiones afectan el pH de la suspensión, obligando a las moléculas a dispersarse [11].

La carga superficial de la caolinita (principal componente del caolín) en suspensión es positiva en los bordes y negativa en los planos basales y la dispersión de las partículas está íntimamente relacionada con la repulsión entre las mismas, cuando se adiciona un surfactante a la suspensión, debido al cambio de la carga de los bordes de positiva a negativa [12, 13, 14, 15]. El caso más típico puede observarse cuando a valores ácidos de pH, las cargas positivas y negativas de las partículas forman aglomerados, que tienden a precipitar; sin embargo a valores de pH básicos está presente una repulsión entre las partículas y por lo tanto, permanecen en suspensión. Sin embargo, también existen efectos electrostáticos de elementos que no afectan el pH pero si la conductividad, como el caso de los aditivos tipo Buffer. Este comportamiento está muy relacionado con las propiedades reológicas de la suspensión [16]. Sin embargo, la adición de agentes químicos altera fuertemente la velocidad de sedimentación del mineral, factor que también es determinante durante la obtención de caolín [17]. De ahí la importancia de utilizar un aditivo que permita optimizar ambos procesos (dispersión y sedimentación) en el proceso de beneficio.

Dado que en el proceso no se adiciona química, se emplean grandes cantidades de agua (330000 l/h de agua y sólo un 3% de sólidos en suspensión), lo cual podría ser optimizado, tanto por racionalización del agua como por eficiencia misma del proceso.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. GENERALIDADES DEL CAOLÍN

Se denomina “*Arcilla*” a aquellos materiales que están conformados en una alta proporción por elementos de tamaños finos, por lo general menores a 20 μm . Por ser de origen metamórfico, las arcillas son producto de la descomposición de aluminosilicatos, principalmente feldespatos, con composición mineralógica muy variable. En la industria cerámica algunas de las arcillas más empleadas son los caolines, que como material corresponde a un tipo de roca compuesta esencialmente por caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); el grupo de trabajo para la correlación de génesis y edad de los caolines del mundo acordó la siguiente definición: “El caolín es una roca caracterizada por un contenido aprovechable de minerales del caolín”. Por ende, el mineral que caracteriza a la mayor parte de los caolines es la caolinita, nombre propuesto por Johnson y Blake en 1867 para el mineral del caolín. Por otro lado, Ross y Kerr (1931) discutieron con detalle la nomenclatura de los minerales del caolín, encontrando que en este material están representados tres minerales de igual fórmula: Caolinita, Nacrita y Dickita. Otros minerales fundamentales son los del grupo de la halloysita [18].

La composición química teórica (% en peso) es: 39,55 Al_2O_3 , SiO_2 46,54 y 13,96 H_2O , sin embargo, pueden observarse pequeñas variaciones en esta composición. La morfología de la caolinita es pseudohexagonal y está formada por capas alternadas de sílice tetraédrica y alúmina octaédrica. Cada partícula de caolinita consiste en una pila “stack” de aproximadamente 50 capas dobles, unidas por enlaces de hidrógeno [19].

Un cristal típico de caolinita mide de 0.5-1 micra de diámetro y 0.1 micras de espesor [20]. La superficie plana está cargada negativamente sobre toda la gama de pH. Esto ocurre como consecuencia de las imperfecciones en los cristales de caolinita, con sustituciones iónicas de Al^{+3} por Si^{+2} o Al^{+3} por Mg^{+2} . En los bordes del cristal, las láminas de alúmina octaédrica y sílice tetraédrica son interrumpidas y rompen los enlaces, formando grupos aluminol ($\text{Al}-\text{OH}$) y silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) produciendo cargas positivas en soluciones ácidas (pH bajo), pero negativas en soluciones alcalinas (pH alto), con un punto isoelectrico alrededor de $\text{pH} = 3-4$. La cara del borde puede ser cargada como resultado de la protonación y desprotonación de los grupos hidroxilo de la superficie, dependiendo del pH de la suspensión [19]. Experimentos realizados revelan que las suspensiones de caolín presentan variación en el grado de agregación y dispersión en todo el rango de pH. Este fenómeno se explica debido a la diferencia de área superficial que existe en el plano basal con relación a los bordes de la caolinita y las impurezas que acompañan al mineral [20, 21].

Las partículas de caolín son lo suficientemente pequeñas para ser afectadas por la gravedad. Las fuerzas de atracción (Van der Waals y repulsión electrostática) controlan las interacciones entre partículas y su comportamiento. Fracciones volumétricas de los sólidos, distribución de tamaño de partícula, forma de partícula, floculación y efectos electroviscosos pueden afectar la reología de suspensiones [19].

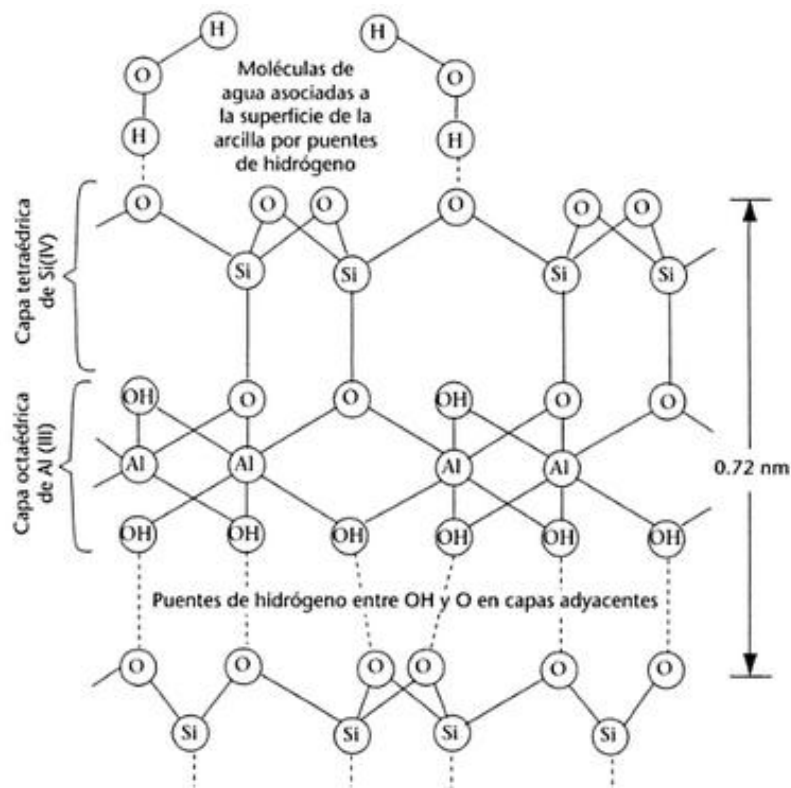


Figura 1. Representación de la estructura de la caolinita [22].

Las principales impurezas del caolín son los óxidos de hierro y de titanio, los cuales son metales pesados que hacen que el caolín pierda sus propiedades como lo son: su coloración blanca debido a que los óxidos tienen coloración rojiza en los casos del óxido de hierro, y grisácea en el caso de los óxidos de titanio; y su adherencia, ya que el caolín se adhiere fuertemente a éstas a éstas impurezas, aminorando la adherencia a las superficies. Otras impurezas del caolín son: micas, cuarzo y sílice [12].

Estas impurezas son retiradas mediante plantas especializadas que permiten obtener un caolín con las especificaciones técnicas apropiadas para su utilización. En diversos trabajos científicos, se ha publicado que la dispersión es una etapa crucial [10, 11]. En estudios recientes referentes al beneficio del caolín por flotación, cuya cabeza son las colas de un proceso anterior de separación magnética de muy alta intensidad, se han aplicado como dispersantes el silicato de sodio, carbonato de sodio, policarboxilato, poliacrilato y otros reactivos, con dosificaciones de 1 a 3

kilogramos por tonelada. Los primeros reactivos utilizados para la flotación de las impurezas (minerales titano féreos) fueron los quelatos; posteriormente otros estudios pusieron en evidencia que los hidroxamatos exhiben mejor selectividad y no necesitan un espumante para la formación de burbujas [23, 24].

1.2. FISICOQUÍMICA DE SISTEMAS PARTICULADOS

Esta etapa tiene como objetivo la formación de una suspensión estable y fluida, ésta consiste en mezclar el material con agua (blunging), separando las partículas unas de otras en el líquido, las cuales se encuentran o tienden a aglomerarse. La dispersión se obtiene mediante la acción mecánica y la adición de un aditivo o agente dispersante (defloculante), el cual cumple la función de reducir las fuerzas de atracción entre las partículas, disminuyendo la viscosidad y el límite de flujo o deslizamiento de la suspensión. En el caso de que las fuerzas de atracción dominen, las partículas tenderán a agruparse, formando agregados de partículas más grandes, o flocs, haciendo que la suspensión sea inestable.

La viscosidad mínima que puede alcanzar una suspensión, mediante la adición de un defloculante, es el punto donde se alcanza la mayor estabilidad de la suspensión. Dicha condición puede ser determinada mediante la realización de una curva de defloculación (Ver Figura 2).

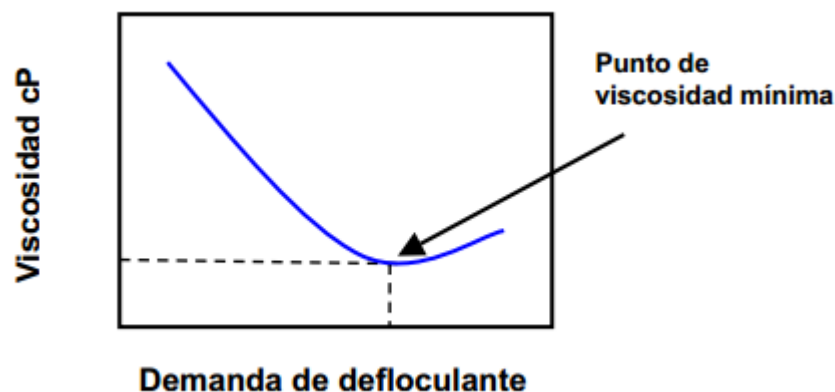


Figura 2. Curva de defloculación [25].

Para garantizar la estabilidad de la suspensión, mediante la adición de dispersantes (defloculantes), existen tres mecanismos: electrostático, estérico y electroestérico [25].

1.2.1. Estabilización electrostática (Mediante cargas)

Las interacciones electrostáticas están relacionadas con cargas de superficie. Cuando una partícula (o más frecuentemente una superficie) sumergida en un medio acuoso tiene cargas de superficie, se produce una acumulación de iones en la fase acuosa que rodea a esta partícula. Esta acumulación produce la formación de una doble capa eléctrica en la que el exceso de iones disminuye progresivamente cuando se separa de la superficie; el fenómeno continúa hasta que se alcanza el equilibrio iónico de la fase acuosa. Las interacciones electrostáticas están relacionadas con el recubrimiento de estas dobles capas cuando dos partículas cargadas se aproximan una a otra. Se atraen si tienen cargas de signos opuestos y se repelen en el caso contrario. Su importancia depende, entre otras cosas, de la naturaleza de los iones presentes en el medio y de su concentración [26].

Los aditivos dispersantes empleados son polielectrolitos, es decir, polímeros que en sus cadenas secundarias tienen una gran cantidad de cargas eléctricas. Estas sustancias se adsorben sobre la superficie del mineral, confiriéndole carga eléctrica. De este modo, la repulsión electrostática de partículas con el mismo signo reduce la tendencia a la floculación y, por ende, se estabiliza la dispersión [27].

La estabilización electrostática (Figura 3) se puede lograr por el uso de dispersantes que pueden comprender una agente inorgánico como un silicato de un metal alcalino, como el silicato de sodio, o el silicato de potasio, o una sal de fosfato condensada, como el hexametáfosfato de sodio (SHMP) o el pirofosfato de sodio [25].

Los dispersantes más comúnmente utilizados en arcillas son el silicato de sodio y el SHMP, los cuales imparten una alta carga superficial negativa a la superficie de las partículas [25].

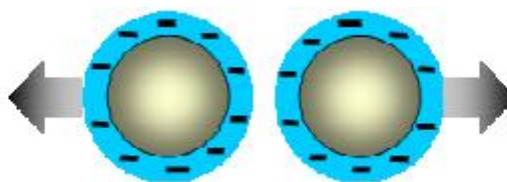


Figura 3. Estabilización electrostática [25].

