

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de los caolines argentinos

Franconetti, Juan Manuel

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Franconetti, Juan Manuel. (1947). Contribución al estudio de los caolines argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0496_Franconetti.pdf

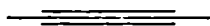
Cita tipo Chicago:

Franconetti, Juan Manuel. "Contribución al estudio de los caolines argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0496_Franconetti.pdf

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS
CAOLINES ARGENTINOS

POR

JUAN MANUEL FRANCONETTI



TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
D_{r.} EN QUIMICA



BUENOS AIRES

1947

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS
CAOLINES ARGENTINOS

Por
Juan Mamuel Franconetti

TESIS
Para optar al título
Dr. EN QUIMICA.

Tesis : 496

Debo dejar constancia de mi reconocimiento al Dr. ARNOLDO RUSPINI, como padrino de tesis, a los señores representantes de las firmas explotadoras de caolín en nuestro país, especialmente al Ing. VÍCTOR SETELAN por su colaboración sin la cual no hubiera sido posible la ejecución de este trabajo, como asimismo al Ing. JUAN CARLOS C. ZARATE, Secretario del Instituto Tecnológico, quién gentilmente puso a mi disposición los elementos del laboratorio a su cargo a los efectos de realizar las determinaciones analíticas.

A MIS PADRES

OBJETO DEL TRABAJO

Este modesto trabajo tiene por finalidad la de contribuir al mejor conocimiento de los caolines argentinos en lo que a su composición química, condiciones económicas de explotación y aplicación industrial se refiere.

Para poder cumplir este propósito, el trabajo ha sido desarrollado de acuerdo al plan consignado a continuación:

- I) Definición de caolín
- II) Génesis de los yacimientos de caolín
- III) Influencia de las impurezas sobre las propiedades físicas y químicas del caolín e importancia en la aplicación industrial.
- IV) Marchas sistemáticas de análisis químico y análisis racional.
- V) Estudio de las zonas caolínicas más importantes del país. Su génesis particular. Forma de explotación y beneficiamiento del mineral. Aspecto comercial de la explotación. Producción y usos y proporción de la producción para cada uso. Análisis químico.
- VI) Aspecto económico. Datos de importación y exportación. Producción nacional. Estado del mercado.
- VII) Usos generales.
- VIII) Conclusiones
- IX) Bibliografía.

FOFFA

I N T R O D U C I O N

I) Definición de caolín

Etimológicamente este nombre se deriva del chino KAO, que significa alto y LING, que significa colina, nombre de los lugares donde se toma esta arcilla.- En Inglés se llama "China Clay" o "Kaolín".

El caolín (1) conocido también con el nombre de tierra de porcelana es una variedad de la caolinita, que se presenta en masas compactas, muy coherente o costroso-pulverulentas, de aspecto mate, blancas, amarillo grisáceas, parduzcas o rojizas según sea el tipo y la cantidad de las impurezas.

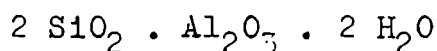
Se presenta quebradizo, seco al tacto, plástico al estado húmedo, y observado al microscopio presenta láminas pequeñas, finas, de forma hexagonal.

Se encuentra incrustado en rocas feldespáticas pseudo transformadas. Tiene fractura terrosa, brillo perlado (cuando predominan las hojuelas cristalinas) y de superficie mate (en las más terrosas). Su peso específico es 2,6 (algo menor si es terroso); dureza superior a 2 en los cristales, pero poco más de 1 en la masa terrosa; clivaje perfecto y fácil, semejante al de las micas.--

Las hojuelas microscópicas son flexibles inelásticas y contribuyen al tacto untuoso y a la plasticidad del material.

Es infusible, desprende agua en tubo cerrado calentado al rojo. Es inatacable por los ácidos.

Pertenece al grupo de las arcillas y la composición química está representada por un silicato de aluminio hidratado, de fórmula:



que corresponde a la composición centesimal siguiente:

SiO ₂	46,50 %
Al ₂ O ₃	39,49 "
Pérdida por cal- cinación.....	13,91 "

Hay otros alúmino-silicatos hidratados (2) tales como la Macrita y Dickita, solamente diferenciables del caolín por sus propiedades ópticas. Además se pueden citar otros, tales como:

Holloysitas.....(2 SiO₂ . Al₂O₃ . 2 H₂O + Aq)

Alófanos.....(SiO₂ . Al₂O₃ + Aq)

Pirofilitas.....(4 SiO₂ . Al₂O₃ . H₂O)

Montmorilonitas.....(4 SiO₂ . Al₂O₃ . H₂O + Aq)

Una variedad de caolín denominada Osmo Caolín preparado por un proceso de electrodeposición, que permite obtener un producto puro (3) del tamaño de una bacteria y que es usado en terapéutica, puede considerarse como caolinita pura...

II) Génesis de los yacimientos de caolín

El proceso de caolinización (4) que se produce en feldespatos ácidos (Ortosa, Microclino, Albita) se reduce a un desdoblamiento químico en un silicato alcalino libre, soluble en agua y un silicato de aluminio (Caolín).

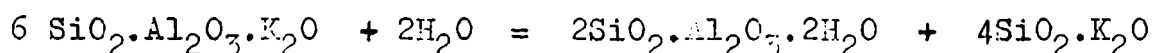
Precisamente ese desdoblamiento de la molécula compleja de los feldespatos ácidos es lo que ha dado margen a dos interpretaciones fundamentales en cuanto a las causas originarias de la caolinización.

Buch y Daubree atribuyen a la acción de agentes neumatolíticos y Feinschenk apoyando este parecer, sostiene que se debe a las emanaciones termales hidrofluorhídricas sobre los referidos feldespatos.

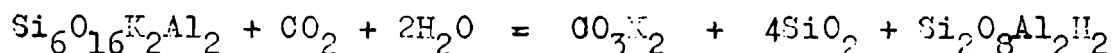
Se basa esta afirmación en la circunstancia de encontrarse masas caolínicas profundas cuya existencia se vería negada si se produjera solamente por causas de origen superficial.

La teoría de acción superficial debida a aguas meteóricas, vadosas o freáticas, se ve apoyada con la existencia de yacimientos superficiales en gran mayoría y rocas inalteradas en las profundidades.

La ecuación química que representa el fenómeno hidrotermal sería la siguiente:



Este fenómeno se ve favorecido por la acción de ácidos minerales (CO_2H_2) que completa su acción sobre el edificio feldespático en un ataque más profundo, resultando los siguientes compuestos:



que es arcilla caolínica.

El CO_3K_2 es soluble y por lo tanto en el yacimiento quedará caolín y sílice.

Esta reacción en la mayoría de los yacimientos no es completa, viéndose impurificado el caolín no sólo con sílice sino con restos feldespáticos no alterados que corresponden a Pegmatitas (caso de Buenos Aires y Catamarca) y Pórfidos (caso del Chubut).

III) Influencias de las impurezas sobre las propiedades físicas y químicas del caolín e importancia en la aplicación industrial.

El efecto de las impurezas sobre un caolín (5 - 6) depende de:

- a) Su naturaleza
- b) De la proporción en que se encuentre

- c) Del tamaño y forma del caolín y de las impurezas.
- d) De las condiciones bajo las cuales tiene lugar la interacción:
 - 1.- Temperatura
 - 2.- Duración del calentamiento
 - 3.- Naturaleza del horno de cochura
 - 4.- Efecto de alguna otra substancia presente

Las principales impurezas pueden clasificarse en:

- a) Sílice
- b) Alúmina
- c) Silicatos alcalinos y alúmino-silicatos
- d) Compuestos de hierro
- e) Compuestos de calcio
- f) Compuestos de bario
- g) Compuestos de magnesio
- h) Compuestos de titanio
- i) Compuestos de manganeso
- j) Compuestos de fósforo y vanadio
- k) Compuestos de azufre
- l) Pérdida por calcinación
- m) Materia carbonosa
- n) Humedad y agua libre
- o) Agua de constitución y de cristalización

a) Sílice.-

Puede encontrarse en estado libre, como cuarzo u otras formas de sílice cristalina o amorfa, hidratado o coloidal, y en combinación con el aluminio formando arcilla u otro ácido aluminosilícico; con fundentes y alúmina formando feldespatos, mica u otros aluminosilicatos o combinada a bases formando silicatos solubles tales como la wollastonita (SiO_2Ca), etc.

El efecto de la sílice libre en un caolín es de importancia, pues reduce la plasticidad, disminuye la contracción por secado y por calentamiento, reduce la resistencia a la tensión y a la rotura por tracción, incrementa la resistencia a los cambios repentinos de temperatura, reduce la refractoriedad en algunos casos aunque no en todos.

La sílice combinada ejerce efectos similares a la libre pero no hace bajar el punto de fusión de la misma forma. Seger opina que partiendo de sílice pura y de caolín puro, el punto de fusión baja hasta que la relación molecular de SiO_2 a Al_2O_3 es de 17:1, posteriores adiciones elevan el punto de fusión.

Sieurin y Carlsson opinan que la sílice reduce la refractoriedad en mezclas de 60-65% de SiO_2 . Bleininger y Brown dicen que los caolines podrán ser usados para propósitos refractarios cuando contengan 0,225 moléculas de fundente y 2 moléculas de SiO_2 para cada una de Al_2O_3 .

El efecto de la sílice en la refractoriedad del caolín se muestra en la Tabla 1.

La relación entre la composición química y la refractoriedad no es fácil establecer salvo en los productos puros como las arcillas refractarias o los caolines puros. La relación exacta no existe porque la refractoriedad no solo depende de ésta sino de la forma y tamaño de las partículas, además de la forma de contacto entre ellas.

T A B L A 1

Cono	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	I.R.	Temp. °C
14	0,3	0,7	1,8	18	17,5	1410
15	0,3	0,7	2,1	21	22,6	1435
16	0,3	0,7	2,4	24	28,0	1460
17	0,3	0,7	2,7	27	33,7	1420
18	0,3	0,7	3,1	31	39,2	1500
19	0,3	0,7	3,5	35	44,6	1520
20	0,3	0,7	3,9	39	50,0	1530
26	0,3	0,7	7,2	72	57,6	1580
27	0,3	0,7	2,0	20	65,0	1610
28	----	----	1,0	10	72,0	1630
29	----	----	1,0	8	80,0	1650
30	----	----	1,0	6	89,0	1670
31	----	----	1,0	5	102,0	1690
32	----	----	1,0	4	114,0	1710
33	----	----	1,0	3	127,0	1730
34	----	----	1,0	2,5	141,0	1750

El coeficiente refractario de Bishof está basado en el coeficiente del porcentaje de Al₂O₃ y SiO₂ dividido a su vez por el cociente entre el fundente y el promedio de alúmina. Siendo a la cantidad de equivalentes de Al₂O₃, b la cantidad de equivalentes de SiO₂ y c el triple de la cantidad de equivalentes de fundentes, el índice de refractoriedad quedaría expresado por:

$$R = \frac{a^2}{b \cdot c}$$

Este coeficiente no toma en cuenta los factores físicos, los cuales tienen importancia para decidir la refractoriedad de un material, por lo tanto, sólo es correcto en el caso de arcillas refractarias y caolines puros.

Segger ha sugerido una modificación de la fórmula anterior haciendo:

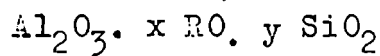
$$R = \frac{(a + b) a}{b}$$

donde a y b tienen igual significado que el anterior. Los fundentes no son considerados, y por ello es sólo aplicable esta fórmula a productos puros.

Ludwig ha preparado un gráfico que ofrece una sorprendente seguridad dentro de amplios límites de composición, cosa que carecen las fórmulas anteriores.

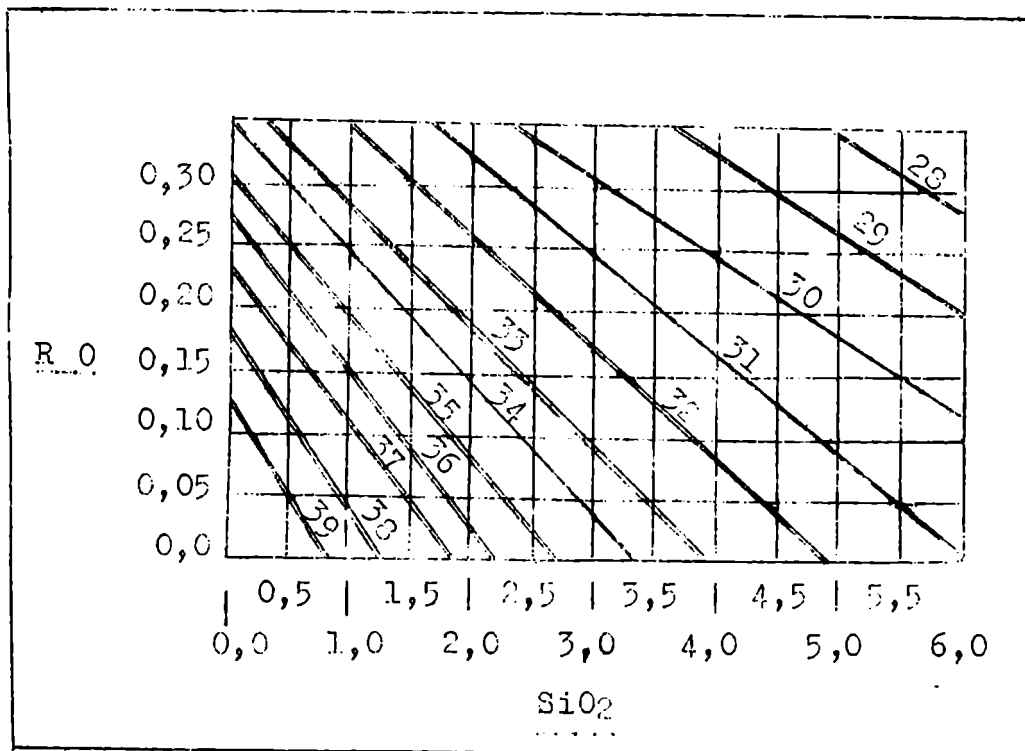
Para ello considera a las arcillas como soluciones sólidas, las cuales varían su punto de fusión de acuerdo a la concentración de impurezas.

