

# ACTIVACIÓN MECÁNICA DEL CAOLÍN COMO VÍA PARA LA FABRICACIÓN DE AZUL ULTRAMAR

OSCAR JAIME RESTREPO BAENA

*Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. [ojrestre@unalmed.edu.co](mailto:ojrestre@unalmed.edu.co)*

JOSE PEDRO SANCHO MARTÍNEZ

*Catedrático de Metalurgia. E.T.S.I. Minas de Oviedo*

Recibido para revisar 15 de Mayo de 2003, aceptado 7 de Septiembre de 2003, versión final 3 de Octubre de 2003

**RESUMEN:** La molienda del caolín en molinos de anillos causa una destrucción progresiva de la estructura cristalina original. Los estudios granulométricos demuestran que la molienda de los granos de caolín se produce por fuerzas de cizalladura, ocasionando un deslizamiento de los planos que conforman las partículas, distorsionándolas y aglomerándolas. El estudio de rayos X de mostró una pérdida casi completa de la estructura cristalina. Los análisis de DTA y TGA mostraron que la pérdida del agua de composición interna se produce desde el momento que comienza el calentamiento. Los estudios de microscopía electrónica de barrido muestran granos de forma y tamaño irregular que difieren notablemente de la muestra original.

Con las muestras de caolín activado mecánicamente, se fabricó el pigmento Azul Ultramar utilizando un horno de tubo, los resultados obtenidos muestran un producto de características de calidad comparables a los conseguidos utilizando el caolín calcinado (10). Este estudio muestra que la activación mecánica del caolín, puede convertirse en una alternativa a la calcinación, proceso que actualmente se realiza a nivel industrial.

**PALABRAS CLAVE:** Caolín, Azul Ultramar, molienda, activación mecánica

**ABSTRACT:** Mill of kaolin in mills of rings causes a progressive destruction of their structure original. The granulometrics studies demonstrate that mill of the grains of kaolin is produced by shear forces occasioning a slip of the plans that conform the particles, warping and agglomerating them. The study of X-rays showed an almost complete loss of the crystalline structure. The analysis of DTA and TGA showed that the loss of the water of internal composition is produced from the moment that heating begins. The studies of scanning electronic microscopy show irregular grains and irregular size that they differ notably of the original pattern.

With the patterns of kaolin mechanically activated, ultramarine blue was manufactured utilising an oven of tube, the got outputs show a product of characteristics of comparable quality to them got utilising calcined kaolin. This study shows that mechanic activation is an interesting alternative to calcination, process that now is carried out to industrial level.

**KEY WORDS:** Kaolin, ultramarine blue, milling, mechanic activation

## 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de fabricación de Azul Ultramar requiere la utilización de caolín como materia prima fundamental (9, 10), ya que el mismo sirve de base para conformar la estructura molecular del pigmento. Para poder utilizar el caolín, previamente debe recurrirse a la calcinación (activación térmica) con el fin de liberar el agua de composición interna que se encuentra al interior de la molécula, ya que la misma ocasiona efectos negativos en las características de calidad del pigmento, tal y como se ha podido demostrar en trabajos previos realizados tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial (5, 6).

Estudios anteriores realizados en el Departamento de Metalurgia de la Escuela de Minas de Oviedo (7) habían demostrado que la activación mecánica de materias primas arcillosas, por medio de una adecuada molienda, podía dar lugar a una destrucción de la estructura cristalina y la liberación del agua de composición interna del producto molido.

Teniendo en cuenta lo anterior se procedió a ensayar la activación mecánica del caolín como vía alternativa a la calcinación con el fin de conseguir un material en unas condiciones tales que permitieran su formulación para fabricar Azul Ultramar.

Para realizar éste estudio se trabajó con dos caolines diferentes de los cuales se conocía su respuesta al utilizarlos como materia prima para fabricar Azul Ultramar, ellos eran un caolín China Clay (IG) y el caolín asturiano de la mina Teresa, éste último procedente del rebose de un hidrociclón en donde se realizó su clasificación por tamaño, habiendo sido lavado previamente.

Los dos materiales de partida fueron llevados a un molino de anillos en el cual se realizó una etapa de molienda, el producto final se sometió posteriormente a análisis diversos; dichos análisis fueron la determinación del tamaño de grano en el Lumosed, la determinación de la estructura cristalina en el

equipo de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial en la termobalanza y microscopía electrónica de barrido con el fin de conocer las características que presentaban los granos de caolín una vez finalizado el proceso. A continuación se realizó la formulación para fabricar azul, la cual se llevó a un horno de tubo.