1.2.2. Estabilización estérica (Adsorción de polímeros)

Puede existir en el caso de un medio que contenga a la vez macromoléculas y partículas, con una adsorción de las moléculas por las partículas. Estas interacciones son complejas, y han sido estudiadas especialmente en dos casos:

con un débil y con un fuerte recubrimiento de las superficies. En el caso de un recubrimiento débil las interacciones estéricas se traducen en una atracción relacionada con la formación de puentes entre las partículas. Pueden presentarse casos de interacciones macromolécula/partícula y un segmento de una macromolécula adsorbida por una partícula dada puede ser adsorbido por la superficie de otra partícula. Por el contrario, un recubrimiento fuerte de las superficies da lugar a la aparición de una repulsión fuerte, repulsión estérica, cuando las dos partículas se aproximan. Esta repulsión da lugar a una estabilidad al impedir la aglomeración de partículas; se llama estabilidad estérica. La estabilidad de dispersiones de partículas por polímeros frente a la floculación es un fenómeno muy frecuente [26].

Los dispersantes poliméricos de bajo peso molecular, o estabilizantes estéricos, como el óxido de polietileno (PEO) y polivinil pirrolidona (PVP) son utilizados para producir un efecto estérico (Figura 4), adsorbiéndose sobre las partículas previniendo la coagulación de éstas debido a la interacción de la entropía y la mezcla. El peso molecular más efectivo para un estabilizante estérico suele ser <100.000 y a menudo <20.000 . Éste tipo de polímeros es razonablemente soluble en la fase líquida, debido a su peso molecular bajo, en especial en el caso de los homopolímeros [25].

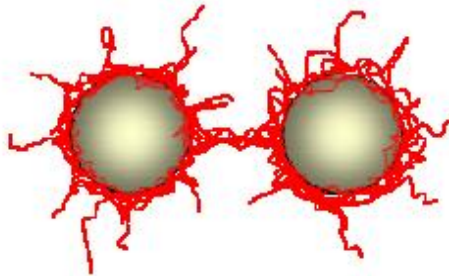


Figura 4. Estabilización estérica [25].

1.2.3. Estabilización electroestérica (Adsorción de polímeros cargados)

Cuando el polímero dispersante se encuentra también cargado, como en un poliacrilato, se produce un efecto de estabilización electroestérico (Figura 5). Estos polímeros generan un impedimento estérico y también fuerzas de repulsión entre las partículas.

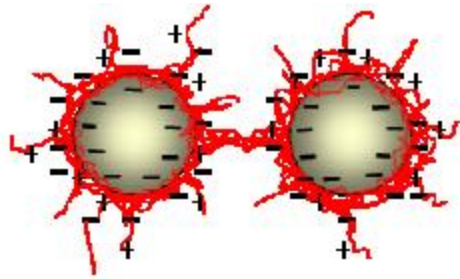


Figura 5. Estabilización electroestérica [25].

1.3. PROCESOS DE SEDIMENTACIÓN

Proceso de separación sólido-líquido en el cual una dispersión es sometida a la separación de dos fases; una fase se convierte en una corriente en la cual la fase discreta o sistema particulado se concentra y otra enriquecida de agua, la cual suele ser agua solamente y se denomina “agua clara”.

1.3.1. Zonas de sedimentación

Los estudios realizados por Coe y Clevenger en 1916, Fernando Concha, R. Burger, identificaron que la sedimentación de suspensiones homogéneas generan cuatro zonas en la columna de sedimentación que desde la parte superior hasta la parte inferior de la columna fueron denominadas como: A, zona de agua clara, B zona de concentración inicial constante, C es una zona de concentración variable y D es la zona de compresión (Ver Figura 6) [28].

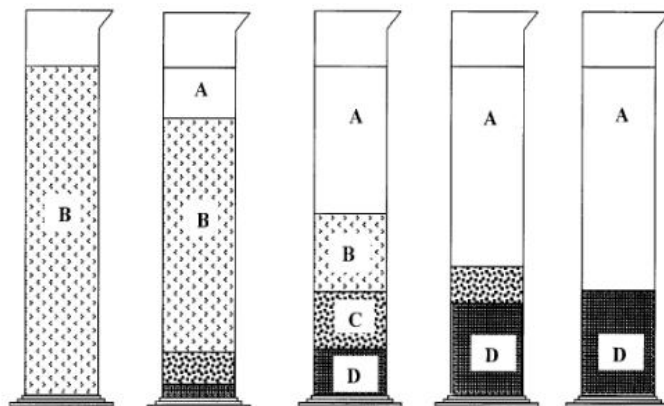


Figura 6. Zonas de sedimentación en batch [28].

1.3.2. Uso de aditivos en la sedimentación de caolín

Algunos autores han estudiado el efecto que tiene la adición de floculantes poliméricos de cadenas largas a la reducción final de humedad en suspensiones en la zona de compresión, el estudio de Nasser and James [29] muestra el efecto que tiene la adición del floculante poliacrilamida y como las variables de peso molecular y tipo de carga afectan la reducción final de humedad en una suspensión de caolín. Los resultados encontrados son muy importantes en cuanto al mecanismo mediante el cual se quiere reducir la humedad en las etapas finales, pues según el mecanismo (filtración, centrifugación o sedimentación) el efecto de las características del floculante puede o no aportar a esta reducción [28].

En algunos procesos de sedimentación, la coagulación de las partículas no es suficiente para conseguir los niveles de reducción de humedad requeridos, es por esto que se deben adicionar floculantes tipo polímero los cuales mejoran este proceso, allí actúan una cantidad de variables que en su mayoría no son conocidas o al menos controladas de una manera directa, ocasionando resultados no esperados o en el peor de los casos generando el resultado contrario, el de no sedimentación bajo ciertas condiciones determinadas. Es por esto que para una correcta selección del tipo de floculante y cantidad a dosificar se debe conocer el tipo de sólido a sedimentar, el mecanismo o proceso mediante el cual se reduce la humedad (sedimentación, filtración, centrifugación, entre otros), su carga superficial y los electrolitos presentes en la solución, estos determinarán el tipo de polímero necesario y tipo de floculación a realizar [30].

Loginov y Col. Observaron imágenes de soluciones acuosas de caolín a 30% de sólidos en peso, sin y con adición de poliacrilato ácido de sodio, el cual fue utilizado como dispersante. Estos autores pusieron en evidencia, mediante imágenes de los sólidos en suspensión sin dispersante, la existencia de partículas agregadas con estructura tipo “card house”, mientras que en las imágenes cuya solución contenía dispersante, se observó que las partículas estaban orientadas en una misma dirección. En diversos estudios, se ha publicado que la dispersión y la agitación son factores importantes para disminuir la viscosidad así como para ayudar a liberar las partículas de caolinita de sus impurezas. Siendo esta una etapa crucial debido a que los tamaños de las arcillas de caolín son muy finos, provocando la formación de cúmulos cuyas partículas que se encuentran en su interior no tienen contacto con el surfactante [31].

En el 2004, Bustamante M.O., Aguilera G. F. y Gómez H. A., variaron las fracciones volumétricas de los sólidos en diferentes suspensiones de caolín para las pruebas de sedimentación y estudiaron el efecto del cloruro de calcio, un coagulante usado industrialmente en este tipo de suspensiones y una poliacrilamida catiónica. Concluyeron que la influencia sobre la reología de las suspensiones mediante la adición tanto de un floculante polimérico aniónico de cadena molecular larga como

de un coagulante reducen el esfuerzo de cedencia de las mismas, hecho que origina una mayor cinética del proceso de asentamiento de las partículas, lo que globalmente se puede apreciar como un incremento de la velocidad de sedimentación [17].

Normalmente, las operaciones de separación sólido-líquido, están afectados fuertemente por variables tales como Distribución de Tamaños de Partículas “DTP” de la fase mineral que forma parte de las suspensiones, su viscosidad y el esfuerzo de cedencia de las mismas, la fuerza iónica desarrollada por los potenciales superficiales de las partículas, y la concentración de iones determinantes de potencial disueltos en las suspensiones concentradas, lo que controla la formación de sedimento compactado en la descarga de los sedimentadores. Sin embargo, la hidrodinámica de estas partículas posee además de los controles reológicos, elementos que afectan la separación provenientes de las variables de diseño y operacionales del sedimentador, tales como tipo de alimentación, tipo de dosificación de flocculantes, tipos de flocculantes entre otros que generan escenarios de sedimentación completamente diferentes a los esperados. Las anteriores premisas tienen un control sobre la sedimentación de suspensiones teniendo en cuenta una correcta operación de los espesadores, los cuales tienen unas condiciones de trabajo óptimas que benefician el proceso, sin afectar la dinámica de la sedimentación [28].



Figura 7. Espesador del Centro Industrial La Unión.

1.4. FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA

El término “*Rheology*” fue definido originalmente por Bingham en 1929 como “El estudio de la deformación y flujo de la materia”. Esta es un área extensa, y es la respuesta de un material a un esfuerzo aplicado, o bien una deformación que gobierna la relación esfuerzo –deformación. Para el estudio de la Reología es muy importante la reometría, o la manera de realizar las mediciones experimentales de las propiedades reológicas. En reometría se mide cualquier deformación a consecuencia de una fuerza aplicada (esfuerzo), o la fuerza requerida para producir determinada deformación. Por lo tanto resulta necesario para unir efectivamente la reometría con los fundamentos reológicos, tener en cuenta los siguientes factores [18]:

- Desarrollo de una relación cuantitativa entre esfuerzo y deformación para algún material de interés; esta relación puede ser determinada por mediciones experimentales [18].
- Desarrollo de relaciones entre propiedades reológicas y estructura, composición del material, temperatura y presión [18].

1.4.1. Flujo de cizalladura simple

Este tipo de flujo es el que se utiliza usualmente para mediciones reológicas, por lo que también es llamado flujo viscométrico, y es fácil de generar experimentalmente. En este flujo el movimiento del fluido es cinemáticamente equivalente al movimiento de dos placas paralelas cuando el fluido pasa entre ellas. Las capas de fluido se mueven relativamente entre ellas sin comprimirse. El campo de velocidad para un fluido incompresible en el flujo cortante se define como [18]:

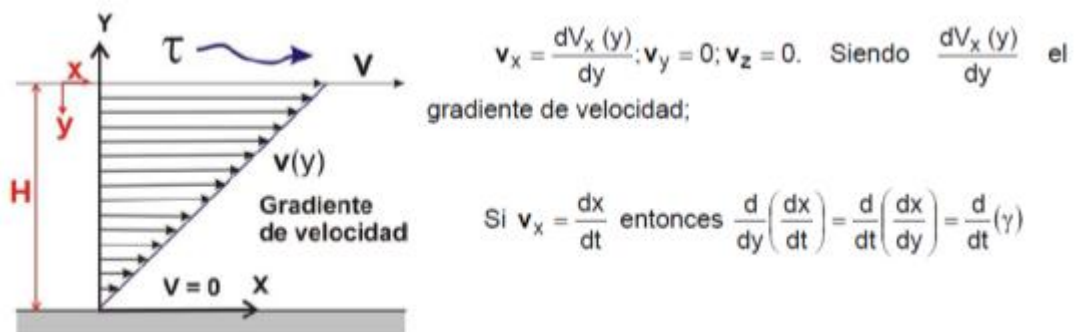


Figura 8. Flujo de cizalladura simple [18].