Para la construcción de su gráfico Ludwig tomó la refractoriedad a muchas arcillas de diferente composición y calculó su fórmula tomando la alúmina como unidad, resultando fórmulas del tipo:



Llevó los valores de RO en ordenadas y SiO₂ en abscisas. Las tablas llegar hasta 6% de bases (RO) porque más impurezas presentan mayor heterogeneidad. El gráfico 1 representa el trabajo de Ludwig.

GRAFICO 1



b) Alúmina.-

Se encuentra en los caolines en forma de feldespato, mica, hornblenda, turmalina y otros aluminosilicatos, todos moderadamente fusibles.

La alúmina libre raramente se encuentra pero es abundante en bauxitas y lateritas y por ello se la halla en algunos caolines derivados de estos minerales.

Los compuestos de aluminio tienen acción sobre los caolines siempre que la temperatura sea lo suficientemente elevada. Los efectos producidos se pueden detallar de la manera siguiente:

- 1) Reduce la plasticidad
- 2) Incrementa la refractoriedad
- 3) Aumenta la densidad
- 4) Aumenta la impermeabilidad de los objetos cocidos

- 5) Reduce la refractoriedad si se encuentra en forma de aluminosilicato, pero la aumenta si está en forma de alúmina libre

Sieurin y Carlsson opinan que hasta un 70% la alúmina incrementa la refractoriedad. Con mayores porcentajes (70-80%) la refractoriedad baja repentinamente, volviendo a subir si el porcentaje supera al 80%.

Bertrand ensayó productos al estado bruto conteniendo más de 29% de Al_2O_3 y arcillas refractarias que contenían más del 32% y ablandaron a temperaturas superiores a 1650°C. Las que contenían 20-29% al estado bruto o sea 21-32% en el material cocido, tuvieron un punto de ablandamiento a temperaturas inferiores a 1650°C.

c) Silicatos alcalinos y alumino-silicatos.-

Los álcalis se presentan generalmente como silicatos o alumino-silicatos, tales como feldespato y mica, que son los únicos materiales insolubles aunque ocasionalmente puede haber otros.

El efecto principal del feldespato y la mica es el de reducir la refractoriedad. Una idea de esta acción se da en los gráficos 2 y 3 .

Como sales solubles tales como SO_4K_2 , SO_4Na_2 y $ClNa$ tienen efecto sobre los caolines, reduciendo la refractoriedad. Si se encuentran en proporción suficiente forman espumas blancas en la superficie de los objetos confeccionados, antes o después del cocido.

Tienen influencia sobre la plasticidad, a la cual tienden a incrementar en algunos casos.

Dorfner en objetos de barro, porcelanas u otros vitrificados, obtuvo para alta proporción molecular de potasio una masa fusible, que puede ser contrarrestada por una alta proporción de CaO .

d) Compuestos de hierro.-

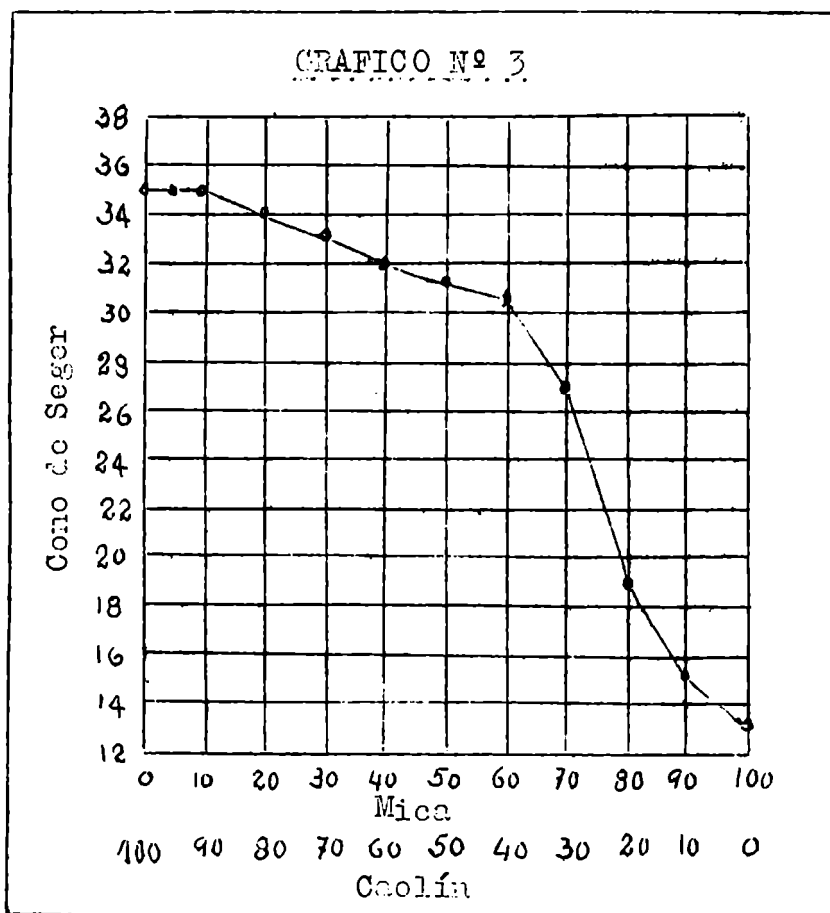
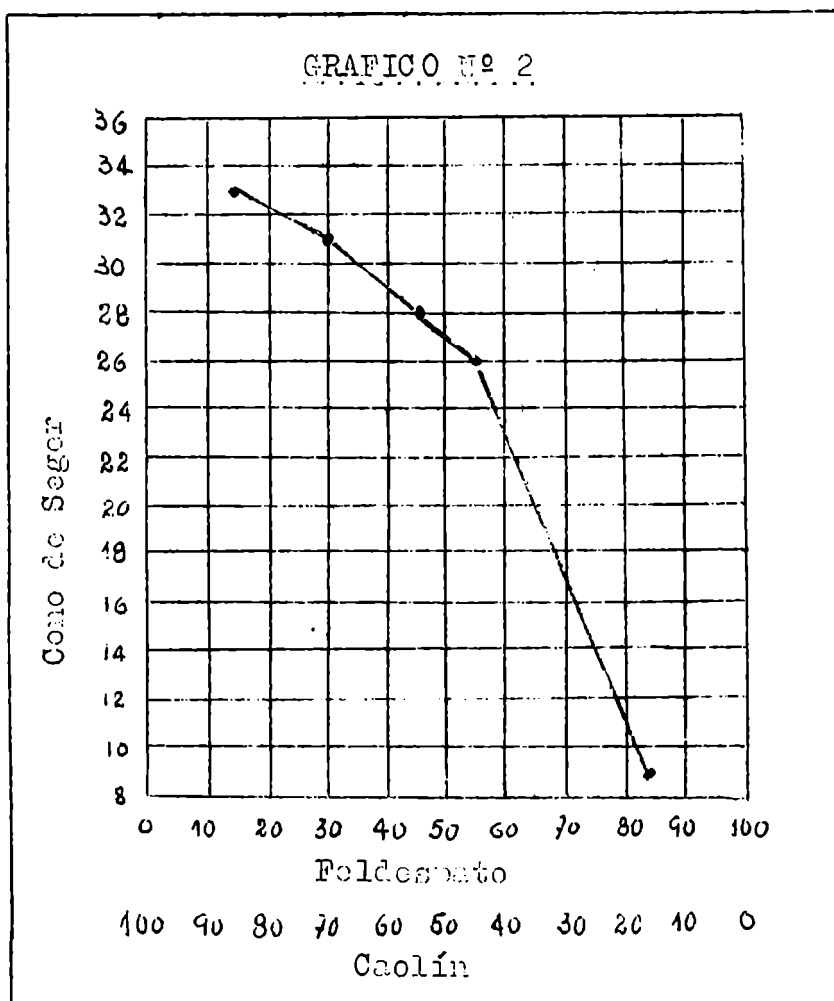
Se encuentra en distintas formas detalladas a continuación:

- 1) Oxido ferroso (FeO)
- 2) Oxido férrico (Fe_2O_3)
- 3) Oxido magnético (Fe_3O_4)
- 4) Sulfuro ferroso (SFe)
- 5) Sulfuro férrico (S_2Fe)
- 6) Carbonatos e hidróxidos
- 7) Ferrosilicatos y ferroaluminosilicatos
- 8) Sales solubles especialmente SO_4Fe

Los principales efectos son:

- a) Alteración del color
- b) Puede reducir la refractoriedad
- c) Los compuestos solubles pueden formar espuma
- d) Facilita la conversión de la SiO_2 en tridimita

Pequeñas cantidades de óxido de hierro son indeseables cuando se requieren objetos blancos, a menos que la proporción de CO_3Ca sea suficiente para contrarrestar su acción sin producir males peores. El CaO cuando está presente se combina con el hierro y la sílice para formar silicato doble de calcio e hierro de color crema.



Seeger encontró que los objetos más blancos, habiendo hierro, se obtienen cuando la proporción de CaO es igual al doble o cuádruple de la proporción de Fe₂O₃. En la práctica se suele agregar cal o tiza a los caolines de mucho contenido en hierro.

El efecto decolorante de la cal no se produce cuando están presente cierta cantidad de humos sulfurosos en los gases del horno, pues éstos se combinan más fácilmente con la cal que con el hierro, formando SO₄Ca introduciendo a su vez otro mal, que es la espuma superficial. El interior de los objetos no afectado por los humos sulfurosos se decolora perfectamente.

La presencia de 5% de MgO también evita la producción del color rojo debido al Fe₂O₃.

El general, tanto el CaO como el MgO neutralizan el color de los compuestos de hierro en proporción del 50% de su peso, de manera que un caolín que contenga 4% de Fe₂O₃ y 6% de MgO u CaO cuando se cuecen, tendrán color correspondiente al producido por un caolín exento de CaO y MgO y con 1% de Fe₂O₃.

El Fe₂O₃ no reduce demasiado la refractoriedad siempre que se mantenga una atmósfera oxidante en el horno, pues es altamente refractario.

Sieurin y Carlsson encontraron que cuando se calienta a presión una arcilla que contenga Fe₂O₃, éste reduce la refractoriedad si se encuentra presente en menos del 6 %.

El FeO y Fe₃O₄ son indeseables y poderosamente fundentes combinándose con la sílice y alúmina formando silicatos, ferrosilicatos y ferroalúminosilicatos.

El CO₂Fe cuando está presente se descompone a 400-450°C en el proceso de calcinación, con producción de óxido ferroso y desprendimiento de CO₂. El FeO actúa como fundente y produce una masa de silicato fusible, negro, constituyendo una escoria indeseable.

Si la atmósfera del horno es oxidante, una vez liberado el CO₂, el FeO puede pasar a Fe₂O₃ entre 700-900°C, resultando entonces completamente inofensivo, siempre que no se requieran productos blancos.

El S₂Fe (Pirita) cuando se lo calienta pierde la mitad de su S entre los 400 y 600°C y el resto a mayor temperatura (900°C). En una atmósfera reductora produce FeO actuando como se ha dicho anteriormente. Este inconveniente puede subsanarse con una atmósfera oxidante.

Los ferrosilicatos y ferroalúminosilicatos se comportan en forma similar al feldespato, esto es, moderadamente fusible, aumentando la cantidad de sustancia vitrificada en los productos cocidos a la vez que proporciona mayor cohesión en los objetos. Algunos ferrosilicatos como por ejemplo la Nantronita pueden descomponerse en sus óxidos (SiO₂, Fe₂O₃ y H₂O).

Los compuestos solubles del hierro producen habitualmente una espuma ligeramente coloreada sobre la superficie seca de la pieza que los contiene. Al calcinarse se transforman en parches o manchas oscuras indeseables.

c) Compuestos de calcio.