La importancia y aporte de este trabajo radica en el hecho de presentar una vía alternativa (activación mecánica) al proceso de calcinación el cual es el tradicionalmente utilizado para fabricar el Azul Ultramar.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una vez caracterizadas las muestras y habiendo realizado la activación mecánica de los caolines en un molino de anillos, se procedió a formularlos a fin de evaluar su respuesta al fabricar Azul Ultramar; las distintas mezclas se prepararon utilizando como referencia caolines calcinados en condiciones normales de trabajo, el caolín IG a 800°C y el Teresa a 680°C; se utilizaron también los mismos caolines crudos (sin calcinar) que no fueron sometidos a molienda. Todas las muestras de azul obtenidas fueron pesadas, lavadas y evaluadas en calidad utilizando coordenadas de color, para ello se hicieron aplicaciones en pintura.

Los resultados obtenidos en los estudios llevados a cabo se presentan en el apartado siguiente.

## 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La Tabla I presenta los valores del análisis granulométrico realizado en el Lumosed; allí se observan los porcentajes acumulados para cada grupo de tamaños (en micras), para cada uno de los estados estudiados: caolín crudo, molido cinco minutos y molido diez minutos.

**Tabla 1.** Análisis granulométrico de muestras.

Origin		Moli 5 min		Moli 10min	
Q (%)	D ( $\mu\text{m}$ )	Q (%)	D ( $\mu\text{m}$ )	Q (%)	D ( $\mu\text{m}$ )
<b>Caolín IG</b>					
10	-	10	0.84	10	0.89
20	1.49	20	1.82	20	1.64
30	3.93	30	2.71	30	3.03
40	5.06	40	3.45	40	4.65
50	6.71	50	4.78	50	5.99
60	8.19	60	5.90	60	8.53
70	10.09	70	7.83	70	10.38
80	13.04	80	9.84	80	12.86
90	14.73	90	13.27	90	14.91
100	17.15	100	18.36	100	21.00
<b>Caolín TR</b>					
10	1.17	10	0.96	10	0.81
20	1.78	20	2.00	20	2.01
30	2.19	30	3.07	30	3.08
40	2.65	40	4.38	40	4.48
50	3.00	50	6.30	50	6.16
60	3.41	60	8.96	60	8.93
70	3.92	70	11.82	70	12.22
80	4.64	80	15.72	80	15.33
90	5.42	90	21.41	90	18.04
100	6.80	100	29.00	100	23.00

Q (%) es el porcentaje de material acumulado.

D ( $\mu\text{m}$ ) es el tamaño medio de las partículas.

Las Figuras 1 y 2 muestran los resultados del estudio de difracción de rayos X realizado a los caolines en estado original y molido durante diferentes tiempos; se presenta el difractograma correspondiente al caolín IG calcinado para comparar el resultado con el obtenido al realizar la activación mecánica. Del caolín Teresa se presenta el difractograma de una muestra micronizada en molino de bolas durante 16 horas.

Las condiciones de operación de la termobalanza utilizada durante los ensayos termogravimétricos realizados sobre las muestras estudiadas fueron las siguientes:

Peso de muestra                    200 mg  
 Velocidad de calentamiento    6 °C/min  
 TGA                                    100 mg

DTA

100  $\mu\text{V}$ 

Atmósfera

N<sub>2</sub>

En las Figuras 3 y 4 aparecen representadas tanto las curvas del estudio gravimétrico (TGA), como las del estudio térmico diferencial (DTA). La figura 5 corresponde a las fotografías del microscopio electrónico de barrido y en ellas es posible determinar los principales rasgos característicos de las muestras molidas.

La Tabla 2 presenta los resultados de calidad obtenidos de los azules fabricados con los productos estudiados. En la tabla aparecen los valores de coordenadas de color L, a, b leídas en pintura realizadas con resina alquídica.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tanto en el caolín IG como en el Teresa, se observa que el molino además de romper la estructura de las partículas produce cizalladura, generando rotura entre las capas teraédrica (sílice) y octaédrica (alúmina) que componen estructuralmente el caolín.