En otras palabras, el campo de velocidad es la derivada respecto al tiempo de la deformación del fluido, o lo que es lo mismo, la velocidad de deformación del fluido en relación a la distancia entre las placas, o la altura entre ellas. Efectivamente $\dot{\gamma}$ es la deformación cortante en el plano XY; dy es la longitud del elemento de fluido y dx es el desplazamiento de la superficie superior del mismo elemento en la dirección x relativamente a la superficie inferior. La velocidad o tasa de deformación cortante es llamada **Tasa de Cizalladura o Velocidad de Deformación**, y dado que la deformación no tiene unidades (longitud / longitud), las unidades de la Velocidad de deformación son de tiempo $[\text{tiempo}]^{-1}$. Entonces, en el flujo cortante simple [18]:

$$\frac{dy}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{v}{H} \quad (1)$$

Mientras las capas de fluido se están moviendo relativamente de una a otra, esfuerzos (fuerza por unidad de área) son generados en el fluido. Se asume que cuando $\dot{\gamma}$ es constante en un período largo de tiempo, los esfuerzos en el fluido son independientes del mismo. Se pueden definir dos tipos de esfuerzos para cada elemento de fluido; esfuerzos cortantes actuando paralelamente (tangentes) a la capa del fluido, y esfuerzos normales en dirección perpendicular. Ahora bien, si se tiene un fluido no deslizante, donde el campo de velocidad es lineal como el mostrado anteriormente, este se produce gracias a una disipación de energía mecánica, o “fricción” entre capas de fluido, entonces efectivamente el esfuerzo cortante (τ) es proporcional a la variación de la velocidad con la altura, escrito como $\tau \propto \frac{dv}{dy}$. De esta manera se define una propiedad reológica fundamental, la **viscosidad** (η), la cual representa esa disipación mecánica equivalente a la relación entre la magnitud del esfuerzo cortante y $\dot{\gamma}$ en un flujo de cizalladura simple [18]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Para algunos fluidos (por ejemplo, algunas suspensiones diluidas o compuestos de bajo peso molecular), a una presión y temperatura específicas, la viscosidad es constante e independiente de $\dot{\gamma}$. Un material que se comporta de esta manera es un fluido newtoniano, para el cual la viscosidad es constante [18].

1.4.2. Flujo no Newtoniano

La viscosidad de muchas suspensiones sólido-líquido y líquido-líquido, emulsiones y soluciones poliméricas son dependientes de $\dot{\gamma}$. Estos materiales se llaman no newtonianos. La estructura de estos materiales cambia con $\dot{\gamma}$, y este cambio estructural se evidencia en un cambio de la viscosidad, por lo tanto, la viscosidad de estos fluidos no es una “constante del material”, sino una “función material”. Es por eso que se puede hablar de una función de viscosidad [18].

Si la viscosidad disminuye cuando $\dot{\gamma}$ aumenta, el fluido se llama **Cizalle – adelgazante o pseudoplástico**. Este comportamiento puede ser observado en la mayoría de suspensiones, soluciones poliméricas y polímeros fundidos [18].

Si la viscosidad aumenta al aumentar $\dot{\gamma}$, el material se conoce como **Cizalle – espesante o dilatante**. La oposición al flujo de estos materiales aumenta con el aumento de $\dot{\gamma}$. Debería haber una expansión en la estructura del fluido para exhibir este comportamiento, pues la disposición térmica es muy alta. Relativamente pocos materiales son dilatantes: suspensiones muy concentradas pueden ser dilatantes dependiendo de la DTP, la fracción volumétrica (ϕ_v), y de la naturaleza química del sistema. Algunos tipos de suspensiones minerales, de asfalto, y polímeros–asfálticos tienden a mostrar este comportamiento bajo una $\dot{\gamma}$ crítica [18].

1.4.2.1. Tixotropía

Un fluido tixotrópico puede ser descrito como un sistema pseudo-plástico donde la viscosidad decrece no sólo con el aumento de la velocidad de deformación sino también con el tiempo, para una velocidad de deformación constante. Este comportamiento se estudia sometiendo al material a velocidades de deformación crecientes y a continuación se le somete a velocidades de deformación decrecientes. El comportamiento al flujo tixotrópico dependiente del tiempo se deduce de la diferencia entre las curvas así obtenidas, donde las viscosidades y los esfuerzos cortantes son crecientes primero y decrecientes después. Para recuperar su estructura, el material debe quedar en reposo durante cierto tiempo que es característico de cada material [32].

1.4.2.2. Reopexia

Un fluido reopéctico se puede describir como un fluido cuya viscosidad aumenta con el tiempo. La estructura del fluido sólo se recuperará completamente si se le somete a una velocidad de deformación pequeña. Esto significa que un fluido reopéctico no recuperará su estructura si se le deja en reposo [32].

1.4.2.3. Modelo de Ley de Potencia y modelo de Herschel-Bulckley

Se dispone de distintos modelos para la descripción matemática del comportamiento al flujo de los sistemas no Newtonianos. Ejemplos de tales modelos son los de Oswald, Herschel-Bulkley, Steiger-Ory, Bingham, Ellis y Eyring. Estos modelos relacionan el esfuerzo cortante de un fluido con la velocidad de deformación. De

estas relaciones se deduce la viscosidad aparente, como la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación [32].

El modelo más general y que mejor se ajusta al comportamiento reológico que puede observarse en una curva de flujo, es el de Herschel-Bulkley, también denominado ecuación o ley de potencia generalizada, que es en principio una extensión del Modelo de Oswald. La principal ventaja de esta ecuación es su aplicabilidad a un gran número de fluidos no Newtonianos en un amplio rango de velocidades de deformación y la posibilidad de análisis cuando una suspensión o fluido no newtoniano presenta tanto pseudoplasticidad como dilatancia a diferentes rangos de velocidad de deformación sobre la misma curva. Además, la ecuación permite un tratamiento matemático fácil [32].

La ecuación de la potencia generalizada se aplica a fluidos plásticos, pseudo-plásticos y dilatantes, y tiene la forma:

$$\tau = A\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

τ : Esfuerzo cortante (Pa)

A: Coeficiente de correlación (Pa·s)

$\dot{\gamma}$: Velocidad de deformación, s^{-1}

n: índice de flujo (adimensional)

Para los fluidos Newtonianos: $A=\eta$, y es el equivalente a la viscosidad del sistema expresada en las mismas unidades de la viscosidad dinámica, pero para un comportamiento no newtoniano; y $n=1$. Para un fluido viscoelástico, la ecuación se utiliza en la forma generalizada siendo $n=1$ para el comportamiento tipo Newtoniano. Para fluidos pseudoplásticos y dilatantes, $n<1$ y $n>1$ respectivamente [32].

El modelo de Herschel-Bulckley se define como:

$$\tau = \tau_0 + A\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

El significado de los parámetros es el mismo que para el modelo de Ley de Potencia, salvo que hay un nuevo factor τ_0 equivalente al esfuerzo de cedencia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Estudio del delaminado químico de las partículas de caolín para pinturas empleando diferentes aditivos.

2.1.1. Preparación de las suspensiones de materia prima para caolín con cada uno de los aditivos

Se mezclan en un recipiente: agua, el aditivo estudiado y 1000 gramos secos de materia prima para la obtención de caolín bajo agitación durante 15 minutos a una velocidad de 1800 rpm. Con el fin de homogenizar correctamente el agua y el aditivo, la suspensión debe prepararse en el orden mencionado anteriormente, esto proporcionará resultados consistentes.

Es necesario preparar una suspensión comparativa, la cual no incluya ningún aditivo, con el mismo material y exactamente a las mismas condiciones de las suspensiones de ensayo.

Las suspensiones preparadas deben tener una densidad igual a 1300 g/L (%Sólidos (p/p)= 37.5).

Todos los aditivos se agregaron a las suspensiones en un 0.2% respecto a la masa de sólidos secos de material.

2.1.2. Tamizado sobre malla 325 U.S. Standard de las suspensiones de materia prima para caolín

Se tamiza en un vibrotamiz piloto con capacidad de 4 Kg/h cada una de las suspensiones preparadas anteriormente, sobre malla 325 U.S. Standard, lavando con abundante agua hasta obtener un pasante con una densidad igual a 1020 g/L. Dicho pasante corresponde a la suspensión de caolín que se emplea para las pruebas de sedimentación.

2.1.3. Pruebas de sedimentación del pasante de la malla 325 U.S. Standard (suspensión de caolín)

Consta de una serie de probetas cilíndricas graduadas que contienen las suspensiones de caolín en agua. Se coloca la probeta en un plano horizontal, sin

vibraciones y se mide la altura de la interfase a diferentes tiempos de sedimentación. El proceso es inicialmente rápido, por lo cual se toman medidas a intervalos pequeños de tiempo. Posteriormente, dichos intervalos son mayores. Las medidas se tomaron para un tiempo de 60 minutos: los primeros 30 minutos se registró la altura de la interfase cada cinco minutos, luego, se registró cada diez minutos hasta completar la prueba.

La probeta empleada presenta las siguientes dimensiones:

Tabla 1. Dimensiones de las probetas empleadas en las pruebas de sedimentación.

Diámetro del cilindro (cm)	10.00
Altura del cilindro (cm)	150.00
Volumen del cilindro (L)	11.78

Para construir el perfil de sedimentación se representa gráficamente el desplazamiento de la interfase vs. Tiempo.

2.1.4. Caracterización del sobrenadante y el sedimento obtenido en las pruebas de sedimentación

El sobrenadante y el sedimento obtenido de cada una de las pruebas de sedimentación se analizaron mediante DTP Láser. De esta forma se determina la distribución de tamaño de partícula de cada suspensión.

2.2. Evaluación reológica en términos de viscosidad y pseudoplasticidad a cada suspensión de caolín para pinturas adicionando los diferentes agentes químicos.

Se preparan las suspensiones de caolín con una fracción volumétrica igual a 0.12, que contienen los aditivos evaluados. Dicha suspensión se deja dos días en añejamiento. Posteriormente, se realiza una curva de flujo a cada preparación, incluyendo una muestra comparativa que no contenga ningún agente químico.

2.3. Evaluación de la estabilidad de las suspensiones de caolín para pinturas.

Para evaluar la estabilidad de las suspensiones de caolín para pinturas al adicionar los diferentes aditivos, se realizó un seguimiento en el tiempo de pH, conductividad y viscosidad (se utilizó un Viscosímetro Gallenkamp para medir la viscosidad de todas

las suspensiones). Dichas mediciones se efectuaron durante dos días en dos ocasiones: en la mañana y en la tarde.

2.4. Propuesta de optimización del proceso de beneficio de caolín para pinturas seleccionando el agente químico más eficiente teniendo en cuenta el costo y porcentaje de recuperación del producto principal.

Al finalizar la experimentación, se realizó una propuesta de optimización del proceso de beneficio de caolín para pinturas, en la cual se incluye el agente químico más eficiente en términos de dispersión y sedimentación, los costos que su implementación representan para la empresa y el aumento en el porcentaje de recuperación del producto principal.

NOTA: Se empleó la siguiente nomenclatura con el fin de reconocer los diferentes aditivos estudiados:

- **Aditivo A:** Silicato de Sodio (Sustancia inorgánica).
- **Aditivo B:** Polímero acrílico, aniónico, concentrado y de bajo peso molecular.
- **Aditivo C:** Polímero acrílico.
- **Aditivo D:** Polímero acrílico de Potasio.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para encontrar el aditivo óptimo, los parámetros de evaluación fueron:

- Grado de desagregación de partículas por delaminado químico según análisis de Distribución de Tamaño de Partícula; se considera que hay mejor grado de desagregación en aquella suspensión donde la distribución de tamaño de partícula sea más fina.

- Grado de dispersión de las suspensiones según el análisis de la curva de flujo; se considera mejor dispersión aquella que presenta una menor función de viscosidad, expresada como la menor curva de esfuerzo cortante τ .

- Parámetros reológicos de Tixotropía, Pseudoplasticidad, velocidad de sedimentación y esfuerzo de cedencia; es mejor una suspensión con la menor tixotropía posible como medida de estabilidad, el menor índice de flujo, el menor esfuerzo de cedencia y la mayor velocidad de sedimentación.

- Estabilidad según el seguimiento del pH, conductividad y viscosidad de las suspensiones.

Finalmente se propone el aditivo óptimo como aquel que cumple de la mejor manera la combinación de los parámetros.

3.1. Estudio del delaminado químico de las partículas de caolín empleando diferentes aditivos.

En este caso las suspensiones fueron preparadas mezclando (en su orden), agua, el aditivo evaluado y 1000 gramos secos de materia prima para la obtención de caolín, antes del proceso de beneficio. Adicionalmente, se preparó una suspensión comparativa, la cual no incluye ningún aditivo. En la siguiente tabla, se muestran los cálculos correspondientes.

Tabla 2. Cálculos realizados para la preparación de las suspensiones de caolín.

% Humedad del material	26.06 %
Densidad de suspensión ρ (g/L)	1300 g/L
Masa de sólidos secos (m_{ss}) (g)	1000 g
Masa de la suspensión (m_p) (g)	2666.667
Masa de agua en el material (g)	352.448
Masa de agua agregada (g)	1314.219
%P	37.5 %

En total, fueron preparadas cinco suspensiones. El agua empleada es la misma que la empleada en el proceso de beneficio de caolín del Centro Industrial La Unión.