Se encuentran como:

- 1) CO₃Ca (Calcita o Aragonita, tiza o piedra caliza)
- 2) SO₄Ca (Yeso o Selenita)
- 3) Fosfatos de calcio (Coprolitos u otros excrementos fósiles)
- 4) Feldespato cálcico, preferentemente Oligoclasa y Anortita
- 5) Otros silicatos y alúminosilicatos cálcicos.

Como CO_3Ca o SO_4Ca al ser calentado desprende CO_2 o SO_3 respectivamente formando CaO que es un poderoso fundente y que fácilmente reacciona con el SiO_2 y alúminosilicatos formando una masa fluida de poderoso poder corrosivo. Cuando se enfría esta masa solidifica en forma vítrea constituyendo un fuerte ligante y haciendo a las piezas obtenidas, impermeables y ácido-resistentes.

El Fosfato de Calcio cuando se mezcla con el SiO_2 y se calienta al rojo intercambia el P_2O_5 por el SiO_2 , formando un silicato de calcio de propiedades análogas al obtenido con SiO_2 y CaO .

Los silicatos de calcio y en general otros compuestos de calcio estables funden a baja temperatura y actúan como fundentes de manera similar al CaO , pero mucho más lentamente.

Los alúminosilicatos de calcio producen un ligante poderoso, más aún que el silicato simple, y en consecuencia es preferible.

El CaO producido por calentamiento de algún compuesto de calcio si está presente en cantidad equivalente o menor del 10% reduce la refractoriedad del caolín del cono 35 (1770°C) al cono 15 (1435°C). Si está en un 10-20% la refractoriedad aumenta al cono 19 (1520°C) y cae luego con 35% al cono 7 (1230°C). Con 50% de CaO la refractoriedad asciende al cono 19, con 60% baja al cono 13 (1380°C) después de lo cual para proporciones mayores asciende rápidamente al cono 27 (1610°C).

Caolines que contengan una relación molecular entre SiO_2 y Al_2O_3 de 2 ó más, son los más fácilmente reducidos en su refractoriedad por pequeñas cantidades de CaO que aquellos que se ajustan a la fórmula de la caolinita.

De este modo, de acuerdo a Rieke, la adición de 7,5 % de CaO reduce la refractoriedad de una mezcla que corresponde a $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ al cono 12 (1350°C), mientras que mezclas correspondientes a $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ó $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$ con aproximadamente 6% de CaO funden próximo al cono 28 (1630°C).

La escoria producida por combinación del CaO con el SiO_2 y otros minerales, es más móvil cuando se funde, por lo tanto una masa conteniéndolos pierde rápidamente su fórmula después que los compuestos de calcio comienzan a fundir.

Los aluminatos de calcio no son abundantes en los caolines pero pueden formarse cuando se calienta una mezcla de caolín y compuestos de calcio. Actúan como fundentes suaves y de acuerdo a Perkall, una alta proporción de CaO en un caolín, provoca desmenuzamiento y fusión más lentamente que igual proporción de Potasio.

De acuerdo a esto una elevada proporción de Potasio, permaneciendo constante la relación entre el total de bases (RO), Al_2O_3 y SiO_2 , producirá un objeto vítreo de fusión correspondiente al cono 7 (1230°C) mientras que una alta proporción de CaO producirá un objeto terroso.

f) Compuestos de Bario.

No se encuentran frecuentemente en los caolines, pero cuando existen actúan de manera parecida a los compuestos de calcio.

g) Compuestos de Magnesio.

Se presentan en los caolines en forma de Magnesita (CO_3Mg) y como silicatos compuestos y alúminosilicatos.

Actúan como fundentes menos potentes que los correspondientes compuestos de calcio.

La escoria producida por los compuestos de Magnesio es más viscosa que la producida por los compuestos de calcio, y previene la posibilidad de la pérdida rápida de forma de los objetos cocidos.

Ricke encontró que la Magnesita reduce gradualmente la refractoriedad del caolín desde el cono 34 (1750°C) con menos del 1% de Magnesita, al cono 10 (1300°C) con 40% de Magnesita. Con más de 40% la refractoriedad aumenta y con 64% ésta corresponde al cono 29 (1650°C).

Cuando existe un exceso de SiO_2 la refractoriedad se reduce más rápidamente. Un 30% de Magnesita es suficiente para llevar la refractoriedad de una mezcla de 133,3 partes de SiO_2 libre por 100 de caolín, al cono 10-11 (1300-1320°C).

h) Compuestos de Titanio.-

Actúan como fundentes, pero como generalmente se encuentran en pequeñas proporciones (raramente 2%) sus efectos no tienen importancia.

La presencia de 10% de TiO_2 en SiO_2 reduce la refractoriedad de éste del cono 36 al cono 33-34. El eutéctico (cono 20) contiene 40% de TiO_2 .

Sobre el Al_2O_3 tiene un efecto similar reduciendo la refractoriedad del mismo del cono 42 al cono 37 cuando está presente en un 20%.

i) Compuestos de Manganeso.-

Cuando están presente en los caolines y compuestos arcillosos actúan como fundentes y en muchos aspectos se parecen a los correspondientes compuestos de hierro.

Ricke opina que la adición de 7,4% de MnO en un caolín, reduce su refractoriedad al cono 30 (1670°C), 13,7% al cono 12 (1350°C), y 24,2% al cono 1 (1100°C). Grandes porcentajes aumentan aún más la fusibilidad del caolín.

j) Compuestos de Fósforo y Vanadio.-

Se encuentran en pequeñas proporciones y por lo tanto carecen de importancia. En suficiente cantidad tienen apreciable efecto en la reducción de la refractoriedad. El Vanadio algunas veces produce color verdoso en productos calcinados.

El efecto del V_2O_5 sobre el caolín se aprecia en la Tabla 2

T A B L A 2

Caolín	V_2O_5	Cono	Refractoriedad
100	0	35	1770
99	1	34	1750
95	5	33	1730
90	10	32	1710
80	20	30	1670
60	40	15	1435
20	80	0,8 a	940
0	100	0,2	675

k) Compuestos de Azufre.-

Se encuentran en forma de S_2Fe (Pirita), SO_4Ca (Yeso) aunque pueden haber otros sulfatos solubles provenientes de la oxidación de los sulfuros o por contacto del mineral con aguas que contengan sulfatos en solución.

Cuando los caolines son calentados los compuestos de azufre se descomponen desprendiendo SO_3 . Así el S_2Fe libera la mitad de su azufre a $400^{\circ}C$ y el resto a temperaturas superiores. Los sulfatos se descomponen entre $800-1000^{\circ}C$ y pasan a sulfuros, en presencia de gases reductores, a $700^{\circ}C$.

Los sulfuros insolubles no son objetables, a menos que el material al ser calentado comience a vitrificar y el desprendimiento de gases pueda producir un objeto esponjoso o soplado. Esto es importante si se calienta rápidamente ladrillos que contengan Pirita, entre los 500 y $900^{\circ}C$.

Los sulfatos solubles son objetables por la cantidad de espuma blanca que producen en la superficie de los objetos. Esto puede solucionarse calentando la pieza a una temperatura en que los compuestos que forman espuma se combinen con el caolín formando un vidrio transparente e incoloro, muchas veces absorbido por la misma pieza.

l) Pérdida por calcinación.-

Es el término usado por los químicos para indicar la pérdida de peso ocurrida cuando el material se calienta al rojo ($900-1000^{\circ}C$).

Esta pérdida incluye humedad, agua coloidal, total o parte del agua de cristalización, materia carbonosa, anhídrido carbónico desprendido de carbonatos u otras sustancias volátiles, formadas por descomposición de las impurezas del caolín.

Por lo tanto el porcentaje de pérdida por calcinación puede llevar a conclusiones erróneas si no se ha realizado un análisis completo del caolín.

Un dato elevado de pérdida puede corresponder a una alta proporción de agua crioscópica, dato éste que puede interesar por los efectos que produce en la contracción del material durante la cocción.

m) Materia carbonosa.-

Se encuentra en muchos caolines en proporciones variadas (de $0,5$ a 5% o más).

Los ladrillos son confeccionados muchas veces con desechos de hulleras, conteniendo 12% de materia carbonosa, pero tales materiales son mezclas de caolín y carbón de piedra de manera que no puede considerarse como materia arcillosa.

Algunos caolines endurecidos o esquistos arcillosos, contienen 25% de materia carbonosa, pero son principalmente usados como fuente de aceite por calentamiento a temperaturas superiores a $500^{\circ}C$ y condensación de los vapores desprendidos.-

La materia carbonosa proviene de vegetales o animales prehistóricos y peces. La mayor parte de ésta es fácilmente oxidable y puede ser separada por ebullición del caolín en suspensión en agua oxigenada fresca. Es difícilmente separable por calentamiento directo, pues el material tiene tendencia a fundir y por lo tanto cierra los poros superficiales no permitiendo el acceso del aire al interior de la masa.

La materia carbonosa en los caolines afecta el color del material bruto y seco, pero no al material calcinado, a menos que se haya privado de aire suficiente en el proceso de calentamiento.

Puede incrementar la plasticidad si la materia carbonosa está en estado coloidal, si no estuviera así, actuaría inversamente como agente reductor de la misma.-

Incrementa la porosidad del objeto calentado, incrementa la permeabilidad por producir grandes poros. Puede incrementar la cantidad de agua absorbida por el material bruto y también puede incrementar la contracción de la masa caolínica al someterse al cocido.

Reduce la cantidad de combustible necesario para quemar la pieza. Puede producir agitación de la masa en el quemado o cocido.

Puede causar la reducción de los compuestos de hierro llevándolo al estado ferroso en el cual actúan como fundentes formando silicatos opacos y fusibles.

La acción de la materia carbonosa sobre el caolín depende de las condiciones de cocido y de la textura de éste. Un material de textura abierta que se caliente lentamente con suficiente cantidad de aire, quema la materia carbonosa haciéndola desaparecer y evitando así inconvenientes.

Si el calentamiento se ha efectuado demasiado rápido, alcanzando altas temperaturas antes que la materia carbonosa haya sido quemada, puede producir efectos en la pieza por decoloración, debido a que la materia carbonosa será cubierta por un film de material silicio fundido; o por soplado o hinchado del objeto, debido al cierre de los poros exteriores que no permite la salida de los gases producidos.

El único medio de prevenir estos defectos consiste en controlar el calentamiento y proveer de suficiente cantidad de aire al horno durante el cocido (especialmente antes de alcanzar los 900°C), como para eliminar por quemado la materia carbonosa, en forma lenta, antes que la temperatura llegue a fundir la masa.

Aunque usualmente no son deseables contenidos superiores a 5% de carbón en forma de materia carbonosa, carbón libre, etc. algunas veces son agregados para propósitos especiales. Así, la presencia de 15 a 25% de grafito incrementa la resistencia de un ladrillo refractario a la corrosión por escorias, fundentes, etc. previniendo la indebida oxidación del contenido de las capsulas fabricadas con dicho material, haciendo tales artículos menos sensibles a los repentinos cambios de temperaturas. El aserrín es agregado algunas veces para producir objetos de alta porosidad y los poros son producidos cuando el aserrín u otro polvo carbonoso se elimina por quemado.

n) Humedad y agua libre.-

Están presente en caolines en proporciones variables. A ellas se les debe la plasticidad y otras propiedades físicas, por lo tanto no pueden ser consideradas como impurezas.

o) Agua de constitución y cristalización.-

Tampoco pueden ser consideradas como impurezas, pero cuando forman parte de otros minerales o materiales carbonosos en un caolín, sus efectos pueden ser tomados en cuenta.

El agua de constitución y de cristalización es solamente eliminada por calentamiento lento en hornos perfectamente ventilados para no dañar el objeto que se confecciona.

Efectos colorantes producidos por las impurezas contenidas en los caolines.-

La blancura perfecta de la materia prima y de los objetos fabricados no puede concebirse si se tiene en cuenta las impurezas que, aún en proporciones muy pequeñas existen, especialmente hierro.

Cuando se calienta al rojo un material cerámico que contenga hierro, éste puede considerarse como una impureza molesta o un valor accesorio, dependiendo del color del objeto que se trata de obtener.

Los colores producidos por los compuestos de hierro pueden clasificarse en tres tipos:

Amarillos
Rojos y
Azules

En estado bruto el color de los compuestos férricos varía del amarillo pálido al rojo oscuro, de acuerdo a la cantidad presente, tamaño y distribución de las partículas en la masa. Los compuestos ferrosos imparten un tinte azulado o verdoso.

Pueden ocurrir modificaciones de los colores anteriormente mencionados, especialmente el tono gris, que en estado bruto corresponde a la presencia de Pirita de Hierro o Carbonato Ferroso finamente divididos.

El Sulfato Ferroso es muy inconveniente como impureza por ser difícilmente eliminado por lavado, a menos que sea convertido en sal soluble produciendo en este caso una espuma azul verdosa en la superficie de los objetos secos pero no cocidos.

Colores rojos y amarillos

Algunos materiales cerámicos como caolines, bauxitas, lateritas, etc. presentan algunas veces colores amarillentos o rojizos. Esto es vulgarmente atribuido a la presencia de limonita o hematita.