**Tabla 2.** Coordenadas de color de los productos.

Muestra	L	a	b
<b>Caolín IG</b>			
Calcin 800°C	38.8	15.6	-45.4
Moli 5min	41.7	12.3	-40.7
Moli 10min	40.5	10.2	-38.6
Crudo	39.4	9.8	-38.3
<b>Caolín TR</b>			
Calcin 680°C	40.2	8.9	-36.7
Moli 5min	43.1	8.1	-39.4
Moli 10min	41.2	10.2	-41.1
Crudo	44.9	6.9	-35.8
Microniz 16 h	45.0	4.3	-33.0

La acción cizallante del molino queda clara en las Figuras 1 y 2 en donde se presenta la respuesta a la difracción de rayos X; la cizalladura generada por el molino ocasiona una rotura de las fuerzas ligantes (OH) entre las capas que componen la estructura cristalina del caolín, ocasionando su pérdida.

Las fuerzas cizallantes no se presentan en todos los molinos y la evidencia se encuentra al realizar el micronizado del caolín en un molino vibratorio que utiliza bolas de alúmina como medio de molienda, en este caso se produce rotura y fragmentación de las partículas, pero la estructura cristalina permanece intacta tal y como aparece en la Figura 2d, si bien las partículas presentan un menor tamaño, sobre ellas no se ha producido la activación mecánica.

La curva 1 de la Figura 3 muestra cual es la respuesta térmica (DTA) del caolín IG crudo al incrementar la temperatura; a los 550°C se produce un pico endotérmico producto de la pérdida de agua de composición interna de la muestra (calcínación), la cual genera una pérdida de peso (curva 2) aproximada de un 12,5% (TGA). Una vez que el caolín ha sido calcinado no presenta ningún tipo de reacción cuando se incrementa nuevamente la temperatura (curvas 3 y 4) no hay pérdida de peso ni reacción alguna que implique pérdida o ganancia de calor.