Adicionalmente, se tomó una muestra de materia prima para la producción de caolín, suficiente para realizar todas las pruebas propuestas en este trabajo, garantizando así que cada procedimiento se efectúe bajo las mismas condiciones y que las conclusiones derivadas tengan mayor validez.

Todos los aditivos se agregaron a las suspensiones en un 0.2% respecto a la masa de sólidos secos de material. En la Tabla 3, se registra la densidad de cada aditivo.

Tabla 3. Densidad de los aditivos evaluados.

Aditivo	Densidad de aditivo ρ (g/L)
A	1380
B	1295
C	1234
D	1264

Luego de preparar las suspensiones, se procedió a tamizarlas sobre malla 325 U.S. Standard, lavando con abundante agua hasta obtener un pasante con una densidad igual a 1020 g/L, que corresponde a la suspensión de caolín que se emplea para las pruebas de sedimentación. La Figura 9 ilustra el pasante obtenido al agregar a la suspensión el aditivo D, justo antes de agregarlo a la probeta para iniciar la prueba de sedimentación.



Figura 9. Suspensión de caolín + Aditivo D con densidad igual 1020 g/L.

Para las pruebas de sedimentación se coloca la probeta en un plano horizontal libre de vibraciones y se adiciona la suspensión. A partir de este momento se contabiliza una hora. Los primeros 30 minutos se registró la altura de la interfase cada cinco minutos, luego, se registró cada diez minutos hasta completar la prueba.



Figura 10. Sedimentación de la suspensión + Aditivo A.



Figura 11. Sedimentación de la suspensión + Aditivo B.

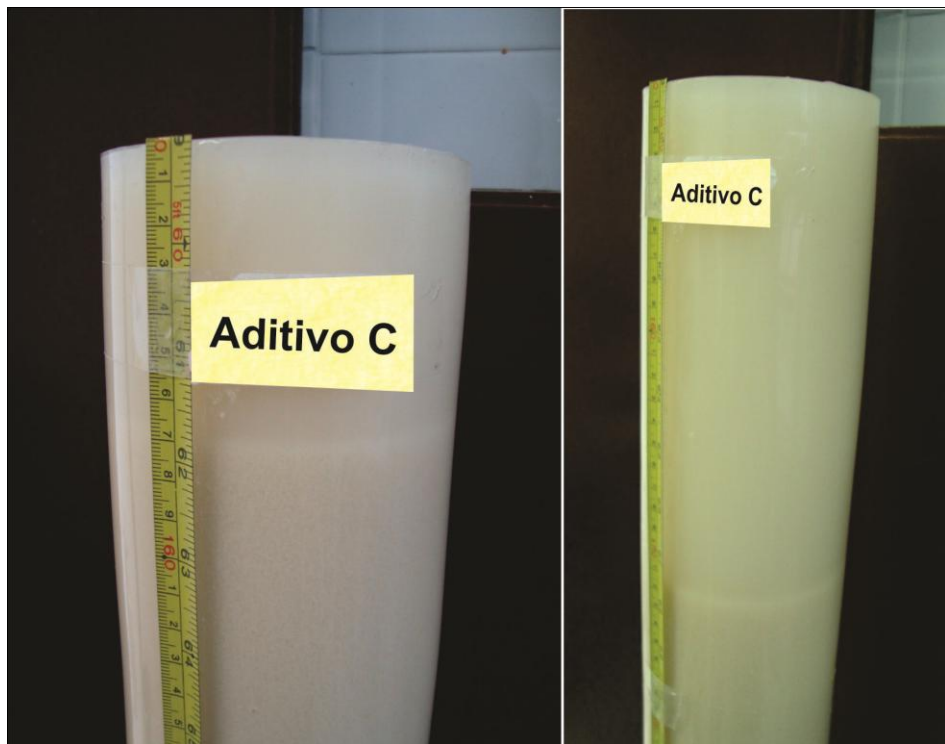


Figura 12. Sedimentación de la suspensión + Aditivo C.



Figura 13. Sedimentación de la suspensión + Aditivo D.

A continuación se muestran las densidades y alturas del sedimento y el sobrenadante, resultantes de las pruebas de sedimentación.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de sedimentación.

	Caolín + Aditivo A	Caolín + Aditivo B	Caolín + Aditivo C	Caolín + Aditivo D	Comparativo
ρ_p (g/L)	1020	1021	1021	1021	1020
$\rho_{\text{sedimento}}$ (g/L)	1048.4	1015.6	1044.4	1040	1064
$\rho_{\text{sobrenadante}}$ (g/L)	1000	1015.6	1001.2	1000.4	1000
$h_{\text{sedimento}}$ (cm)	90	150	80.6	71	101.5
$h_{\text{sobrenadante}}$ (cm)	60	0.00	69.4	79	48.5
Fracción de sedimento	0.60	1.00	0.54	0.47	0.68
Fracción de sobrenadante	0.40	0.00	0.46	0.53	0.32

El sobrenadante y el sedimento obtenido de cada una de las pruebas de sedimentación se analizaron mediante DTP Láser. De esta forma se determina la distribución de tamaño de partícula de cada suspensión, y en consecuencia se puede determinar el grado de delaminación química.

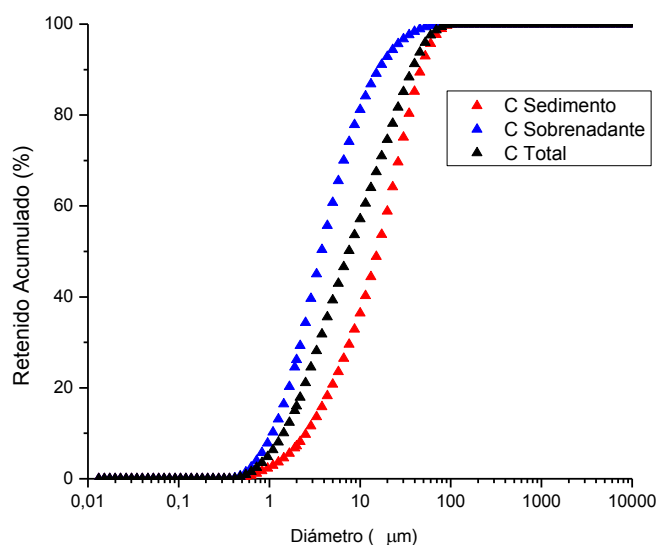


Figura 14. Distribución de tamaño de partícula del sobrenadante, sedimento y muestra total de caolín adicionando C.

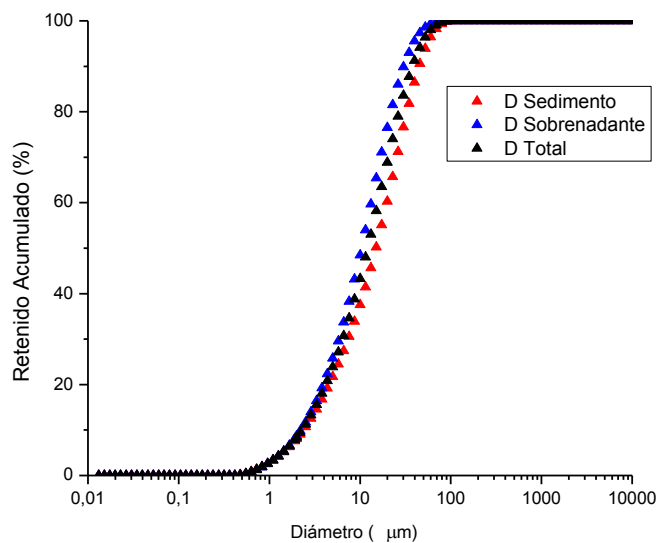


Figura 15. Distribución de tamaño de partícula del sobrenadante, sedimento y muestra total de caolín adicionando D.

En la Figura 16 se muestra la distribución de tamaño de partícula para las muestras totales de caolín empleando los diferentes aditivos.

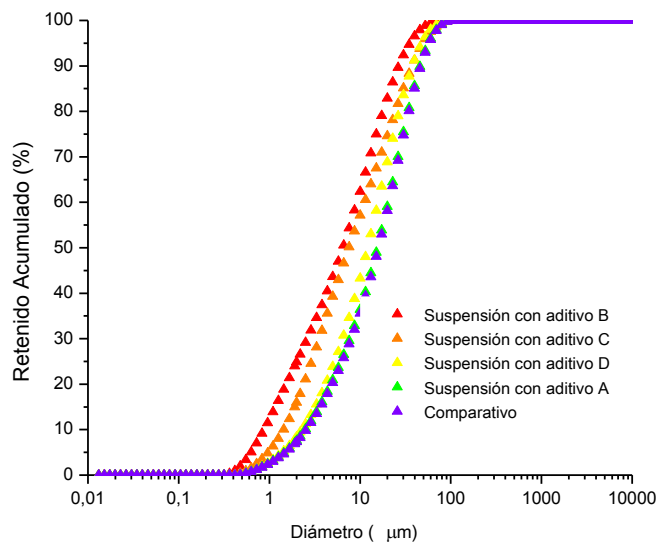


Figura 16. Distribución de tamaño de partícula de las muestras totales.

Dado que cada partícula de caolinita consiste en una pila “stack” de aproximadamente 50 capas dobles, unidas por enlaces de hidrógeno. Cuando se adiciona el agente químico, éste rompe dichos enlaces, separando las capas, hecho deseable en el proceso y que puede apreciarse en la DTP de una suspensión. El aditivo que logre delaminar mejor las partículas de caolinita representa una Distribución de Tamaño de Partícula más fina.

La curva que representa la DTP más fina se consigue al adicionar B a la suspensión de caolín, seguida por la suspensión a cual se le agregó C –es importante resaltar que a pesar de que B realiza un mejor delaminado químico, no es posible alcanzar la sedimentación, lo cual representa un problema para el proceso de beneficio-. Al adicionar D y A no se obtiene un delaminado significativamente diferente al de la muestra comparativa –en la cual sólo se emplea agua-.

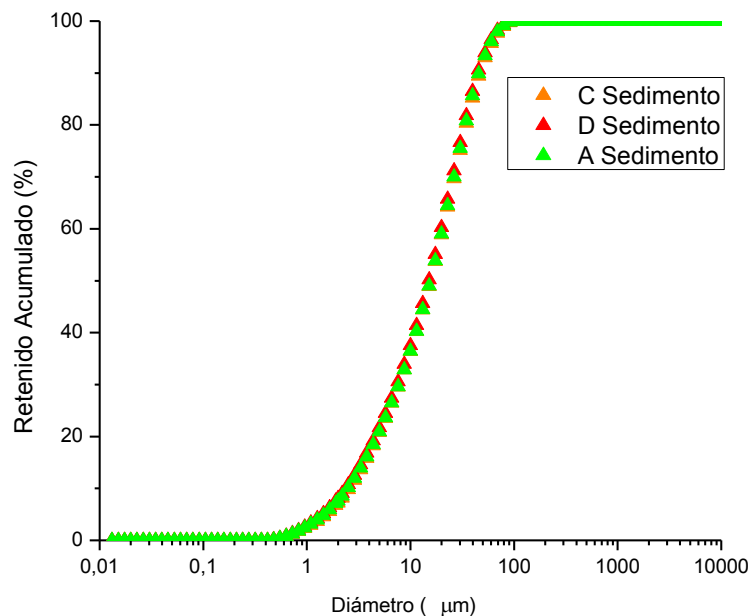


Figura 17. Distribución de tamaño de partícula de los sedimentos de las suspensiones de caolín, empleando los aditivos A, C y D.

Adicionalmente, la Distribución de Tamaño de Partícula que más fina en el sedimento también da cuenta de un mejor delaminado químico de las partículas de caolinita. Sin embargo, al analizar la DTP de los sedimentos obtenidos al realizar las pruebas de sedimentación no se encuentran diferencias apreciables.

3.2. Mejor grado de dispersión: Evaluación reológica en términos de viscosidad para cada suspensión de caolín para pinturas adicionando los diferentes agentes químicos.

Para esta evaluación, se prepararon las suspensiones de caolín con una fracción volumétrica igual a 0.12, agregando los aditivos evaluados. Las preparaciones se dispersaron por 15 minutos a 1800 rpm en un agitador tipo Lightning. Adicionalmente, se preparó una suspensión comparativa a la cual no se adicionó química. Se realizó una curva de flujo a cada muestra 24 horas después de su preparación (añejamiento).