Los Fe_2O_3 y FeO libres o combinados con agua son considerados como productores de una gama de colores desde el amarillo claro, pasando por amarillo fuerte, anaranjado, hasta el rojo, los cuales son apreciados en ladrillos para frentes de edificios.

Es de hacer notar que no siempre estos compuestos son los causantes de la coloración, pues en ensayos realizados, tendientes a solubilizar dichos óxidos con HCl , se ha observado que a pesar de su solubilización en algunos casos el color persistía.

Después de intentar colorear arcillas Goguel llegó a la conclusión que el color de los materiales cerámicos no era debido a los compuestos químicos sino a sustancias coloidales en estado de dispersión.

En objetos cocidos el número de compuestos de hierro es inferior al de la materia prima, pues los hidróxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros y fosfatos pasan al estado de óxidos o silicatos complejos.

Cuando se calientan al rojo brillante, en atmósfera oxidante, los compuestos de hierro imparten color rojo al producto, pues el óxido que predomina es el Fe_2O_3 .

El color del material al estado bruto no puede siempre eliminarse por lavado o con HCl y los compuestos de hierro no son totalmente eliminados por este tratamiento. Esto da que pensar que el hierro se encuentra combina-

///-nado con la sílice o con la alúmina o con ambos en una forma difícilmente atacable por el ácido clorhídrico.

El color producido por el Fe_2O_3 en objetos cocidos es variable, por lo tanto no puede predecirse teniendo en cuenta el color de la materia prima. Seger opina que el color desarrollado en una pieza cocida depende de:

- 1) de la cantidad de Fe_2O_3 presente
- 2) de la composición de los gases del horno durante el cocido.
- 3) de la temperatura alcanzada.
- 4) de la cantidad de otros componentes.
- 5) de la cantidad de vitreado que se forma.

Manteniendo las restantes condiciones constantes, el color desarrollado depende exclusivamente del hierro. Con 4% de equivalente en Fe_2O_3 en un caolín, se puede obtener una pieza de color rojo profundo, con 3-4% el color es púrpura, mientras que con menos del 3% el color es amarillo o amarillo claro.

El tamaño de las partículas tiene mucha importancia en la coloración como lo demuestra la serie de experiencias realizadas, a saber:

- a) Si un trozo de caolín se lo embebe en una solución de sal de hierro, se seca y rápidamente se cuece el producto obtenido tendrá un color rojo fuerte.
- b) Si otra muestra del mismo material, en forma de pasta se mezcla con una sal soluble de hierro y posteriormente se precipita éste con NH_3 , se evapora a sequedad y se cuece, también se obtendrá color rojo oscuro
- c) Si el mismo material se mezcla con hematita, y se cuece como anteriormente, se obtendrá color rojo amarronado.
- d) Cuando el óxido de hierro está en granos gruesos, la mezcla cocida podrá ser levemente coloreada pero tendrá muchas manchas o lunares rojos.

En todos estos casos la cantidad de hierro total se mantuvo constante, variando únicamente en cada caso, la forma, el tamaño y distribución de las partículas colorantes en la masa.

Cuando una solución de la sal de hierro impregna a la masa total del caolín, se disemina uniformemente, excepto cuando la solución es llevada a la superficie por fenómenos de capilaridad.

El material pulverizado es menos mezclado y por lo tanto produce un color menos intenso en la mayor parte de la masa presentando manchas o lunares en los lugares donde la concentración de hierro es mayor.

Por esta razón el color de los compuestos arcillosos no puede ser mejorado por la adición de óxido de hierro artificialmente preparado, pues éste es excesivamente grueso como para dar un tinte homogéneo a la masa total. El compuesto de hierro en los caolines cocidos rojos se encuentra en un estado tan impalpable y en forma tal de distribución que es imposible obtener un material similar por medios artificiales. Lo más próximo a ello es el caso a) evitando la acción capilar de la superficie.

Cambios relativamente pequeños en la composición de los gases de combustión y de la atmósfera en el horno, determinan diferencias grandes en el color de los objetos obtenidos. El color rojo brillante se obtiene calentando las piezas lentamente en una atmósfera que contenga exceso de oxígeno libre y evitando el ascenso rápido de temperatura de manera que las partículas carbonosas puedan ser completamente eliminadas y que no reduzcan a cualquiera de los compuestos férricos.

En cierta medida, el efecto de una atmósfera temporariamente reductora, puede ser compensado por una oxidación cuidadosa posterior, pero el color resultante es raramente tan bueno como si las condiciones hubieran sido oxidantes durante todo el cocido.

Es especialmente importante que entre los 700-900°C la atmósfera del horno sea oxidante, de manera que cualquiera de las formas ferrosas pasen a férricas antes de alcanzar la temperatura en la cual comience la fusión de la masa.

Cuando comienza la fusión de algún compuesto ferroso es imposible reoxidarlo lo suficiente como para obtener un buen color rojo.

La temperatura de cocido es también importante; el color rojo brillante es obtenido a 1100°C, teniendo lugar a mayores temperaturas un oscurecimiento de la masa hasta el color marrón acompañado con principio de fusión.

La temperatura a la cual el color rojo obtenido es perfecto, depende del material que se trabaje. Es así como un caolín produce una brillante terracota roja cuando es horneado a 900-1000°C, mientras que otras escasamente desarrollan color a esas temperaturas.

Se ha dicho que a "tal y tal" temperatura se formará un ladrillo rojo y que a mayor temperatura se formará uno azul, es teniendo en cuenta que se cumplan todas las condiciones necesarias. Así un caolín prácticamente libre de hierro no producirá color rojo a ninguna temperatura, salvo que se le adicione. Muchos caolines que producirán un buen ladrillo rojo no producirán uno azul satisfactorio por no contener suficiente hierro o por no soportar el calentamiento y con ello impide la reducción adecuada de éste.

Por regla general el color rojo comienza a ser reemplazado por marrón tan pronto como se forme una apreciable cantidad de material fundido o vitrificable. Parece que entonces en estas condiciones el óxido de hierro se combina con otros minerales.

Aún no ha sido satisfactoriamente explicado porqué el Fe_2O_3 libre, a quien se le considera causante del color rojo, pueda permanecer incombina- do con la sílice del caolín, tanto tiempo y a temperaturas superiores a 900°C. Ello puede deberse a que el caolín permanezca no vitrificado, aunque el color rojo se ha observado en algunos caolines vitrificados completamente.

Orton dice "Es verdaderamente difícil comprender como el óxido de hierro que puede estar completamente libre en materias primas no lo esté en una masa vitrificada de tal perfección".

El hecho de que por calentamiento posteriores estos caolines vitri- ficados ennegrezcan, parece indicar la formación de silicatos (especialmente ferrosos) por la combinación del óxido de hierro con la sílice del caolín, dando por resultado la pérdida del color rojo y la producción del negro (técnicamente azul).

La causa verdadera de la inercia del así llamado óxido férrico no no ha sido explicada.

Efecto de los minerales sobre el color rojo.

La presencia de impurezas en un caolín tiene importancia en el desarrollo del color rojo por los compuestos de hierro. Si está presente una gran proporción de arena, especialmente si es gruesa, el color desarrollado por los compuestos de hierro no es tan intenso como el que se podría esperar por la cantidad de hierro expresada en el análisis. El fenómeno se explicaría por que la materia colorante no puede ser absorbida tan fácilmente por granos de arena u otros minerales impenetrables, como puede hacerlo con el propio caolín.

El color rojo también es modificado por la alúmina libre, Seger ha encontrado relaciones entre la composición y el color de varios caolines, a saber:

Alto en Al_2O_3 y bajo en Fe_2O_3	resulta blanco o casi blanco
" " " " reg. " "	" amarillo pálido
Bajo " " " alto " "	" rojo
" " " " " " "	y con CaO resulta crema o amarillo.

La experiencia sugiere que el mejor caolín rojo cocido contiene dos a tres veces como mucho la proporción de alúmina a hierro (óxido).

La influencia de la alúmina no es admitida por Orton quien niega la acción blanqueante de la misma, porque ha hallado caolines amarillos, cocidos prácticamente del mismo color cuyas composiciones variaban entre 40% de Al_2O_3 y 0,5% de Fe_2O_3 y 15% de Al_2O_3 y 2,5% de Fe_2O_3 .

Keane por el contrario, ha encontrado que el Al_2O_3 a veces facilita la distribución del Fe_2O_3 a través de la masa.

La presencia de algunos otros óxidos, tales como el CaO , MgO y álcalis es también opuesta a la producción de un buen color rojo, pues tienden a hacer fundir el caolín obscureciendo el color rojo hasta llegar al desagradable color marrón .

Efectos del CaO .

Cuando está presente en un caolín rojo cocido se combinará con el hierro y la sílice presentes para formar un silicato doble de color crema.

Seger opina que se pueden obtener productos blancos cuando la proporción de CaO es igual o no menor de 2 veces la proporción de hierro expresado como Fe_2O_3 . En la práctica cuando se quiere obtener un color blanco con caolines que contienen hierro se suele agregar cal o tiza.

El efecto decolorante del CaO no se produce cuando en el horno hay humos sulfurosos, ya que éstos forman con el CaO , sulfato de calcio.

Efectos del MgO .

Maw opina que la presencia de 5% de MgO evita la producción del color rojo en caolines que contienen hierro.

El efecto combinado del CaO y MgO es notable ya que estando en proporción del 6% y 4% respectivamente en un caolín que contenga hierro, provocan el mismo efecto que el producido por un caolín exento de CaO y MgO y con 1% de Fe_2O_3 .

Efecto de los fundentes.

El efecto de estos compuestos es el de facilitar la fusión de la masa y con ello la combinación del óxido férrico con la sílice.

Colores azules y negros

El color azul o negro desarrollado en piezas cocidas es usualmente debido a la presencia de sulfuro de hierro, compuestos ferrosos y óxido magnético, cada uno de los cuales puede combinarse con la sílice formando una

masa fusible oscura, parecida a la escoria, la cual es absorbida por el caolín cocido, poroso, al que imparte ese color. Algunas veces se forman cristales de Fayalita (SiO_3Fe).

Sulfuro férrico.

Produce manchas negras aisladas en los objetos cocidos. Esto se atribuye al hecho de que el sulfuro férrico pierde a 800°C aproximadamente la mitad de su azufre resultando así un sulfuro ferroso que se combina con la sílice libre formando un silicato ferroso oscuro y fusible.

Caolines con pirita nunca producen objetos de color rojo.

Oxido magnético de hierro.-

Es de color negro y producido por la reducción parcial del óxido férrico bajo condiciones en las cuales no se produce el óxido ferroso. Esto ocurre solamente en el cocido de algunos caolines en atmósfera levemente reductora. El efecto es similar al de las mezclas de Fe_2O_3 y FeO .

Carbonato ferroso.-

Es difícil de oxidar en una atmósfera adecuada, por lo tanto materiales que lo contengan quemar difícilmente de color rojo.

Tiene tendencia durante el cocido a granularse y es por eso que produce manchas negras o de tono marrón oscuro. Es necesario mantener el caolín en estado de división excesiva si se quiere obtener color rojo en atmósfera oxidante.

Oxido ferroso.-

No se encuentra en estado libre pero se forma en el cocido de casi todas las piezas confeccionadas con compuestos férricos en atmósfera reductora.

Como es poderoso fundente produce la fusión de la masa y facilita la combinación del SiO_2 formando silicato ferroso de color azul o negro.

Las condiciones de formación del FeO en el caolín durante el cocido depende de la naturaleza de éste, proporción de hierro y condiciones de cocido. La existencia del FeO es corta y su reoxidación es posible durante el enfriamiento de la pieza, siempre que se evite la combinación con la sílice.

Una causa de la reducción del Fe_2O_3 a FeO es el ~~óxido de carbono~~ de los gases del horno.

El proceso de reducción se llama azulado y puede ser producido intencionalmente utilizando carbón libre, hidrocarburos, óxido de carbono, hidrógeno, etc. que pueden ser producidos por el carbón de leña utilizado para calentar el horno.

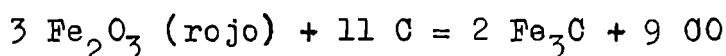
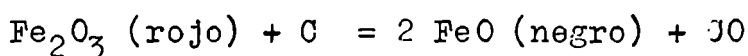
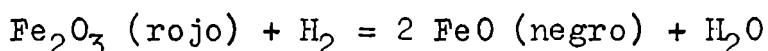
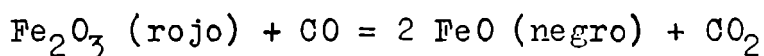
El FeO y el SiO_2 forman una escoria fundida que ligeramente cierra los poros, de manera que cuando el azulado es completo, el objeto no es poroso pero sí vítreo y de gran resistencia.

La interpretación química del fenómeno de reducción no tiene expresión simple, pero aparentemente la primera etapa consiste en la producción

de Fe_3O_4 que es reducido al estado ferroso como óxido, silicato o posible carburo (Fe_3C) o carbonilo ($FeCO$).