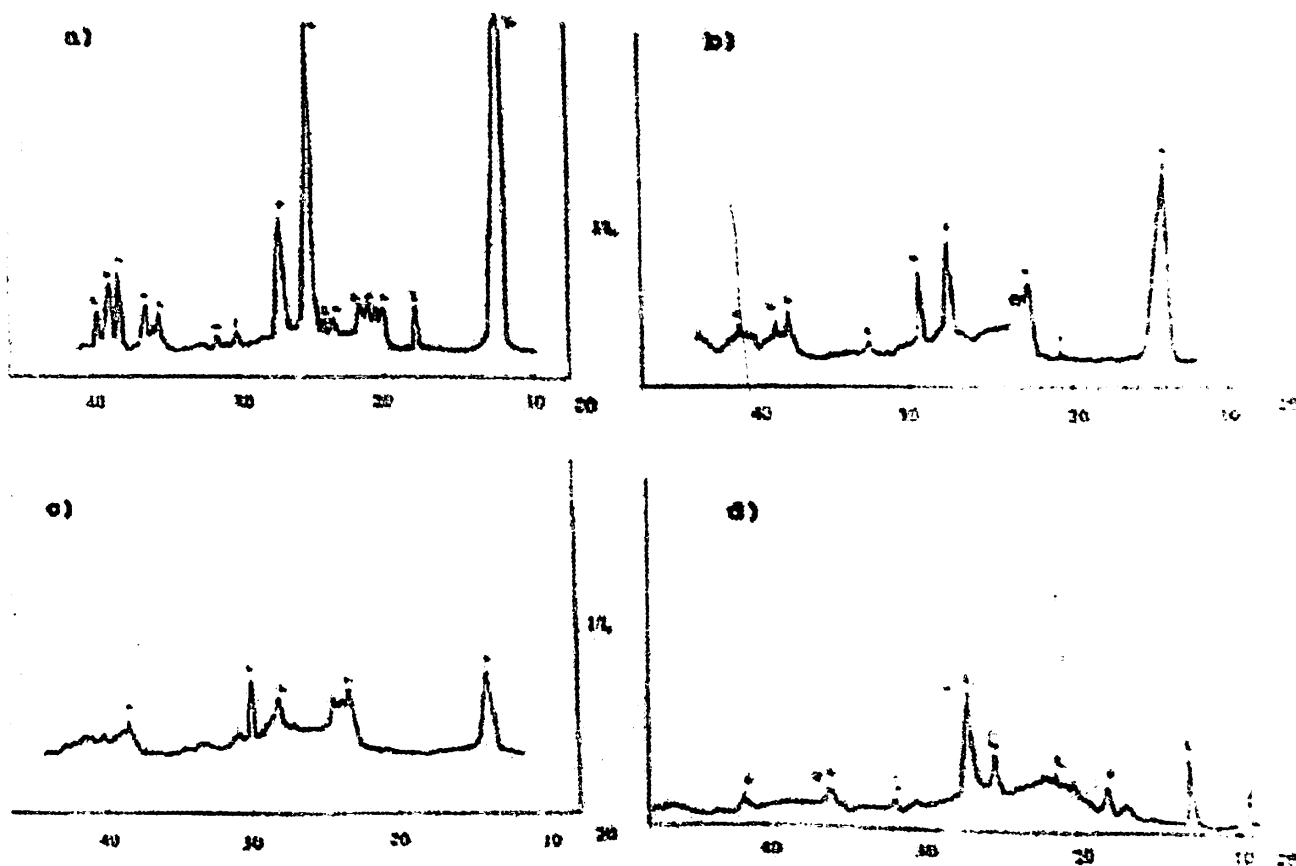
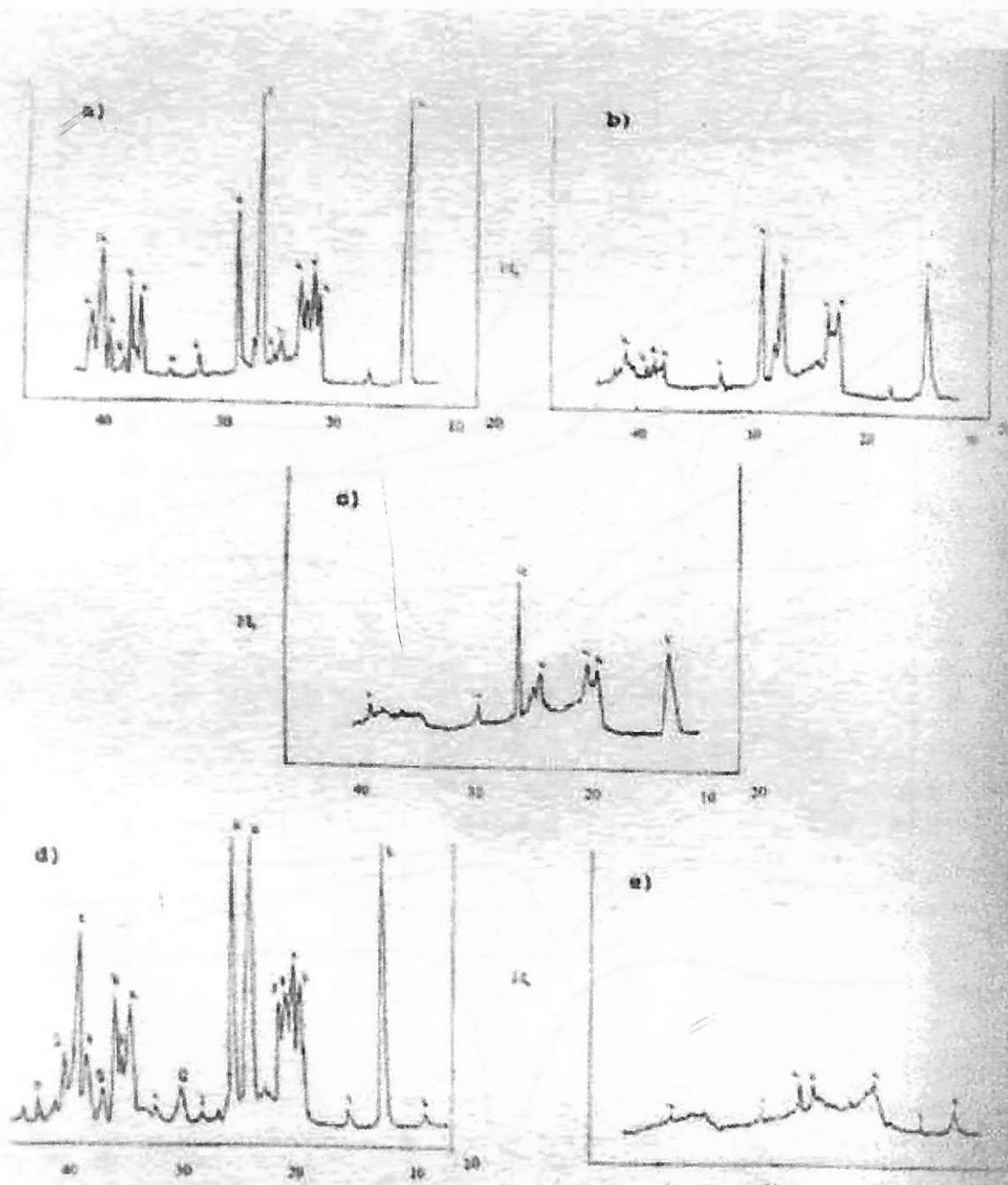