El equipo utilizado para este procedimiento fue un reómetro TA Instruments Inc. CSL2-500, el cual realiza ensayos geométricos tanto a tasa controlada como a esfuerzo controlado, además de tener a disposición una gran variedad de geometrías; de las cuales se empleó la de Placas Paralelas para todas las suspensiones. La temperatura de ensayo se mantuvo constante a 25°C. Con el fin de cubrir diversos escenarios reológicos, las curvas de flujo se realizaron para tasas de cizalladura entre 0 y 1000 s⁻¹ [18].



Figura 18. Reómetro TA Instruments Inc., adaptado con la geometría de Placa Paralela.

3.2.1. Curvas de flujo

A continuación se presentan las curvas de flujo a velocidad controlada realizadas con el reómetro, donde las suspensiones fueron ensayadas siguiendo el protocolo de suspensiones sin añejamiento, para establecer el punto de comparación del efecto de los diferentes aditivos químicos usados. La dosificación de aditivos se realizó igual que sobre la materia prima, pero esta vez sobre el caolín beneficiado a mayor concentración de sólidos, para observar de mejor manera el efecto de los aditivos.

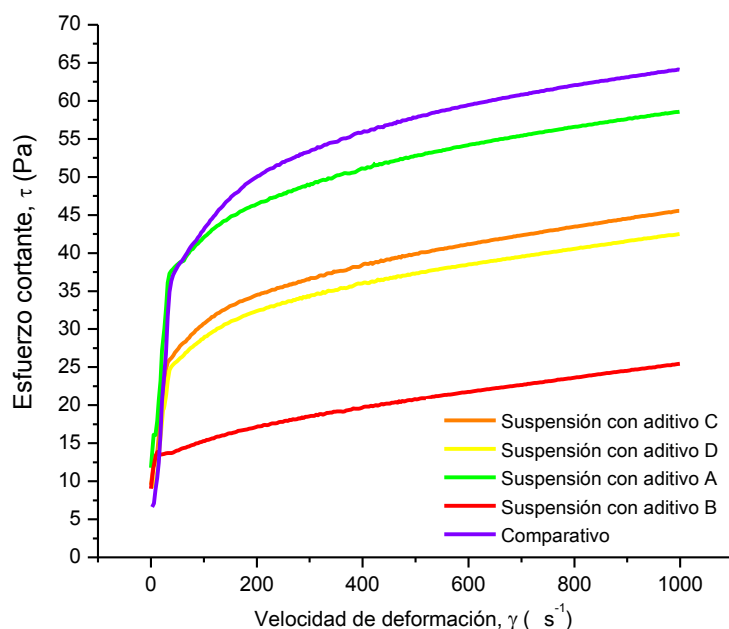


Figura 19. Curvas de flujo de las suspensiones de caolín evaluadas.

La viscosidad es un parámetro reológico importante dentro del proceso de beneficio de caolín, debido a que valores bajos de viscosidad permiten aumentar el porcentaje de sólidos de la suspensión en el proceso. Al observar la figura anterior, se aprecia que el aditivo B disminuye significativamente la viscosidad de la suspensión, seguido de los aditivos C y D, los cuales presentan comportamiento similar entre ellos. El aditivo A presenta los valores de viscosidad más altos al compararse con los demás aditivos.

3.3. Evaluación reológica en términos de pseudoplasticidad, tixotropía, velocidad de sedimentación y esfuerzo de cedencia para cada suspensión de caolín para pinturas adicionando los diferentes agentes químicos.

Para esta evaluación, se prepararon las suspensiones de caolín a una fracción volumétrica de 0.12 y se realizó el mismo procedimiento de curva de flujo del análisis anterior.

3.3.1. Estudio reológico de pseudoplasticidad: Análisis del índice de flujo.

El índice de flujo (n) se determinó ajustando al modelo de Herschel-Bulckley la curva de ascenso obtenida del reograma de cada suspensión evaluada. A continuación se muestran los resultados:

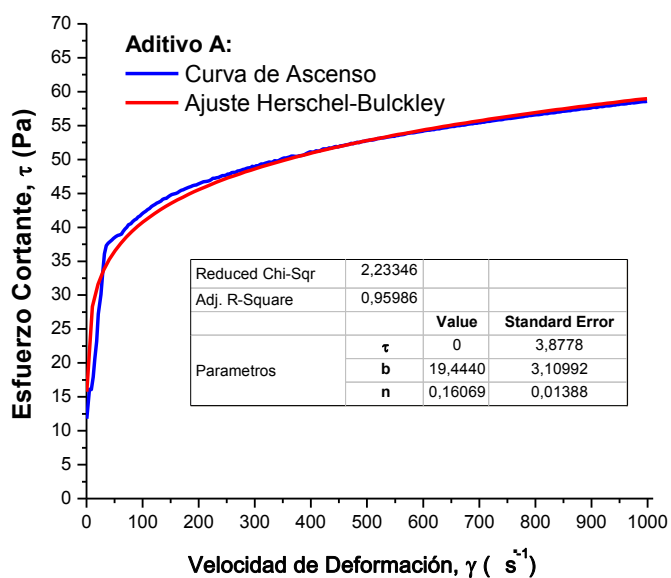


Figura 20. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo A al modelo de Herschel-Bulckley.

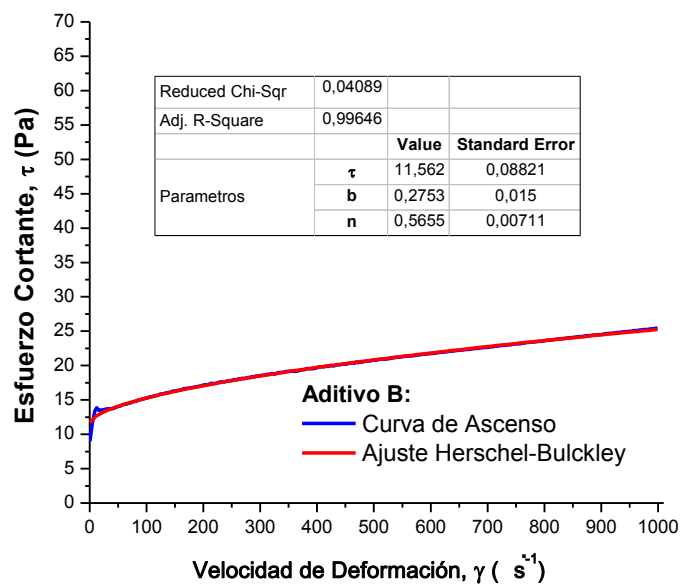


Figura 21. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo B al modelo de Herschel-Bulckley.

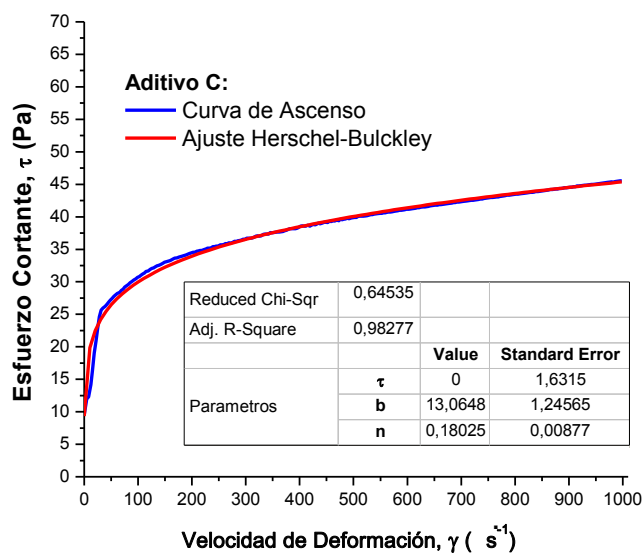


Figura 22. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo C al modelo de Herschel-Bulckley.

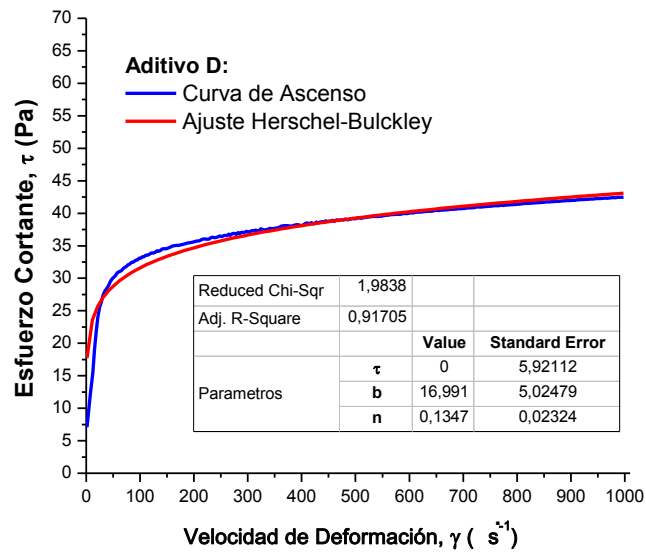


Figura 23. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión con aditivo D al modelo de Herschel-Bulckley.

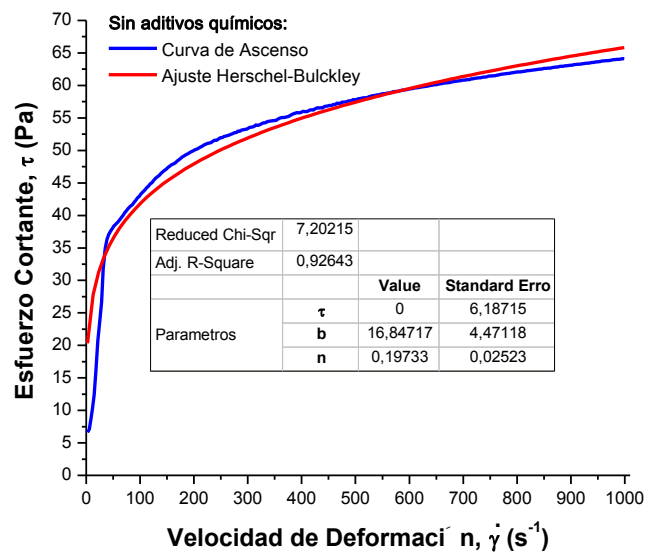


Figura 24. Ajuste de la curva de ascenso de la suspensión sin química al modelo de Herschel-Bulckley.

En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos al ajustar las curvas de ascenso de las diferentes suspensiones al modelo de Herschel-Bulckley.

Tabla 5. Índice de flujo obtenido al ajustar las curvas de ascenso de los reogramas al modelo de Herschel-Bulckley.

Muestra	Índice de flujo (n)	Chi ²
Suspensión de caolín + Aditivo A	0.161	2.233
Suspensión de caolín + Aditivo B	0.566	0.041
Suspensión de caolín + Aditivo C	0.180	0.645
Suspensión de caolín + Aditivo D	0.135	1.984
Comparativo	0.198	7.202

Como se mencionó anteriormente, valores del índice de flujo (n) menores a 1 describen al material como seudoplástico. El menor índice de flujo corresponde a la suspensión que tiene mayor comportamiento seudoplástico, lo cual es deseable en el proceso de beneficio. El menor valor del índice de flujo (n) con el mejor ajuste, evaluado mediante el parámetro estadístico Chi², se obtuvo en la suspensión que contenía el aditivo C (n=0.180, Chi²=0.645). El valor de Chi² obtenido al ajustar C evidencia un adecuado ajuste de la curva al modelo estudiado.

3.3.2. Análisis de la tixotropía de las suspensiones.

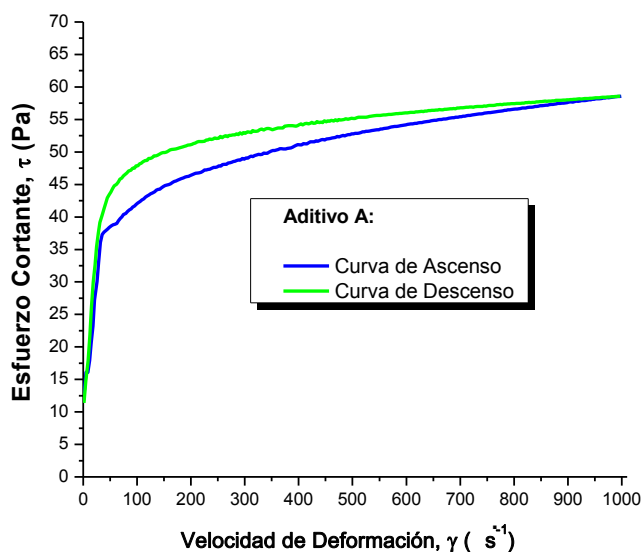


Figura 25. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo A.