Grandes cantidades de carbón se depositan en los poros del objeto cuando se utilizan aceites o ciertos materiales especiales para producir el "azulado".

La marcha posible de la reducción se puede esquematizar de la manera siguiente:



Si la reducción del Fe_2O_3 no es completo puede facilitarse con un calentamiento a mayor temperatura y disminución de la cantidad de aire al horno.

En caso que se forme Fe_3O_4 y éste no pase a FeO , no es de mayor inconveniente pues es también de color obscuro.

Resulta fácil explicar el proceso de azulado por reducción de los compuestos férricos a ferrosos, pero hay objetos carentes de hierro que se obtienen de color negro debido a la materia carbonosa que no ha sido quemada por existir atmósfera reductora.

Si la temperatura a la cual se ha realizado el azulado no es demasiado elevada, por un recocido posterior en atmósfera oxidante pueden obtenerse productos rojos. Esto se explicaría diciendo que a temperaturas bajas se forman silicatos fácilmente oxidables, mientras que ello no ocurre en azulados a temperatura elevada.

El tamaño y distribución de las partículas ferrosas tiene igual importancia que la que tenía en el caso del Fe_2O_3 para el color rojo.

El efecto de las impurezas diferentes del hierro, en la formación de color azul no han sido debidamente estudiadas, pero puede preverse que no afectarían, a menos que estavieran en proporciones elevadas y produzcan una masa demasiado fusible haciendo perder la forma del objeto antes de completarse el azulado.

Colores negros

El color negro en los objetos cocidos es producido por los óxidos magnético y ferroso y por la materia carbonosa no quemada en el horno. Esto ocurre en hornos con deficiencia de aire a temperaturas entre 500-900° y especialmente si ésta ha ascendido rápidamente de manera de que se produzca la vitrificación antes de completar la eliminación de la materia carbonosa.

El color producido por los compuestos de hierro no siempre es debido a uno solo de los tres óxidos antes mencionados, sino que puede deberse a mezclas entre ellos, obtenidas haciendo variar las condiciones de cocido especialmente en lo que se refiere a la naturaleza oxidante o reductora del horno.

Si la atmósfera es alternativamente oxidante y reductora, con cambios rápidos, se obtienen productos jaspeados, resultado de oxidaciones y reducciones incompletas.

Este proceso se denomina "Flashing" y es utilizado para obtener la-

///-drillos destinados a frentes de edificios. En hornos pequeños no es difícil obtener buenos efectos pero los inconvenientes comienzan cuando el horno aumenta de tamaño.

Un factor importante es tratar de oxidar todo el carbón que contenga el caolín a suficiente baja temperatura de manera que no se combine y reduzca al hierro en forma tal que impita la reoxidación.-

Materia carbonosa.-

Junto con el hierro es el colorante de mayor importancia. El color gris, negro, azulado, rojo y otros tintes de caolín no cocido, aunque usualmente es debido a impurezas minerales, son en muchos casos de origen vegetal.

No es un asunto debidamente estudiado, pero puede suponerse derivado de la transformación de la madera (turba) u otra materia vegetal.

El color debido a la materia orgánica presente en la materia prima puede hacerse desaparecer durante el cocido.

Colores artificiales

Son producidos por el uso de sustancias químicas, que sometidas a determinadas temperaturas imparten al objeto un color determinado.

Cuando la temperatura para el coloreado es inferior a la del cocido el objeto se cuece primero y luego se agrega el colorante, volviendo al horno en caso contrario se procede inversamente.

Objetos negros.-

1) Pueden obtenerse por el agregado de bióxido de manganeso y óxido de hierro en caso de que éste se encuentre en baja proporción.

Un caolín cocido a rojo con la adición de 1,5 % de bióxido de manganeso puede producir un color azabache. Si el color es de tono marrón o violeta, la proporción de bióxido de manganeso es elevada o la de hierro es pequeña.

2) Mezclas de óxido de hierro y de cobalto.

3) Mezclas de óxido de hierro, cobalto, manganeso y cromo

Color gris.-

Puede producirse con las mismas materias que el negro pero en menor proporción.

Color azul.-

Son producido por adición sobre artículos blancos de óxido de cobalto.

El matiz del color depende de la cantidad de Al_2O_3 presente. Un objeto con alúmina elevada producirá un color azul cielo, mientras que una masa silíceo o con óxido de zinc, usualmente se colorea de un matiz índigo.

Estos colores se pueden corregir agregando fritas (mezclas de dos o más sustancias tales que todas o algunas no pueden ser usadas separadamen-

///-te por su solubilidad en agua y en el proceso de fritado forman compuestos insolubles). La alúmina también corrige el matiz de los colores obtenidos.

Color violeta.-

Es difícil de obtener pero puede producirse cuando se mezclan óxidos de cromo y cobalto o precipitando bajos condiciones convenientes bióxido de manganeso, en el seno de la masa caolínica.

Color verde.-

Es producido por el agregado de óxidos de cromo o níquel, en materia les pobres en óxido de hierro. En otra forma el verde no resulta puro.

El verde cromo es fácilmente obtenido y puede llevarse a azul por agregado de óxido de cobalto.

El verde níquel es algo inerte a temperaturas próximas a 1100°C, especialmente cuando se usa solo, pero con el agregado de óxido de cobalto se obtiene un color verde oliva.

El óxido de cobre también produce coloración verde pero es destruida a elevadas temperaturas. Los silicatos de hierro a temperaturas próximas a 1200°C imparten color verde amarillento.

Color amarillo.-

Se produce enteramente por el óxido de hierro. Los tintes varían del amarillo al amarillo obscuro pasando por el tono naranja.

Para alfarería fina se usan óxidos de titanio y antimonio o cromato de plomo. Para tintes amarillo naranja se emplean óxidos de uranio.

Es importante para el desarrollo de este color que la atmósfera del horno sea oxidante.

Color rojo.-

Producido relativamente a bajas temperaturas y debido exclusivamente al óxido férrico.

El tinte rosa puede obtenerse por una frita compuesta de bicromato de potasio y alúmina, mientras que un tinte lila se obtiene agregando una pequeña cantidad de óxido de cobalto.

Barnices de tinte rosa se producen por mezclas de óxidos de cromo y estaño.

Color marrón.-

Es obtenido por el óxido de hierro a temperaturas elevadas. Este tratamiento es acompañado por la vitrificación de la masa.

A temperaturas bajas se puede obtener un buen tinte marrón por la adición de bióxido de manganeso al material ferruginoso. Con 0,5% de éste bióxido se obtiene un buen color chocolate.

En general se obtiene el color marrón con:

- a) Mezclas de hierro y óxido de cromo.
- b) Cromato de hierro

- c) Mezclas de óxidos de manganeso y cromo.
- d) Frita compuesta de sulfato de zinc y óxido de cromo.

IV) Marchas sistemáticas de análisis químico y análisis racional.

Las determinaciones aconsejadas por el A.S.T.M. **Standards** para materiales refractarios silíceos son las siguientes:

- 1) Humedad
- 2) Pérdida por calcinación
- 3) Sílice
- 4) Alúmina
- 5) Oxido férrico
- 6) Oxido de titanio
- 7) Oxido de calcio
- 8) Oxido de magnesio
- 9) Alcalis

Los reactivos necesarios son:

Acidos concentrados e hidróxido de amonio

- HCl (densidad 1,19)
- NO₃H (densidad 1,42)
- SO₄H₂ (densidad 1,84)
- FH (concentración 40%) libre de hierro
- NH₄OH (densidad 0,9)

Acidos diluidos e hidróxido de amonio

En relación de volumen con agua destilada:

- | | | | |
|--------------------------------|-------------|--------------------|--------|
| HCl | 50 - 20 | NO ₃ H | 30 - 3 |
| SO ₄ H ₂ | 50 - 10 - 5 | NH ₄ OH | 50 - 5 |

Reactivos especiales

- 1) Solución de ClNH₄ al 2%
- 2) Solución saturada de oxalato de amonio. (Disolver 4 gr. en 100 ml. de agua)
- 3) Solución de MnO₄K 0,1N (Disolver 3,25 gr. en 1000 ml. de agua y standarizar con oxalato de sodio)

///-lla con HCl en solución (1:4), teniendo cuidado de pasar toda la sílice.

Pasar completamente el contenido del vaso a una cápsula de porcelana y evaporar a sequedad en bañomaría. Se termina el secado en estufa a 110°C.

Agregar entonces 20-30 ml. de HCl (1:1) y 50 ml. de agua caliente. Cuando todas las sales hayan sido disueltas dejar reposar varios minutos y filtrar a través de papel Whatman Nº 40 o similares. Lavar la sílice tres veces por decantación usando porciones de 20-30 ml. de agua caliente, luego con HCl (1:1) y repetir con agua caliente.

Transferir todo el precipitado al papel ayudando con el policeman. Lavar en el papel con agua caliente.

Se pueden recuperar pequeñas porciones de sílice en el filtrado llevándolo a sequedad y repitiendo el tratamiento anterior.

Unir los precipitados y colocarlos en crisol de platino previamente tarado, quemando el papel lentamente y luego a fuego directo hasta obtener peso constante (1100 a 1200°C durante 15-20 minutos).

Humedecer el residuo obtenido con algunos mililitros de agua, agregar 10 ml. de FH y 3-4 gotas de SO_4H_2 . Evaporar en bañomaría, luego de arena y por último calcinar hasta peso constante.

La pérdida de peso entre la pesada anterior y ésta da la cantidad de sílice contenida en el caolín, además de la que se puede recuperar del tratamiento a seguir para determinar Al_2O_3 .

Determinación de óxidos de hierro, aluminio y titanio (R_2O_3)

Fundir el residuo del crisol de platino donde se realizó la evaporación fluorhídrica, con $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Disolver en poca cantidad de agua y agregar al filtrado de la determinación de sílice.

Agregar a ello 5 gr. de ClNH_4 y 3 gotas de rojo de metilo (0,1 %) calentar hasta ebullición y adicionar lentamente solución de NH_4OH (1:1) hasta que el indicador vire al amarillo. Dejar en ebullición varios minutos más para favorecer el desprendimiento del exceso de FH_3 .

Después de reposar aproximadamente 30 minutos decantar a través de papel Whatman Nº 41 ó similares. Pasar el precipitado al filtro y lavar varias veces el vaso y el papel con solución de ClNH_4 al 2%, caliente.

Reservar el filtrado (A) para determinar CaO y MgO .

Retornar el precipitado al vaso original y agregar 50 ml. de agua caliente y 10 ml. de HCl (densidad 1,19). Agitar hasta macerar el papel perfectamente y disolver el precipitado.

Diluir a 200 ml. con agua caliente, precipitando filtrando como antes. Combinar este filtrado (B) con el (A). Lavar el papel con solución caliente de ClNH_4 al 2%.

Colocar precipitado y papel en un crisol de platino previamente tarado, calcinar lentamente a 1200°C (15 a 20 minutos) hasta peso constante. Enfriar en desecador y pesar.

El peso R_2O_3 obtenido está constituido por los Fe_2O_3 , Al_2O_3 , y TiO_2 con pequeñas cantidades de P_2O_5 , ZrO_2 , V_2O_5 y Cr_2O_3 .

4) Determinación de Al_2O_3 .

Se obtiene por diferencia entre la suma de los óxidos (R_2O_3) y la suma del Fe_2O_3 y TiO_2 .

5) Determinación de Fe_2O_3 .

Calentar el Fe_2O_3 con $S_2O_7K_2$ hasta completa fusión. Esta operación es conveniente realizarla en cápsulas de porcelana, pues se evita así el ataque del platino y la interferencia de éste en la determinación del Fe.

Disolver el producto obtenido por fusión en 50 ml. de SO_4H_2 en solución (1:9) y evaporar hasta humos sulfúricos. Enfriar, diluir con agua y filtrar el SiO_2 , lavando con agua caliente.

Reservar el filtrado para la determinación del Fe_2O_3 y TiO_2 .

Calcinar el SiO_2 obtenido en crisol de platino tarado y pesar. Tratar luego con 5 ml. de HF y 2-3 gotas de SO_4H_2 . Evaporar a sequedad en baño de arena, calcinar y pesar.

El SiO_2 obtenido por diferencia entre los dos pesos anteriormente mencionados, debe ser agregado a la determinación de la sílice y deducido del peso R_2O_3 .

Evaporar el filtrado de la operación anterior hasta mas o menos 75 ml., y diluir a 100 ml. en matraz aforado.

Reservar 25 ml. para la determinación de TiO_2 . Al resto se le añade 25 ml. de HCl (1:1), calentar a ebullición.

Reducir el hierro a estado ferroso por el agregado de solución de Cl_2Sn gota a gota con pipeta y continua agitación del vaso hasta colorear la solución. Luego agregar unas gotas en exceso.

Añadir de golpe 15 ml. de solución saturada de Cl_2Hg . Reposar 3 minutos y transferir a un vaso de 1000 ml. conteniendo 300 ml. de agua destilada, 25 ml. de solución de SO_4Mm .