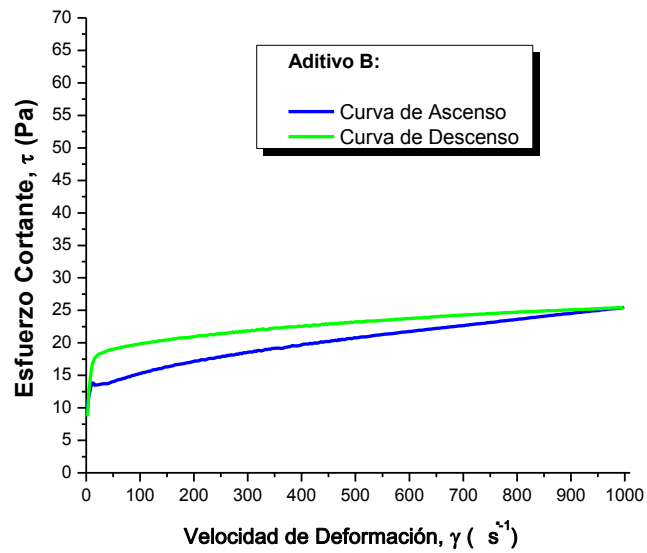


Figura 26. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo B.

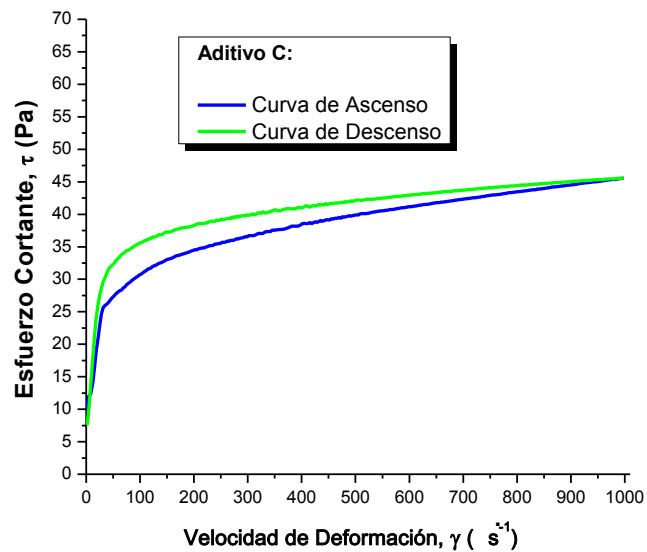


Figura 27. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo C.

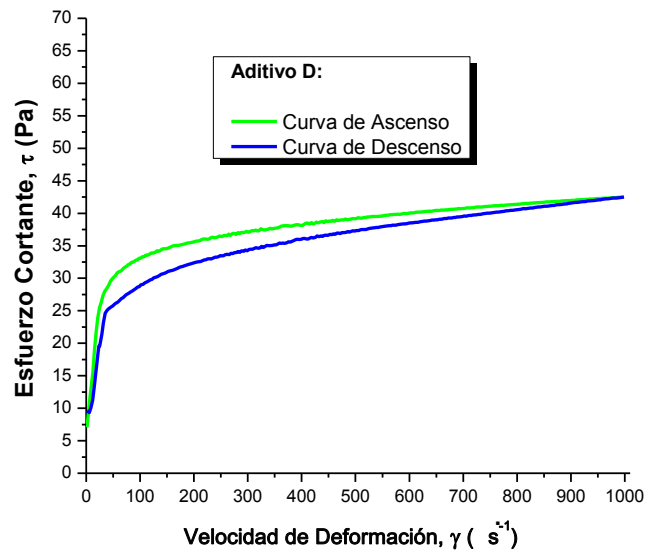


Figura 28. Curva de flujo para la suspensión de caolín que contiene el aditivo D.

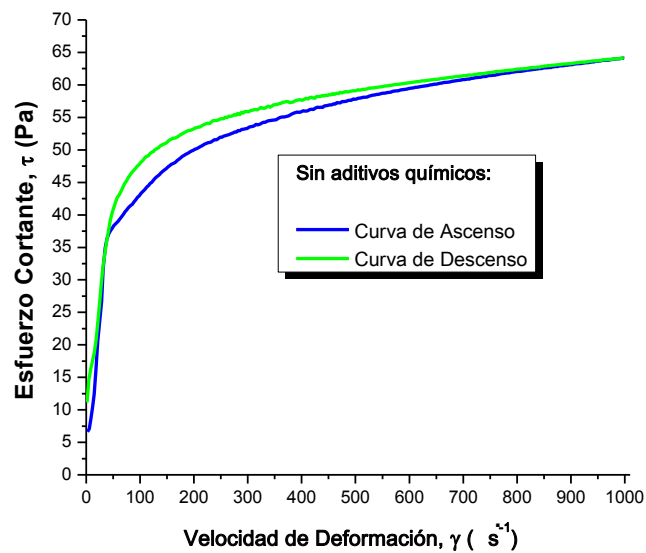


Figura 29. Curva de flujo para la suspensión de caolín sin adicionar ningún agente químico.

En la Tabla 6 se muestran los valores de Tixotropía para cada suspensión de caolín evaluada:

Tabla 6. Tixotropía de las suspensiones de caolín con añejamiento.

Muestra	Tixotropía (Pa/s)
Suspensión de caolín + Aditivo A	-2520.18
Suspensión de caolín + Aditivo B	-2387.01
Suspensión de caolín + Aditivo C	-2321.22
Suspensión de caolín + Aditivo D	-1991.67
Comparativo	-1685.05

Todas las suspensiones presentan valores de tixotropía negativos, es decir, todas las muestras tienen comportamiento reopéxico. Los valores no son significativamente diferentes, por lo tanto, este criterio no es diciente a la hora de elegir el aditivo adecuado.

3.3.3. Velocidad de sedimentación.

En este caso el estudio debe hacerse sobre la materia prima en las probetas de 1.50 m, para evaluar las suspensiones a las mismas condiciones de proceso a las que estas llegarían al tanque sedimentador: La Tabla 7 contiene los resultados de la prueba.

Tabla 7. Desplazamiento de la interfase en las pruebas de sedimentación.

tiempo (min)	Caolín + Aditivo A	Caolín + Aditivo B	Caolín + Aditivo C	Caolín + Aditivo D	Comparativo
0	0	0	0	0	0
5	13	0.5	8.4	5.7	10.1
10	23	0.7	20.5	13.5	20
15	31.9	0.7	28.5	21.5	29.4
20	41.7	0.7	41	29.8	37.7
25	50.8	0.7	49.8	37.5	47.9
30	60	0.7	59.5	44.7	53.6
40	69.8	0.7	69.8	53.3	67.8
50	81	0.7	76	62	83
60	88.5	0.7	81.9	67.8	97.5

En la Figura 30 se representan gráficamente los perfiles de sedimentación de cada prueba.

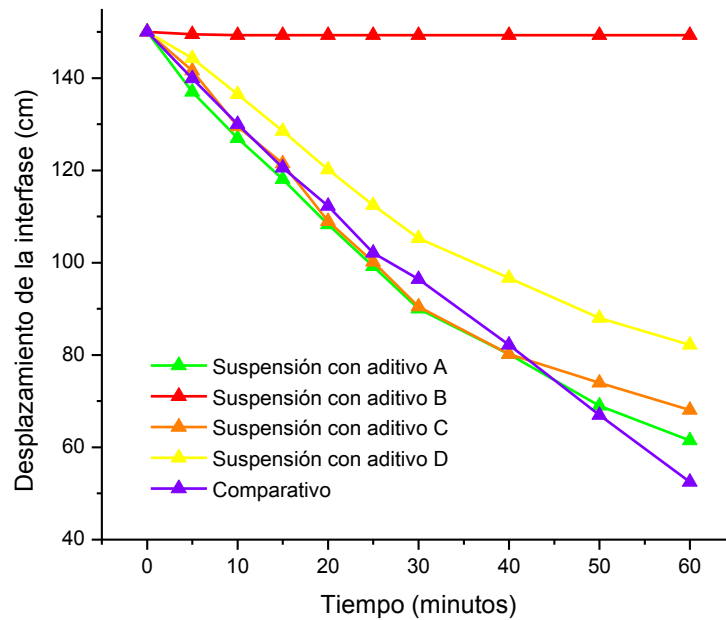


Figura 30. Perfiles de sedimentación al emplear los diferentes aditivos.

En la siguiente tabla se muestran las velocidades de sedimentación obtenidas para cada prueba:

Tabla 8. Velocidad de sedimentación de cada suspensión evaluada.

Muestra	Velocidad de sedimentación (cm/min)
Suspensión de caolín + Aditivo A	1.959
Suspensión de caolín + Aditivo B	0.000
Suspensión de caolín + Aditivo C	2.013
Suspensión de caolín + Aditivo D	1.410
Comparativo	1.602

La mejor velocidad de sedimentación se da para la suspensión que contiene al aditivo C. Actualmente, el sedimentador del Centro Industrial La Unión trabaja a 8 ton/h. Si se empleara el aditivo C se obtendría un aumento de la eficiencia en el equipo del 20%, lo cual representarían 2ton/h de caolín adicionales.

Al emplear el aditivo A se obtiene la mayor velocidad de sedimentación, seguido por el aditivo C, luego el D y por último, el aditivo B. Si se observan las densidades de

los sobrenadantes es posible concluir que al adicionar A, se obtiene agua clara; con C y D, se tiene una densidad similar (prácticamente agua). Al adicionar B a la suspensión, el desplazamiento se mantiene en 0.7 cm durante todo el tiempo de evaluación -no es posible alcanzar la sedimentación-.

3.3.4. Esfuerzo de cedencia.

A partir de las curvas de sedimentación puede determinarse el esfuerzo de cedencia para cada suspensión:

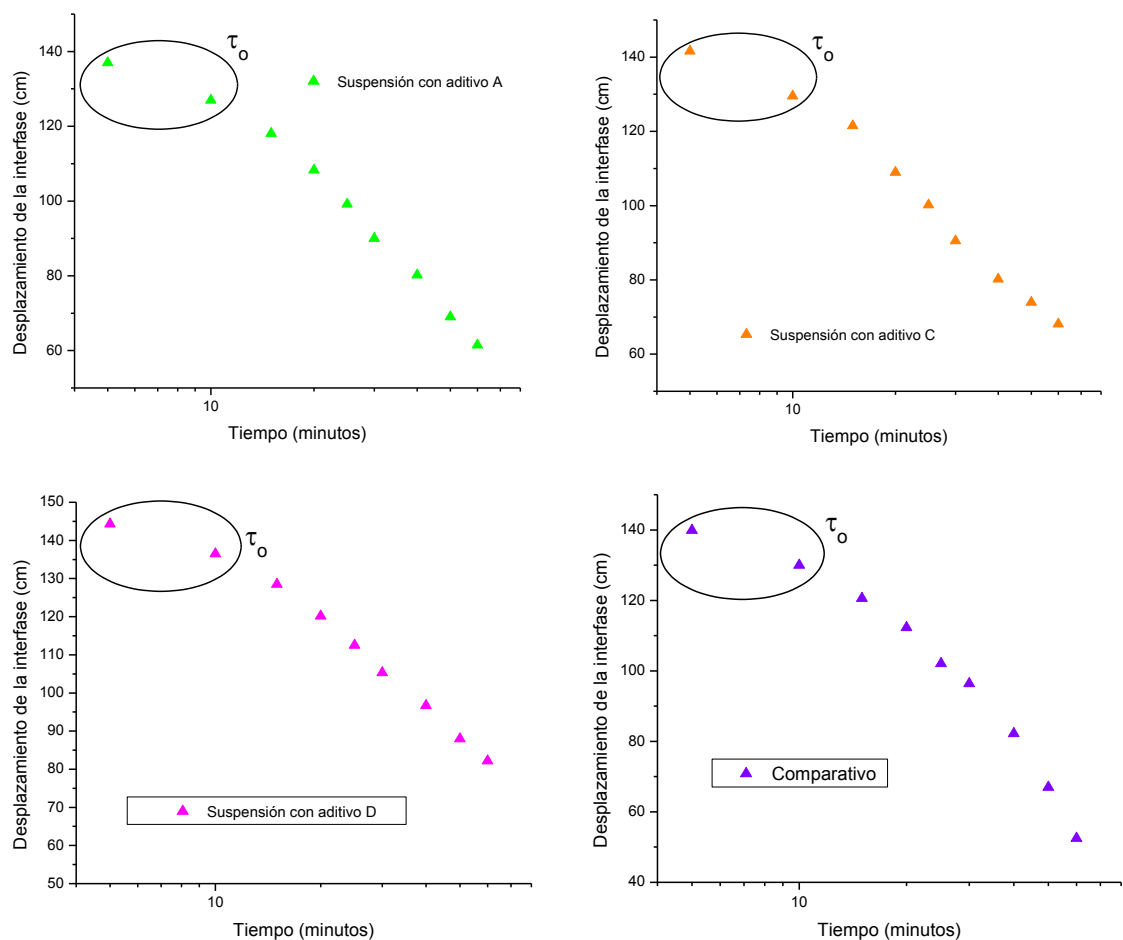


Figura 31. Evidencia del esfuerzo de cedencia (τ_0) en las suspensiones de caolín estudiadas.