Titular con solución standard de MnO_4K 0,04N agregando lentamente mientras se agita, hasta color violáceo.

6) Determinación de TiO_2 .

Determinado colorimétricamente en porciones de 25 ml., reservadas para este propósito, por oxidación de la muestra y de la solución standard de TiO_2 con varias gotas de H_2O_2 en solución al 30%.

Comparar los colores con un tubo de Nessler o un colorímetro. Usar solución de SO_4H_2 al 5% para diluir.

7) Determinación de CaO .

Evaporar hasta 200 ml. los filtrados reservados para esta operación

Agregar 10-15 ml. de solución saturada de oxalato de amonio y 2-3 ml. de NH_4OH . Calentar por espacio de 1-2 horas hasta obtener un volumen de 75-100 ml.

Dejar reposar el precipitado de oxalato de calcio obtenido y decantar a través de papel Whatman N° 40 o similares.

F. C. F. N. A.

Lavar el vaso repetidas veces con agua caliente y el papel hasta reacción negativa de las sales solubles.

Reservar el filtrado para la determinación de MgO . Retomar el papel y colocarlo en un vaso de precipitado. Agregar 100 ml. de SO_4H_2 al 5% y en caliente ($60-70^{\circ}C$), titular con MnO_4K 0,04N hasta color violáceo estable.

Conviene efectuar un ensayo en blanco para evitar el error posible ocasionado por la reducción proveniente del papel de filtro.

8) Determinación de MgO .

Evaporar el filtrado de la determinación de CaO hasta 150-200 ml. y agregar 2-3 gotas de $PO_4H(NH_4)_2$, agitar hasta disolución y luego añadir NH_4OH hasta reacción alcalina. Conviene adicionar 20 ml. de exceso.

Dejar reposar una noche, filtrar y lavar con NH_4OH al 5%.

Disolver el precipitado sobre el filtro con solución de HCl (1:4) recibéndolo en el vaso en que se produjo la precipitación. Lavar el papel con agua caliente.

A la solución obtenida, que no podrá ser mayor de 100 ml., agregar 0,1-0,2 gr. de $PO_4H(NH_4)_2$. Hacer el líquido amoniacal agregando un exceso de manera que se forme el precipitado. Dejar una noche en reposo. Filtrar con papel Whatman N° 40 y lavar en el mismo con NH_4OH al 5%.

Colocar el papel en crisol de platino tarado, quemar y calcinar hasta constancia de peso.

9) Determinación de álcalis.

Pesar un gramo de muestra en forma de polvo impalpable y 3 gr. de $ClNH_4$. Producir la mezcla lo mejor posible añadiendo 7-8 gr. de CO_3Ca .

Colocar a $1/8$ de pulgada del fondo de un crisol de platino, especial para esta operación, una capa de CO_3Ca , luego agregar la mezcla anteriormente citada y cubrir nuevamente con CO_3Ca .

Calentar el crisol encima de una llama corta hasta que no se desprendan humos amoniacales. Luego aumentar el calentamiento hasta que el fondo del crisol tome color rojo obscuro. Mantener por espacio de una hora.

Enfriar, llenar tres o cuatro veces el crisol de agua de manera de extraer el producto formado. Pulverizar en mortero de ágata y transferir a cápsula de platino o porcelana por medio de un chorro de agua.

Evaporar a poco volumen, decantar en papel Whatman N° 40 lavando el material en la cápsula varias veces con agua caliente.

Transferir al papel y lavar varias veces con agua hirviendo. Acidificar con solución de HCl y evaporar a un volumen de 150-200 ml. Agregar varios ml. de NH_4OH y suficiente cantidad de $CO_3(NH_4)_2$ como para precipitar las sales de calcio. Cubriendo con vidrio de reloj, calentar hasta que el precipitado se haya formado completamente.

Filtrar y lavar con agua caliente, evaporando la solución obtenida a poco volumen y agregando un pequeño terrón de $CO_3(NH_4)_2$ para tener la certeza de haber precipitado todo el calcio. De no ser así, evaporar a sequedad, precipitar y filtrar como antes.

Eliminadas las sales de amonio por calentamiento a llama corta, disolver el residuo en agua y agregar varios ml. de oxalato de amonio y 1-2 ml. de NH_4OH para eliminar los últimos vestigios de calcio. Calentar 30-45 minutos filtrar y lavar con agua conteniendo oxalato de amonio al 0,1%.

Tomar el filtrado en cápsula de platino tarada, agregar unas gotas de ClH y evaporar a sequedad. Calcinar suavemente como antes y pesar el ClNa y ClK .

Análisis racional.

La marcha de análisis racional seguida por los laboratorios oficiales es la consignada a continuación:

Se pesan 2 gr. de muestra perfectamente porfirizada en mortero de ágata y se colocan en un vaso de precipitados de 600 ml. de capacidad. Se añaden 20 ml. de agua y unas gotas de solución de NaOH con el objeto de homogeneizar la masa. Se calienta agitando y luego de enfriar se agregan 10-15 ml de SO_4H_2 concentrado y 1 ml. de NO_3H para oxidar posible materia orgánica.

Se lleva a baño de arena hasta humos blancos y luego de enfriar se agregan 150 ml. de agua para obtener una concentración aproximada en SO_4H_2 del 10%.

Se filtra y lava con agua caliente y en el filtrado se pueden determinar R_2O_3 , CaO y MgO .

El insoluble se coloca en vaso de 600 ml. de capacidad y se trata durante 5 minutos con solución de KOH (unos 200 ml.). Puede usarse CO_3Na_2 según Treadwell para evitar el posible ataque del vaso por el KOH . Se deja unas horas, filtra y lava con solución de ClNa al 1% hasta reacción negativa al tornasol.

Se lleva a volúmen y en parte alícuota se insolubiliza sílice como anteriormente, con ClH y usando indicador rojo de metilo.

El insoluble corresponde a sílice de feldespatos, cuarzo, etc. no atacados por el SO_4H_2 . La sílice insolubilizada corresponde a los silicatos atacados por el SO_4H_2 .

V) Estudio de las zonas caolínicas más importantes del país. Su génesis particular. Forma de explotación y beneficiamiento del mineral. Aspecto comercial de la explotación. Producción y usos y proporción de la producción para cada uso. Análisis químico.-

Las zonas de explotación industrial del caolín y yacimientos de mayor importancia son:

- 1) Provincia de Buenos Aires: Cerro Segundo y Maria Eugenia
- 2) Gobernación del Chubut: Blaya Dognac y Alka
- 3) Provincia de Catamarca: Establecimiento Cerro Blanco
- 4) Provincia de La Rioja: Juanita del Puerto, Don Juan, La Antártica y Hércules
- 5) Gobernación de Santa Cruz: La Chula y La Araucana.

1) Provincia de Buenos Aires.-

Las fuentes de caolín de esta provincia están representadas por los yacimientos de "Cerro Segundo" y "María Eugenia", ambos en el partido de Balcarce y próximas entre sí.

De explotación más antigua es el yacimiento de "María Eugenia" y su producción, destinada a un establecimiento cerámico de esta ciudad, es en cifras comparativas la expresada en la Tabla N° 3...

Tabla N° 3

AÑO	PRODUCCION (toneladas en material bruto)
1943	2.954
1944	2.000
1945	2.000
1946	2.000
1947 (+)	1.500

(+) Primer semestre

La génesis del yacimiento parece corresponder a la transformación de las pegmatitas dioríticas, ricas en feldespatos y que aún se encuentran sin transformación completa.

El material extraído está constituido por una mezcla de cuarzo y caolín además de pequeñas cantidades de zircón, limonita, hematita y restos feldespáticos.

Las propiedades físicas de éste caolín son: frágil, de aspecto homogéneo, aunque algunas veces manchado por el hidróxido de hierro, poco adherente y forma con el agua una masa más o menos modelable.

El análisis químico realizados de muestras manchadas y blancas acusa las siguientes cifras consignadas en la Tabla N° 4.--

Tabla N° 4

	Manchada	Blanca
SiO ₂ insoluble	18,64	21,83
" soluble	43,50	38,95
" total	62,14	60,78
Al ₂ O ₃	24,53	27,15
Fe ₂ O ₃	3,91	2,62
TiO ₂	0,58	0,40
CaO	Vest.	Vest.
MgO	---	---
Pérdida al rojo	9,54	9,86

El caolín lavado, operación difícil en cuanto a la separación del hierro se refiere, arroja al análisis los resultados expresados en la Tabla Nº 5

Tabla Nº 5

SiO ₂	44,01
Al ₂ O ₃	37,94
Fe ₂ O ₃	4,28
TiO ₂	0,56
CaO	Vest.
MgO	-----
Alcalis	0,91
Pérd.al rojo	13,18

La explotación es fácil y a ciclo abierto y el transporte se realiza por camiones hasta Balcarce.

La totalidad de la producción se destina a la industria de los refractarios. Para la industria cerámica no es apto por su elevado contenido en óxido de hierro.

El yacimiento "Cerro Segundo" por su proximidad al anterior presenta la misma génesis, es decir, producida por la transformación de pegmatitas dioríticas.

Se halla cubierto por un apreciable manto de tierra vegetal y rodados que oscila de 1 a 5 mt. La presencia de caolín parece haberse comprobado hasta una profundidad de 20 mts.

El producto extraído es blanco y algo arenoso al tacto, estando representado por caolín, cuarzo muy fino, restos feldespáticos, biotita, rutilo, magnetita e ilmenita.

Las determinaciones químicas sobre muestras representativas de 11 perforaciones se consignan en la Tabla Nº 6.

Tabla Nº 6

	I	II
SiO ₂ insoluble	50,14	51,67
" soluble	20,0	22,5
" total	70,14	74,17
Al ₂ O ₃	21,36	17,01
Fe ₂ O ₃	1,33	1,39
TiO ₂	0,98	0,95
CaO	Vest.	-----
MgO	-----	-----
Pérdida al rojo	7,08	6,34

Por lavado se obtiene un material enriquecido en alúmina, cuyo análisis dió los resultados expresados en la Tabla Nº 7.

Tabla Nº 7

	I	II
SiO ₂ insoluble	11,37	12,96
" soluble	35,50	32,63
" total	46,87	45,54
Al ₂ O ₃	37,90	36,49
Fe ₂ O ₃	2,04	2,58
TiO ₂	1,32	1,11
CaO	-----	-----
MgO	-----	-----
Pérdida al rojo	12,76	12,70

La explotación de este yacimiento comenzó a fines del año 1945 y la producción hasta la fecha es la siguiente:

En 1946..... 1200 toneladas de caolín lavado
 En 1947 (1er semestre).. 1400 toneladas de caolín lavado

Esto da un idea del incremento de producción en que están empeñados los explotadores de este yacimiento.

En la planta de lavado se producen de 200-300 toneladas mensuales de caolín, siendo destinadas a las siguientes industrias:

Industria cerámica..... 10 %
 Industria de los refractarios 20 %
 Industria del papel 70 %

La explotación se realiza a cielo abierto y se transporta en camiones hasta Balcarce o Buenos Aires.

Es inconveniente para su uso en cerámica fina por su elevado contenido en hierro, pero es apto para la cerámica de color (azulejos, baldosas, etc.)

Este yacimiento es el más racionalmente explotado.

2) Gobernación del Chubut.-

A unos 45 Kmts. de Puerto Madryn, en el Departamento de Gaiman y a 150 mts sobre el nivel del mar, se encuentran los yacimientos de Blaya Dognac, Villanueva, Linares y Hércules.

El yacimiento más importante es el Blaya Dognac que presenta una superficie de más de 40 hectáreas. La explotación comenzó en el año 1940.

La génesis del yacimiento parece deberse a la transformación de los mantos de pórfido cuarcífero existente debajo de un manto calcáreo y de otro superficial arenoso. La transformación parece haber sido notable, pues alcanza profundidades superiores a 7 mts., aunque en algunas partes se encuentra todavía sin transformar, constituyendo una impureza eliminada por lavado.

La masa es áspera y granulosa debido a la presencia de sílice y pórfido no alterado, pero es consistente y poco desmenuzable.

La explotación se realiza, a cielo abierto, conmoviendo el terreno por medio de cargas de pólvora y desmenuando el material con pico y pala. Una vez acumulado se procede a la selección del tipo blanco y rosado, desechando la escoria que se saca fuera de la mina.

En estas condiciones el mineral es transportado para su lavado, por medio de camiones, a las plantas situadas a 80 Km. de la mina, ya que en ésta se carece del agua y energía suficientes.

El material es desmenuado lo mejor posible invertido dentro de la pileta de lavado mediante una tolva. Se mezcla mediante paletas, con el agua y se retira el material más pesado por la parte inferior, bombeando a tanques de sedimentación la lechada de caolín superficial.

Previa decantación, el caolín se retira a filtros prensas y luego a secaderos, dejándole aproximadamente un 30% de humedad.

En estas condiciones el material es transportado a Puerto Madryn y de allí por vapor a Buenos Aires.

La producción de ambos tipos de caolín en cifras comparativas se consignan en la Tabla Nº 8.

Tabla Nº 8

AÑO	TIPO ROSADO (Tons.)	TIPO BLANCO (Tons.)	LAVADO (Tons.)
1941	2943	700	---
1942	2690	653	---
1943	1732	1642	---
1944	3200	2031	---
1945	3000	1900	390
1946	1800	900	750
1947 (+)	800	500	950

(+) Primer semestre.

El mejoramiento de la calidad en el producto lavado hace que la producción de éste sea cada vez mayor y llegue en un futuro no muy lejano a ser el único tipo de caolín explotado por esta compañía.

Las determinaciones químicas sobre el material bruto y lavado de los tipos blanco, rosado y mezclas, tomados de distintas partes del yacimiento, se consignan en la Tabla Nº 9, 10 y 11.

Tabla Nº 9

Tipo Blanco

	1		2	
	Bruto	Lavado	Bruto	Lavado
SiO ₂	71.77	60.35	71.86	69.25
Al ₂ O ₃	19.37	31.10	21.01	24.72
Fe ₂ O ₃	0.80	0.80	1.00	1.00
TiO ₂	0.28	0.10	0.19	0.10
CaO	0.42	---	0.28	---
MgO	vest.	---	vest.	---
Alcalis	0.87	---	1.16	---
Pérdida	7.85	10.91	7.88	8.32

Tabla Nº 10

Tipo Rosado

	1		2	
	Bruto	Lavado	Bruto	Lavado
SiO ₂	62.16	56.95	66.76	62.39
Al ₂ O ₃	30.88	35.80	25.30	29.20
Fe ₂ O ₃	1.00	1.00	1.00	1.00
TiO ₂	0.37	0.05	0.37	0.10
CaO	-----	-----	vest.	-----
MgO	-----	-----	-----	-----
Alcalis	0.86	-----	1.41	-----
Pérdida	10.50	12.12	9.20	10.04

Tabla Nº 11

Mezclas de tipo Rosado y Blanco

	3		4	
	Bruto	Lavado	Bruto	Lavado
SiO ₂	71.42	65.30	70.87	72.69
Al ₂ O ₃	21.72	27.77	22.98	22.90
Fe ₂ O ₃	0.80	0.80	0.70	0.70
TiO ₂	0.28	0.10	0.37	0.10
CaO	-----	-----	-----	-----
MgO	-----	-----	-----	-----
Alcalis	-----	-----	-----	-----
Perdida	8.04	9.27	8.18	7.43

Las muestras 1 y 2 corresponden a una misma toma, separando el tipo rosado y blanco, mientras que las muestras 3 y 4 corresponden a otras zonas del yacimiento.

El TiO₂ parece provenir del rutilo o de la ilmenita que son minerales accesorios al pórfido.

Este caolín quema de color blanco y es apto para su uso en cerámica por presión, ya que para cerámica por colado presenta una característica típica que es la de no mantener la forma del molde una vez floculada la masa dentro de él. La proporción usada en la lechada de colado es de 6% en mezclas con cuarzo, feldespato y mica. En cerámica por presión comparte el 25% de las mismas mezclas.

La distribución de la producción de este yacimiento es como sigue:

Industria cerámica 95%
 Industria del vidrio 5%

Además se exporta al Uruguay cantidades próximas a 50 toneladas anuales para uso cerámico.

El segundo yacimiento de esta Gobernación es el explotado por la Sociedad Minera Alka, establecidos en Dolavón a pocos kilómetros del anterior.

La explotación se realiza de la misma manera y la planta de lavado tiene una producción de 250 toneladas mensuales.

La totalidad de la producción se destina a la industria cerámica

Las cifras correspondientes a los años 1946 y 1947 (1er semestre) es el siguiente:

1946	3000 toneladas
1947	2500 "

El análisis químico dió los siguientes resultados, expresados en la Tabla Nº 12.

Tabla Nº 12

SiO ₂	55
Fe ₂ O ₃	0.80
Al ₂ O ₃	29.
TiO ₂	0.20
CaO	vest.
MgO	0.65
Pérdida	11.0

El color del material calcinado es ligeramente crema.

3) Provincia de Catamarca.

La zona caolínica más importante (7) se halla ubicada en la falda occidental de la sierra de Ambato, entre la Aguada de Mutquin y la quebrada de Sijan, en el Departamento de Pomán.

Las rocas son eruptivas del magma granítico, observándose además esquistos cristalinos alterados que dieron origen a la masa caolínica.

El caolín obtenido contiene apreciables cantidades de cuarzo muy fino casi imposible de separar por los métodos corrientes y que constituye la verdadera razón de la explotación, pues se utiliza en la industria fina del vidrio por su blancura y escasez de hierro.

La explotación de mayor importancia en la actualidad la realiza el Establecimiento Minero "Cerro Blanco" S.A. extrayendo a cielo abierto el material previamente conmovido por cargas de pólvora.

La purificación se realiza en una instalación Raymond cuyo ciclón separa por gravedad tres productos; arena fina tipo Fontainebleau, caolín tipo industrial y caolín tipo laboratorio.

La producción en cifras comparativas desde el año 1939 al 1946 se detalla en la Tabla Nº 13.

Tabla Nº 13

AÑOS	TIPO INDUSTRIAL (tons.)	TIPO LABORATORIO (tons.)
1939	150	30
1940	210	30
1941	210	30
1942	225	30
1943	125	30
1944	180	30
1945	90	30
1946	270	40

El destino de la producción del tipo industrial desde el año 1939 hasta 1946 el siguiente:

- 1939 Industria cerámica 66% ; el resto a la Industria del papel
- 1940/44 Industria cerámica 60% ; Industria del papel 30% y el resto a la Industria del caucho
- 1945 Industria cerámica 90% ; Industria del papel 10%
- 1946 Industria cerámica 40% ; 30% para la fabricación de acumuladores y 10% para la Industria del papel.

El resultado de las determinaciones químicas se consignan en la Tabla N° 14.

Tabla N° 14
Tipo Industrial

	1	2
SiO ₂ soluble	26,80	25,5
SiO ₂ total	64.49	63.75
SiO ₂ insoluble	37,69	38,25
Al ₂ O ₃	32.70	34.08
Fe ₂ O ₃	0.18	0.09
CaO	0.35	0.15
MgO	0.11	0.10
Alcalis	0.08	0.71
Pérdida	2.16	2.00

El caolín tipo laboratorio es utilizado por su blancura y adherencia en la preparación de cosméticos y productos medicinales. Recientemente ha sido aplicado a la industria textil.

Los resultados analíticos obtenidos del análisis de este tipo de caolín se detallan en la tabla N° 15

Tabla N° 15
Tipo Laboratorio

	1	2
SiO ₂ insoluble	2.89	3.5
SiO ₂ soluble	50.24	49.81
SiO ₂ total	53.13	53.31
Fe ₂ O ₃	0.08	0.07
Al ₂ O ₃	35.62	34.95
CaO	vestig.	vestig.
MgO	"	"
Alcalis	0.55	0.45
Pérdida	10.0	10.5

La Sociedad encargada de la explotación de este Yacimiento tiene el propósito de intensificar la producción ampliando la exploración al subsuelo, todavía virgen.

4) Provincia de La Rioja.-

Los yacimientos de esta provincia, análogamente a los de la gobernación de Santa Cruz, constituyen las fuentes caolínicas de menor importancia del país.

La producción corresponde a la de los yacimientos "Juanita del Puerto", situado en el departamento de General Lavalle y "San Juan", "Hércules" y "La Antartica" en el distrito Tres Cerros.

La explotación se realiza a cielo abierto y en forma análoga a las anteriores zonas. La génesis de los depósitos de caolín no está bien estudiada pero parece corresponder a transformaciones de pegmatitas.

La producción del primero de los yacimientos nombrados se destina en casi su totalidad a la industria del papel y la de los restantes a fábricas de cemento blanco, situadas en las provincias de Córdoba y Mendoza.

De las determinaciones químicas realizadas se obtuvieron los resultados señalados en la Tabla Nº 16.

Tabla Nº 16

SiO ₂ insoluble	40,05
" soluble	30,45
" total	70,5
Al ₂ O ₃	22,9
Fe ₂ O ₃	0,16
CaO	vest.
Alcalis	3,28
Pérdida al rojo	3,24

Estos datos analíticos corresponden al yacimiento "Juanita del Puerto". Las restantes determinaciones no pudieron realizarse por la imposibilidad de conseguir muestras.

La producción de esta provincia en los años 1943 al 1945 fué la siguiente :

1943	141 toneladas
1944	296 "
1945	5587 "

5) Gobernación de Santa Cruz.-

Hasta hace un año se explotaban dos yacimientos de importancia denominados "Los Granaderos" y "La Unión", que producían en escala variable.

En la actualidad la producción de esta gobernación la representa la arcilla caolínica obtenida de los yacimientos "La Chula" y "La Araucana", situados en San Julián. El tipo de explotación es a cielo abierto y con cargas de pólvora.

La totalidad de la producción se destina a una firma de la Capital Federal para usos cerámicos. La geología del terreno no ha sido estudiada.

El análisis químico arroja los resultados consignados en la Tabla Nº 17.-

Tabla Nº 17

	LA OHUIA	LA ARAUCANA
SiO ₂ insoluble	13,80	9,75
" soluble	45,60	50,45
" total	59,40	60,20
Al ₂ O ₃	28,68	27,9
Fe ₂ O ₃	2,43	2,83
TiO ₂	0,85	0,50
CaO	0,42	0,39
MgO	vest.	vest.
Alcalis	0,22	---
Pérdida al rojo	7,50	8,0

La producción de los años 1942 al 1945 fué la siguiente:

1942	1813 toneladas
1943	2105 "
1944	593 "
1945	50 "

De la producción del año 1946 y primer semestre de 1947 no hay datos

VI) Aspecto económico. Datos de importación y exportación. Producción nacional. Estado del mercado.-

La composición química de nuestros caolínes brutos y algunas propiedades físicas de los lavados, no permiten independizarnos de la importación de caolín extranjero.

Desde hace poco tiempo se ha intensificado la producción de caolín lavado, en los yacimientos que poseían plantas de beneficiamiento y la instalación de las mismas en los que no las poseían, con el objeto de mejorar la calidad de nuestro producto (concentrando en alúmina y separando sílice y demás impurezas) en una época en que por la existencia de cuotas de importación se ve reducida la introducción de caolínes extranjeros.

A pesar de ello la explotación racional, basada en el estudio de la geología del terreno, aún no se practica y es por ello que la calidad del caolín es tan variable que no puede ser usado en la fabricación de artículos sometidos a especificaciones (sanitarios, etc.).

Es así como en la cerámica por colado el caolín nacional interviene en un 6% en mezclas con arcilla, feldespato y mica, debido a la poca capacidad de endurecimiento y conservación de la forma del molde. En cambio en cerámica a presión participa del 25% de las mismas mezclas.

Datos estadísticos de importación y exportación de caolín de los años 1942 y 1943, por países, en kilogramos y valor en pesos moneda nacional, se detalla en Tabla N° 18.

Tabla N° 18

País	1942		1943	
	Kilogramos	Valor \$	Kilogramos	Valor \$
Brasil	1.720.778	156.559	1.058.194	111.285
Chile	15.278	1.645	37.086	4.894
E.E.U.U.	205.139	38.884	11.181	5.444
Paraguay	27.569	1.584	115.069	3.228
Inglaterra	2.335.153	330.225	4.768.403	695.184

Estos datos fueron extraídos del Anuario del Comercio Exterior de la República Argentina-Año 1943. Los datos estadísticos correspondientes a los años 1944 al 1946 sin discriminación de país de origen y suministrados por la Sección Estadística del Ministerio de Hacienda son los siguientes:

1944	2.772.708 kg	566.518 \$
1945	2.493.957 "	412.959 "
1946	4.956.042 "	876.558 "

Las exportaciones efectuadas por nuestro país en cifras globales, sin discriminación de país de destino, suministrados por la Sección Estadística del Ministerio de Hacienda de la Nación, son las siguientes

1943	17.000 kg	3.509 \$
1944	337 "	732 "
1945	98.265 "	13.065 "
1946	5.000 "	1.079 "

Los valores comparativos de producción nacional desde el año 1936 al 1944 en toneladas y valor en pesos moneda nacional se consignan en los gráficos N° 4 y 5 respectivamente.

En el estudio de cada zona se detallan los datos de producción de cada yacimiento.

Los precios en la actualidad, expresados por toneladas y sobre vagón Buenos Aires, según datos suministrados por la Cámara Argentina de Minería son:

Caolín bruto	85-90 \$
" lavado	160-180"

Estos precios se mantienen desde el mes de Enero del corriente año habiendo experimentado un alza con respecto al año anterior de 30-40 \$ por tonelada de caolín lavado.