En la siguiente tabla se registran los valores del esfuerzo de cedencia (τ_0) para cada una de las suspensiones evaluadas. Un valor de (τ_0) bajo indica que la suspensión debe vencer un esfuerzo menor para alcanzar la sedimentación de las partículas. La suspensión a la cual se adicionó C presentó el valor de (τ_0) más bajo.

Tabla 9. Esfuerzo de cedencia para cada una de las suspensiones evaluadas.

Muestra	τ_0 (Pa)
Suspensión de caolín + Aditivo A	0.542
Suspensión de caolín + Aditivo C	0.448
Suspensión de caolín + Aditivo D	0.457
Comparativo	0.561

3.4. Evaluación de la estabilidad de las suspensiones de caolín para pinturas.

Con el fin de verificar la estabilidad de las suspensiones de caolín para pinturas al adicionar los diferentes aditivos, se realizó un seguimiento en el tiempo de pH, conductividad y viscosidad.

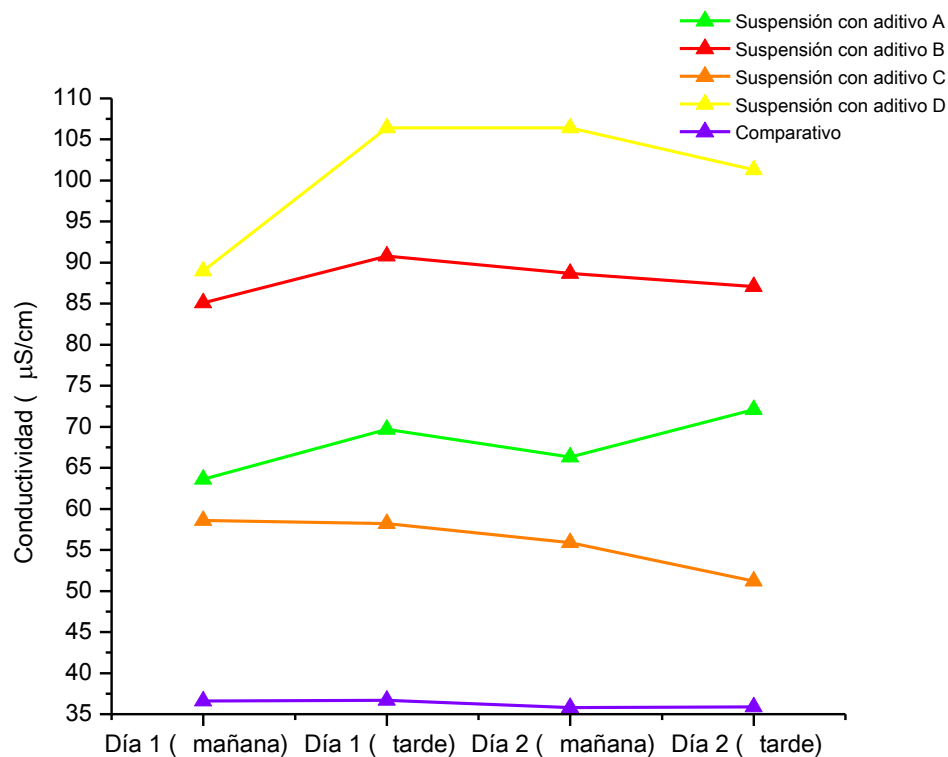


Figura 32. Seguimiento de la conductividad en el tiempo de las suspensiones de caolín.

La conductividad eléctrica es una medida de la resistencia que opone el agua (u otro cuerpo) al paso de la corriente eléctrica a su través. La conductividad del agua está relacionada con la concentración de los sales en disolución, cuya disociación genera iones capaces de transportar la energía eléctrica [33]. En todos los casos estudiados, la adición de agentes químicos aumenta significativamente la conductividad de las suspensiones de caolín, esto ocurre debido a la presencia (en mayor o menor proporción) de iones solubles en la suspensión. Al emplear el aditivo D, la conductividad crece alrededor de 3 veces más que en la muestra comparativa y tiende a incrementar en el tiempo. De manera similar ocurre al adicionar B, resaltando que en este caso, la conductividad es más estable en el tiempo que al emplear cualquiera de los otros aditivos.

Al adicionar A y C, se obtienen valores de conductividad similares y más bajos que al emplear B y D, lo cual es deseable en el proceso de beneficio de caolín, ya que bajos valores de conductividad representan una menor cantidad de iones solubles en la suspensión.

El aditivo C proporciona estabilidad a la suspensión y tiene los valores de conductividad más bajos si se compara con los demás aditivos.

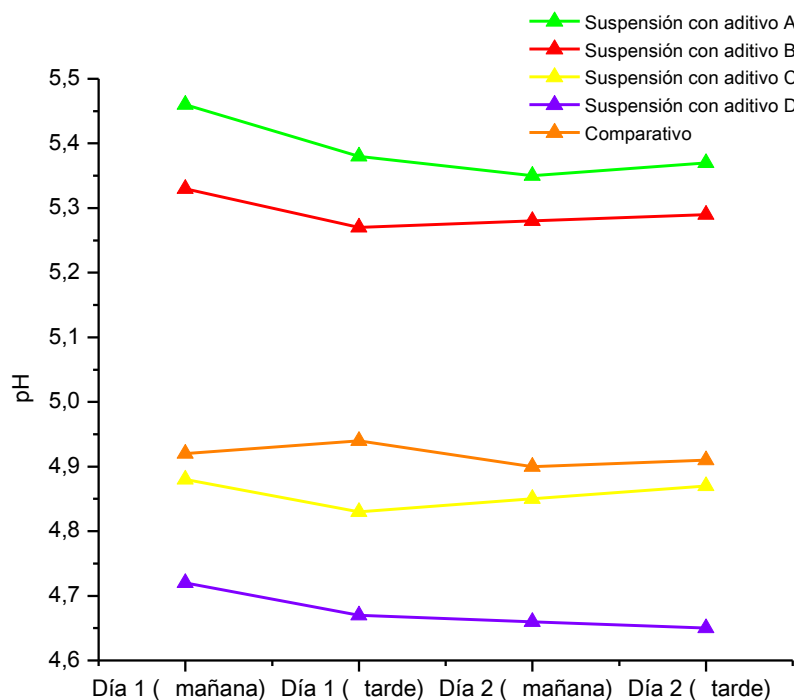


Figura 33. Seguimiento del pH en el tiempo de las suspensiones de caolín.

El seguimiento de pH en el tiempo muestra resultados similares a los de la conductividad para el aditivo B en cuanto estabilidad, pues al emplear este aditivo los cambios en el pH son menores que en los demás casos.

Teniendo en cuenta la muestra comparativa, si se utiliza el aditivo C o D, el pH se encuentra siempre por debajo –deseable-. Caso contrario ocurre con el aditivo A y B, donde el pH aumenta alrededor de 0.5 puntos.

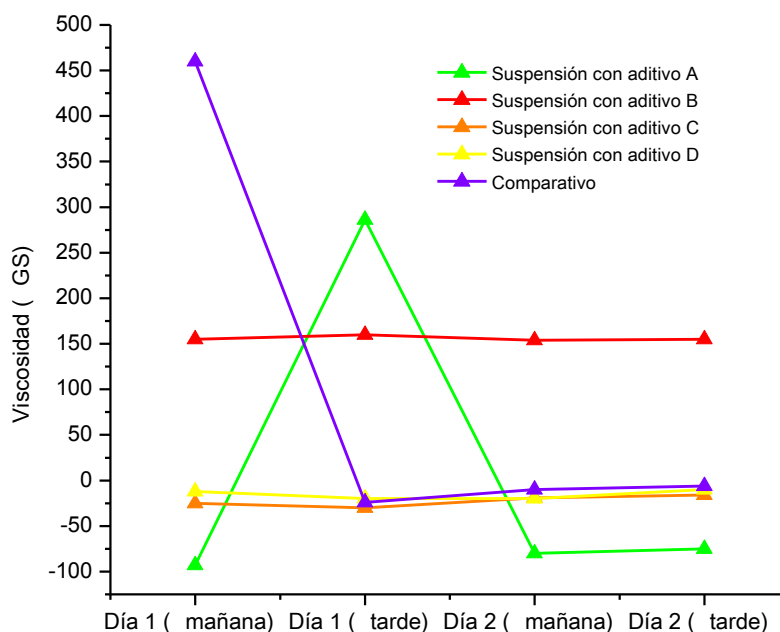


Figura 34. Seguimiento de la viscosidad en el tiempo de las suspensiones de caolín.

El aditivo A aumenta significativamente la viscosidad de la suspensión al compararlo con los demás aditivos y con la muestra sin química, este hecho es indeseable en el proceso de beneficio de caolín ya que un valor alto de viscosidad no permite un porcentaje de sólidos alto. Adicionalmente, en la Figura 34, es posible apreciar que el aditivo A provoca mayores cambios de la viscosidad en el tiempo proporcionando menor estabilidad a la suspensión que los demás aditivos.

Al adicionar B, C y D, la viscosidad se mantiene constante en el tiempo, lo que representa mayor estabilidad para la suspensión. La viscosidad de la suspensión fue aproximadamente igual al emplear el aditivo C y D, alcanzando valores más altos que al emplear el aditivo B (con el cual se obtuvo la menor viscosidad).

3.5. Propuesta de optimización del proceso de beneficio de caolín para pinturas seleccionando el agente químico más eficiente teniendo en cuenta el costo y porcentaje de recuperación del producto principal.

Con la información proporcionada por los perfiles de sedimentación es posible descartar el aditivo B debido a que no cumple con uno de los requisitos más importantes en el proceso de beneficio de caolín: la sedimentación. Si se adiciona B, se obtiene una excelente dispersión y delaminado químico, lo que puede observarse tanto en la función de viscosidad como en la Distribución de Tamaño de Partículas de las muestras totales (Figura 16), así como una gran estabilidad que se evidencia en el seguimiento de conductividad, pH y viscosidad (Figuras 32, 33 y 34 respectivamente) pero no hay sedimentación. Este aditivo podría utilizarse en el proceso como dispersante. Sin embargo, sería necesario agregar un floculante/coagulante fuerte que permitiera la sedimentación del caolín una vez la suspensión estuviera bien dispersa.

El aditivo A proporciona la menor estabilidad a la suspensión si se le compara con los demás aditivos y presenta los valores de pH y conductividad más altos. Por lo tanto, tampoco es un aditivo adecuado para el proceso de beneficio de caolín.

El agente químico más eficiente en términos de dispersión y sedimentación es el aditivo C. Al evaluar las pruebas de sedimentación, se encontró que este aditivo permite una mejor sedimentación, lo cual se evidencia en la mínima cantidad de sólidos en el sobrenadante ($\rho=1001.20$ g/L) y una densidad del sedimento mayor ($\rho=1044.40$ g/L). La Distribución de Tamaño de Partículas de la muestra total es más fina que en los demás casos, hecho que indica que el aditivo realiza un buen delaminado de las partículas de caolinita favoreciendo la dispersión. Adicionalmente, proporciona los valores de conductividad, pH y viscosidad más bajos y menos variantes en el tiempo, dando cuenta de la estabilidad de la suspensión.

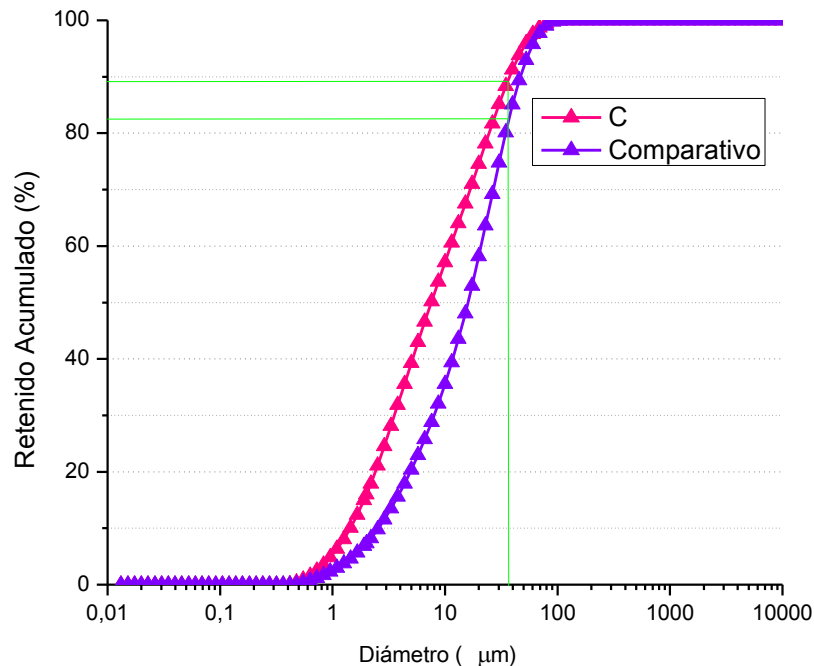


Figura 35. Distribución de tamaño de partículas de la suspensión con el aditivo C y la muestra comparativa.

Al emplear el aditivo C el porcentaje de producto final (caolín) con tamaño de partículas igual a $38\ \mu\text{m}$ (pasante de la malla 325 U.S. Standard) es un 7% más respecto al porcentaje obtenido al preparar la suspensión sin ningún aditivo químico (muestra comparativa). Sin embargo, a nivel industrial se presentan pérdidas en el procesamiento. Considerando lo anterior, con una eficiencia del 80% en el proceso, el porcentaje de caolín adicional que se obtiene al emplear el aditivo C ya no representaría un 7% sino un 5.6%.

Si se tiene en cuenta que actualmente, se producen 1500 toneladas por mes de caolín para pinturas en el proceso de beneficio realizado en El Centro Industrial La Unión (empleando únicamente agua como dispersante), se puede especular que si se incluyera el aditivo C en el proceso de beneficio, esta cifra aumentaría a 1836 toneladas por mes, equivalente a 336 toneladas mensuales más. Con la adición de este agente químico se evitaría el desperdicio de material útil.

Adicionalmente, es necesario analizar el costo que representa adicionar el agente químico C a la planta de beneficio de caolín. El aditivo tiene un precio de \$5000 por kilogramo. Para producir 1500 toneladas mensuales de caolín para pinturas se necesitarían 12 toneladas del aditivo C, lo cual equivale a \$60.000.000 mensuales. Este costo se vería compensado con el aumento en el porcentaje de recuperación

del producto final, que a su vez implicaría utilizar una menor cantidad de materia prima, disminuyendo los costos de explotación, homogenización en la mina, transporte a la mina, procesamiento, disposición del material que se pierde y almacenamiento. Sin contar que no se requiere de modificaciones de infraestructura de la planta significativas.

4. CONCLUSIONES

Se encontró al aditivo C como el óptimo para dispersar y sedimentar el caolín para pinturas en el proceso de beneficio, ya que cumple de la mejor manera la combinación de los parámetros evaluados: 1) grado de desagregación de partículas a través del delaminado químico según análisis de Distribución de Tamaño de Partícula; 2); grado de dispersión de las suspensiones según el análisis de la curva de flujo; 3) parámetros reológicos de Seudoplasticidad, Tixotropía, Velocidad de Sedimentación y esfuerzo de cedencia; y 4) estabilidad según el seguimiento del pH, conductividad y viscosidad de las suspensiones.

Mediante el análisis de Distribución de Tamaño de Partícula es posible evaluar el grado de desagregación de las partículas. Se encontró al aditivo B como el agente químico más eficiente para delaminar. Sin embargo, al adicionarlo, no es posible alcanzar la sedimentación (etapa de gran importancia en el proceso de beneficio), por lo tanto, este aditivo no es adecuado para el propósito estudiado. Al excluir B, el aditivo C es el mejor dispersante y permite la sedimentación, dejando agua clara y un sedimento con mayor cantidad de sólidos.

Los criterios reológicos para seleccionar el aditivo óptimo fueron: menor índice de flujo (n), menor tixotropía, menor τ_0 y menor viscosidad. El aditivo que presenta la mejor combinación de los parámetros es el aditivo C.

La estabilidad que proporciona los aditivos a la suspensión de caolín se evaluó mediante el seguimiento dos veces al día (por dos días) de conductividad, pH y viscosidad. Con el aditivo C se alcanza mayor estabilidad que con los demás aditivos, debido a que no se presentan cambios significativos de estas variables en el tiempo.

Al adicionar el agente químico C a la suspensión, el porcentaje de recuperación del producto final aumenta en un 7% comparado con el porcentaje obtenido al preparar la suspensión sin ningún aditivo. Si se considera una eficiencia del proceso igual a 80%, el porcentaje disminuye a 5.6, siendo todavía una excelente recuperación adicional. Adicionalmente, los costos que implicarían la utilización de C en el proceso son compensados por el aumento en el porcentaje de recuperación del producto final, que a su vez disminuye la cantidad de materia prima requerida para el proceso, reduciendo, en su orden, los costos de explotación, homogenización en la mina, transporte a la mina, procesamiento, disposición del material que se pierde y almacenamiento. Sin contar que no se requiere de grandes modificaciones de infraestructura de la planta. Por lo anterior, se propone el aditivo C como el más adecuado para optimizar la dispersión y sedimentación del caolín para pinturas en el proceso de beneficio.

5. RECOMENDACIONES

Al emplear el aditivo químico C se disminuye la viscosidad de trabajo de la suspensión. Lo anterior permite que el porcentaje de sólidos aumente, lo cual sería de gran utilidad para disminuir el consumo de agua en el proceso de beneficio de caolín.

En la realización de éste trabajo se encontró al aditivo B como un excelente dispersante. Se recomienda evaluar la posibilidad de agregar un floculante adecuado a la suspensión que permita la sedimentación del caolín y así pueda aprovecharse la capacidad de B para delaminar químicamente.

REFERENCIAS

- [1] [En línea]. Available: <http://www.corona.com.co/Sumicol/web/insumos/prod02b.html..>
- [2] E. C. González, «Panorama Actual de la Producción de Caolines en España,» *BOL. SOC. ESP. CERÁM.*, vol. 10, nº 4, 1971.
- [3] F. Mc. Mahon y A. Melhem, «The Fraser Institute (2006/2007),» de *The Fraser Institute Annual Survey of Mining Companies 2006/2007*, Canadá, 2006.
- [4] A. Tobón, «Grupo de Macroeconomía Aplicada,» Universidad de Antioquia.
- [5] J. T. y. e. al., «Análisis Comparativo de Caolines de Diferentes Fuentes para la Producción de Metacaolín,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 31, nº 1, pp. 35-43, 2011.
- [6] E. K. Cundy, «Processing of clay,» *US Pat 3*, p. 257, 1969.
- [7] J. Duke, «Clay Brightness by flotation,» *US Pat. 2*, 1959.
- [8] [En línea]. Available: <http://www.corona.com.co/Sumicol/web/insumos/comp01.html>.
- [9] E. Greene, J. Duke y J. Hunter, «Froth flotation method,» *US Pat. 2*, 1965.
- [10] P. Raghavan, S. Chandrasekhar, V. Vogt y E. Gock, «Separation of titaniferous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation,» *Applied Clay Science* 25, pp. 111-120, 2004.
- [11] J. Flores, V. Reyes, F. Legorreta y L. Hernández, «Tercer Encuentro de Investigación,» de *Purificación de caolín por electrólisis*, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [12] P. Raghavan, S. Chandrasekha y A. Demodaran, «Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine colouring impurities,» *Int. J. Min. Pro.*, vol. 50, pp. 307-316, 1997.
- [13] P. Raghavan, S. Chandrasekhar, V. Vogt, E. Gock y N. Suresh, «Additional investigations on the separation of titaniferous impurities from kaolin by high

shear pretreatment and froth flotation — Part II,» *App. Clay Sc.*, vol. 42, pp. 50-56, 2008.

- [14] A. J. L., V. Beltrán, V. Sanz y J. C. Jarque, «Electrokinetic and Rheological Properties of Highly Concentrated Kaolin Dispersions: Influence of Particle Volume Fraction and Dispersant Concentration,» *App. Clay Sc.*, vol. 49, pp. 33-43, 2010.
- [15] A.-P. P., C.-C. A. Y., M.-C. J. F. y J. E. Pedraza-Rosas, «Preparación de suspensiones acuosas coloidales dispersas de arcillas montmorilloníticas,» *Lat. Met. Mat.*, pp. 859-868, 2009.
- [16] V. Mikhalev y A. S. Vlasov, «Kaolins for Production of Sanitary Ceramics,» *Coll. Surf. A. Phy. Eng. Asp.*, vol. 63, pp. 293-297, 2006.
- [17] O. Bustamante, G. Aguilera y H. Gómez, «VII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales,» de *Sedimentación de Suspensiones Coloidales Controlando la Reología de las Suspensiones*, 2004.
- [18] G. F. Aguilera, «Simulación de la viscosidad de suspensiones minerales mediante el uso de redes neuronales,» Medellín, 2005.
- [19] S. Alves, C. Napoli, J. Pinto y M. Nele, «IX Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales,» de *Studies of kaolin rheology*, San Juan, 2008.
- [20] P. Mpofu, J. Addai-Mensah y J. Ralston, «Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation, rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 71, pp. 247-268, 2003.
- [21] J. Guillen, S. Bribiesca y R. Escudero, «X Congreso Nacional de Microscopía,» de *Estudio por MEB de la agregación y dispersión de la caolinita en medios acuosos*, Morelia, 2010.
- [22] S. E. Manahan, *Introducción a la química ambiental*, México: Reverté, 2007.
- [23] P. Raghavan, S. Chandrasekhar, V. Vogt, E. Gock y N. Suresh, «Additional investigations on the separation of titaniferous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation - Part I,» *Applied Clay Science*, vol. 38, pp. 33-42, 2007.
- [24] C. Basilio, R. Lowe, A. Gorke, L. Magliocco y R. Hagy, «Proc. XXI Int. Mineral Processing Congress, IMPC,» de *Modified hydroxamate collectors for kaolin*

flotation, Roma, 2000.

- [25] C. Parra, «Refinación de la fracción menor que la malla U.S. Standard 325 de la arcilla 28 (Arcilla 28 -M325) por medio de floculación selectiva,» Medellín, 2004.
- [26] C. Flanzky, *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*, Mundi-Prensa, 2003.
- [27] [En línea]. Available: <http://www.inpralatina.com/2007080232/articulos/pinturas-y-recubrimientos/aditivos-dispersantes-y-humectantes-ii.html>.
- [28] C. Orozco, «Estudio de sedimentación de suspensiones y su efecto en la reducción de humedad en la pasta en proceso de la industria del cemento,» Medellín, 2009.
- [29] M. S. Nasser y A. E. James, «The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of a kaolinite suspension,» 2006.
- [30] F. Concha, «Manual de Filtración y Separación,» Universidad de Concepción.
- [31] F. Legorreta, L. Hernández y P. Mata, «Estudio de la remoción de impurezas de arcillas caoliníticas del Estado de Hidalgo (MÉXICO),» *LatinAm. Metal. Mat*, vol. 33, nº 2, pp. 308-315, 2012.
- [32] A. López, *Manual de Industrias Lácteas*, Mundi-Prensa Libros, 2003.
- [33] [En línea]. Available: http://www.navarra.es/home_es/Temas/Medio+Ambiente/Agua/Documentacion/Parametros/ConductividadDureza.htm.