GRAFICO Nº 4

Toneladas

11.000

10.000

9.000

8.000

7.000

6.000

5.000

4.000

3.000

2.000

1.000

0

Ano

1936

37

38

39

40

41

42

43

1944

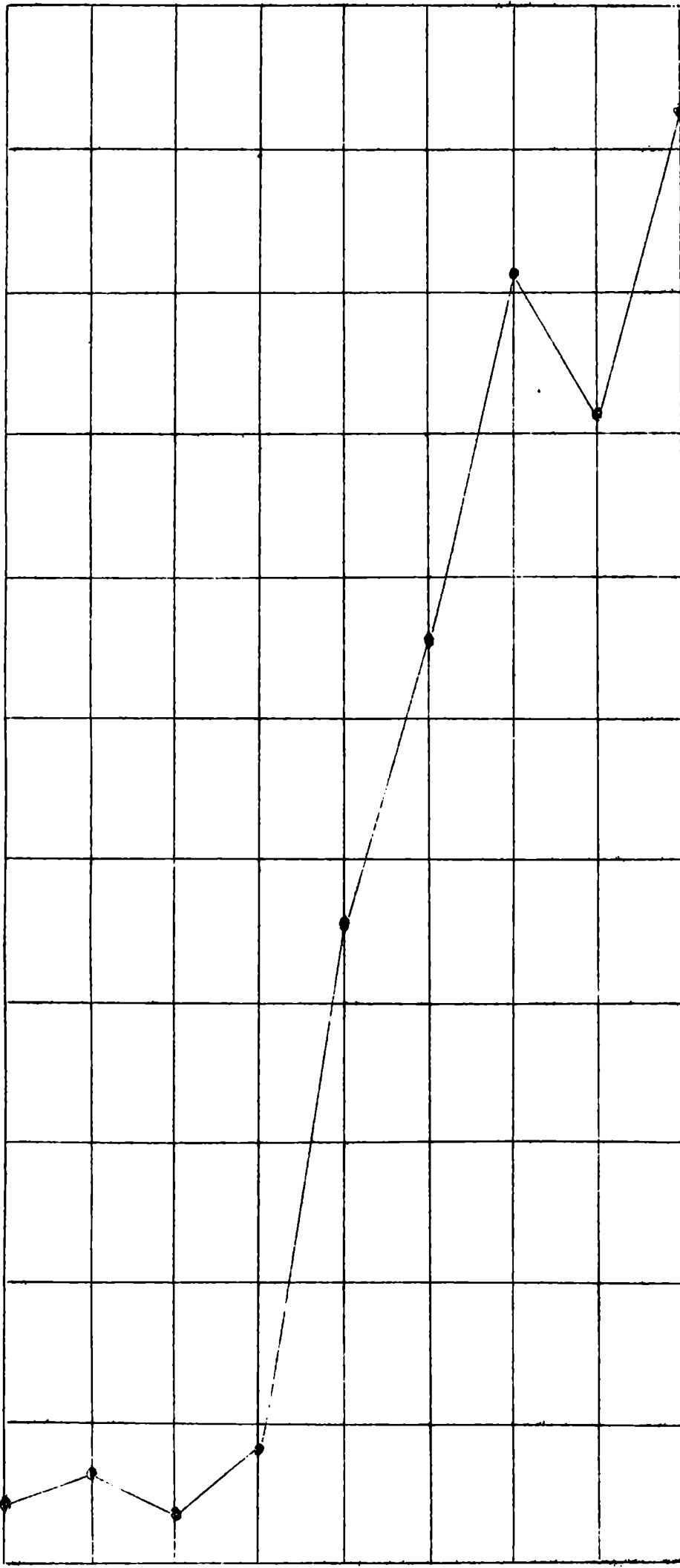
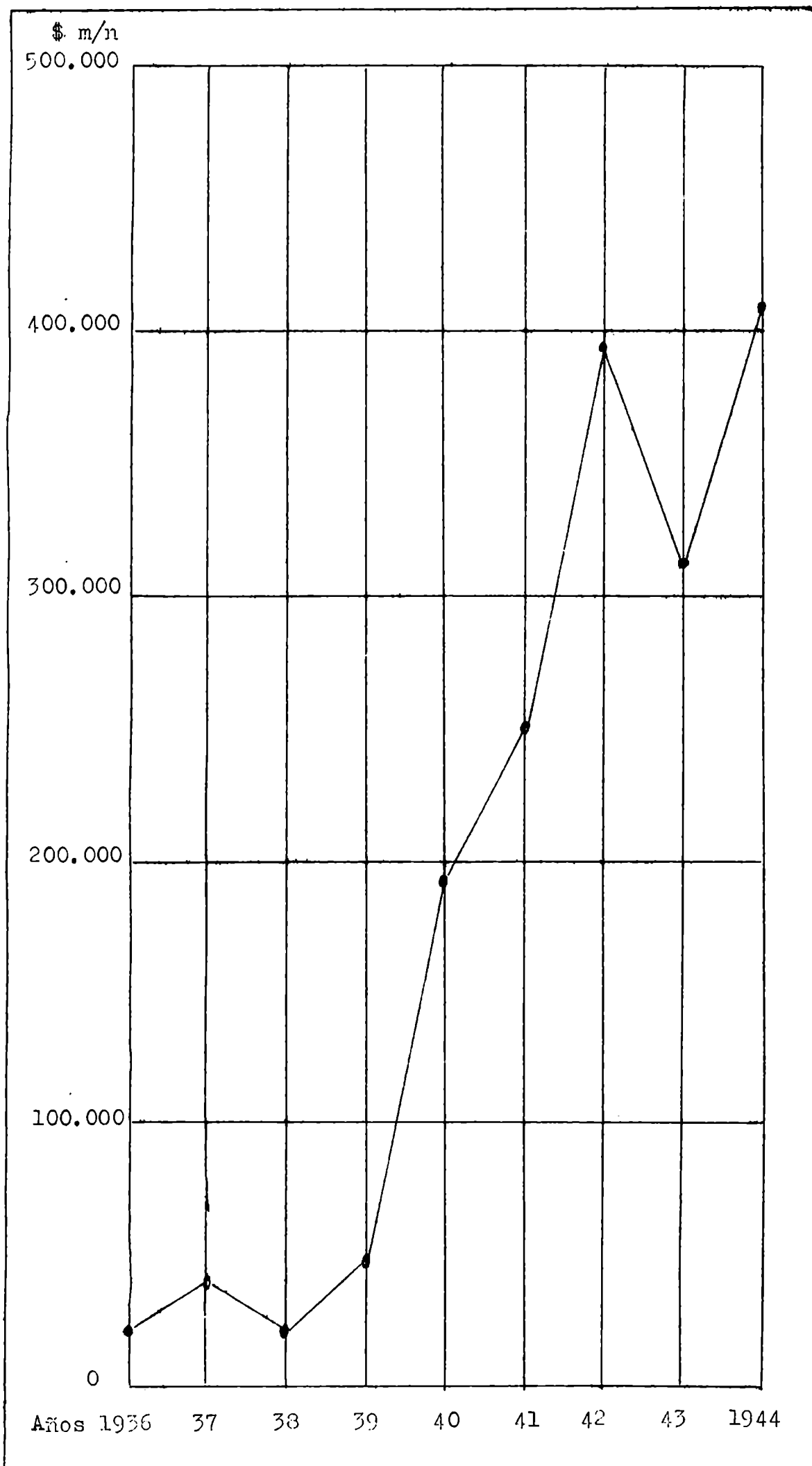


GRAFICO Nº 5



VII) Usos generales del caolín.-

Un ~~dato~~ **detalle** más o menos completo de los usos posibles del caolín (8) es el siguiente:

- 1) **Abrasivo:** Como cemento ligante en ruedas de esmeril y como polvo limpiador
- 2) **Adhesivo:** Ingrediente en la industria del linoleum
- 3) **Industria automotor:** Ingrediente para revestir zapatas de freno. Como material de fricción
- 4) **Cerámica:** Ingrediente para la fabricación de baldosas, artículos vidriados, porcelana, alfarería, terracota blanca, azulejos, etc.
- 5) **Industria química:** Como materia prima para la obtención de sulfato de aluminio, colores para cerámica-Ultramarino (pigmento azul utilizado en la industria del papel)
- 6) **Terapéutica:** Usado como remedio externo e interno en virtud de sus propiedades adsorbentes, especialmente como desecante (eczema húmedo, úlceras abiertas y otras lesiones similares). Como remedio de uso interno se receta para enteritis. Antídoto para casos de intoxicaciones por alcaloides.
- 7) **Construcción:** Materia prima para la fabricación de cemento blanco.
- 8) **Desinfectante:** Ingrediente de polvos desinfectantes.
- 9) **Colorante:** Base inerte para el pigmento rojo carmesí.
- 10) **Electricidad:** Materia prima para la fabricación de aisladores, fichas, etc.
- 11) **Industria del vidrio:** Ingrediente en la fabricación del vidrio
- 12) **Tintas:** Como carga en tintas litográficas, de imprenta, de escribir, etc.
- 13) **Industria del cuero:** Para el terminado y curtido de cueros.
- 14) **Enlozado:** Ingrediente para fijadores de color por temperatura.
- 15) **Pinturas:** Como carga y base de colores.
- 16) **Industria del papel:** Como carga en papeles y cartones, papel de empapelar, etc.
- 17) **Cosmética:** Como carga en polvos para la cara, lápices labiales, etc.
- 18) **Refractarios:** Materia prima para la fabricación de acumuladores, bloques refractarios, ladrillos, etc.
- 19) **Industria del caucho:** Como carga en la fabricación de cubiertas (bandas de rodamiento) y artículos de goma en general.
- 20) **Industria textil:** Como carga en el engomado de telas. Espesante en el **estampado.**

VIII) CONCLUSIONES

- 1) Los yacimientos productores de caolín, de mayor importancia, hállanse ubicados en las provincias de Buenos Aires y Catamarca y en el territorio del Chubut, siguiéndole en orden de importancia la provincia de La Rioja y el territorio de Santa Cruz.
- 2) De la información recogida por el suscripto en fuentes industriales del país se infiere que nuestros caolines, hasta el momento, no pueden suplantar a los importados por no llenar determinadas condiciones necesarias para ciertas industrias, a saber:
 - a) Uniformidad de calidad para la fabricación de artículos sometidos a especificaciones
 - b) Floculación correcta y conservación de la forma en la cerámica por colado.
 - c) Tamaño coloidal de las partículas necesario para la industria del cuero, papel de calidad, tintas, pinturas, etc.
- 3) En ciertos usos cerámicos por presión nuestros caolines pueden reemplazar a los importados y se los aprovecha, según la práctica industrial, en proporción del 25 % en mezclas con feldespato, mica y arcilla, mientras que en cerámica por colado interviene solamente en un 6% de las mismas.
- 4) Con el objeto de salvar los inconvenientes de la actual falta de homogeneidad de nuestros caolines, y con el propósito de ampliar sus usos a otras industrias, es de importancia estimular la explotación racional de los yacimientos de acuerdo a la geología del terreno y encargando a personal técnico el contralor de la producción de calidades uniformes.
- 5) De los análisis efectuados por el suscripto, sobre muestras correspondientes a yacimientos en explotación, y de los resultados que éstos caolines han dado en su uso industrial, se desprenden las siguientes comprobaciones:
 - a) La presencia de sílice libre o combinada en forma de feldespato, mica, etc. en los caolines lavados (ver tablas analíticas) no interfiere con su aprovechamiento industrial.
 - b) La concentración de alúmina es baja, aún en los caolines lavados, excepto los correspondientes al yacimiento "Cerro Segundo" de la provincia de Buenos Aires (Tabla 7). El inconveniente de éste para su uso en cerámica fina, radica en su elevado contenido de hierro.
 - c) El contenido férrico en general es elevado, si bien hacen excepción los caolines de Catamarca (Tablas 14 y 15) y algunos del Chubut (Tablas 9 - 10 y 11)
 - d) El contenido en fundentes y álcalis y las pérdidas por calcinación son bajos y sin significación industrial.
- 6) La composición química de los productos estudiados es más próxima a la de las arcillas que a la de los caolines típicos, pero tanto los productores como los usuarios los denominan caolines.
- 7) La aptitud de un caolín para un determinada industria no puede ser predicha por el análisis químico y es necesario complementar su estudio con ensayos de carácter físico (comportamiento térmico, desarrollo de color, resistencia, tipo de fractura, etc. de los bizcochos fabricados).

Lí) Bibliografía

- 1) Publicación del Museo de la Dirección de Minas y Geología.
- 2) Bernaola V. Contribución al estudio de los feldspatos y arcillas... Tesis doctoral (Año 1911)
- 3) Poucher - Perfums, Cosmetics and Soap Tomo I - Pág.229.
- 4) The Kaolin Minerals - U.S.Geol. Survey - Prof. Paper N° 165 (Año 1931)
- 5) Searle A. The Chemistry and Physics of clay and others related, materials.
- 6) Searle A. Refractory Materials.
- 7) Angelelli -- Boletín N° 50 de la Dirección de Minas y Geología de la Nación.--
- 8) Gregory -- Usages and applications of chemicals and related materials.

Mano de la Dirección