Figura 1. Difractogramas de las muestras. Caolín IG molido a) Crudo b) Molido 5 min c) Molido 10 min d) Calcinado





**Figura 2.** Difractogramas de las muestras. Caolín TR molido

a) Crudo b) Molido 5 min c) Molido 10 min d) Micronizado 16 horas e) Molido 10 min secado 300°C

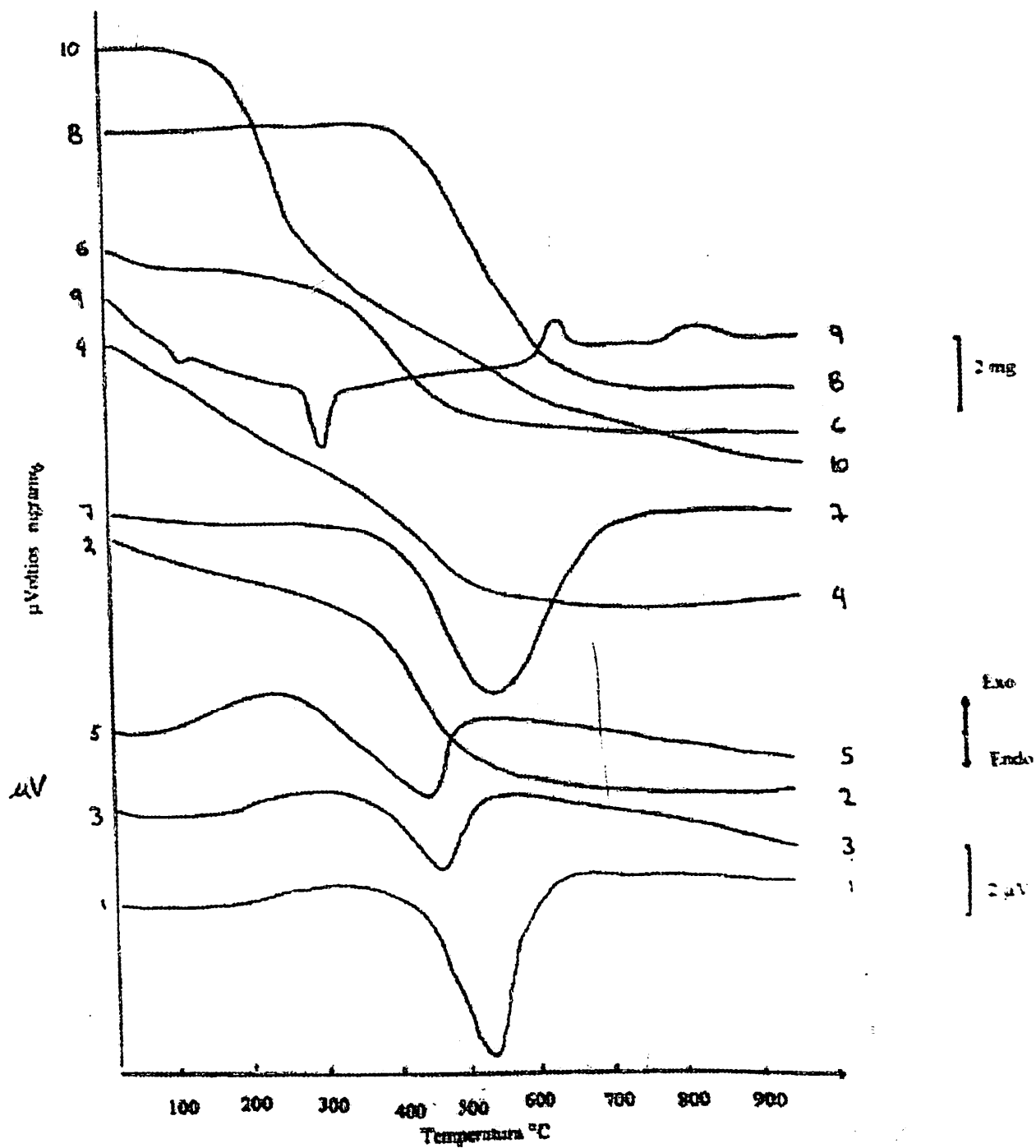
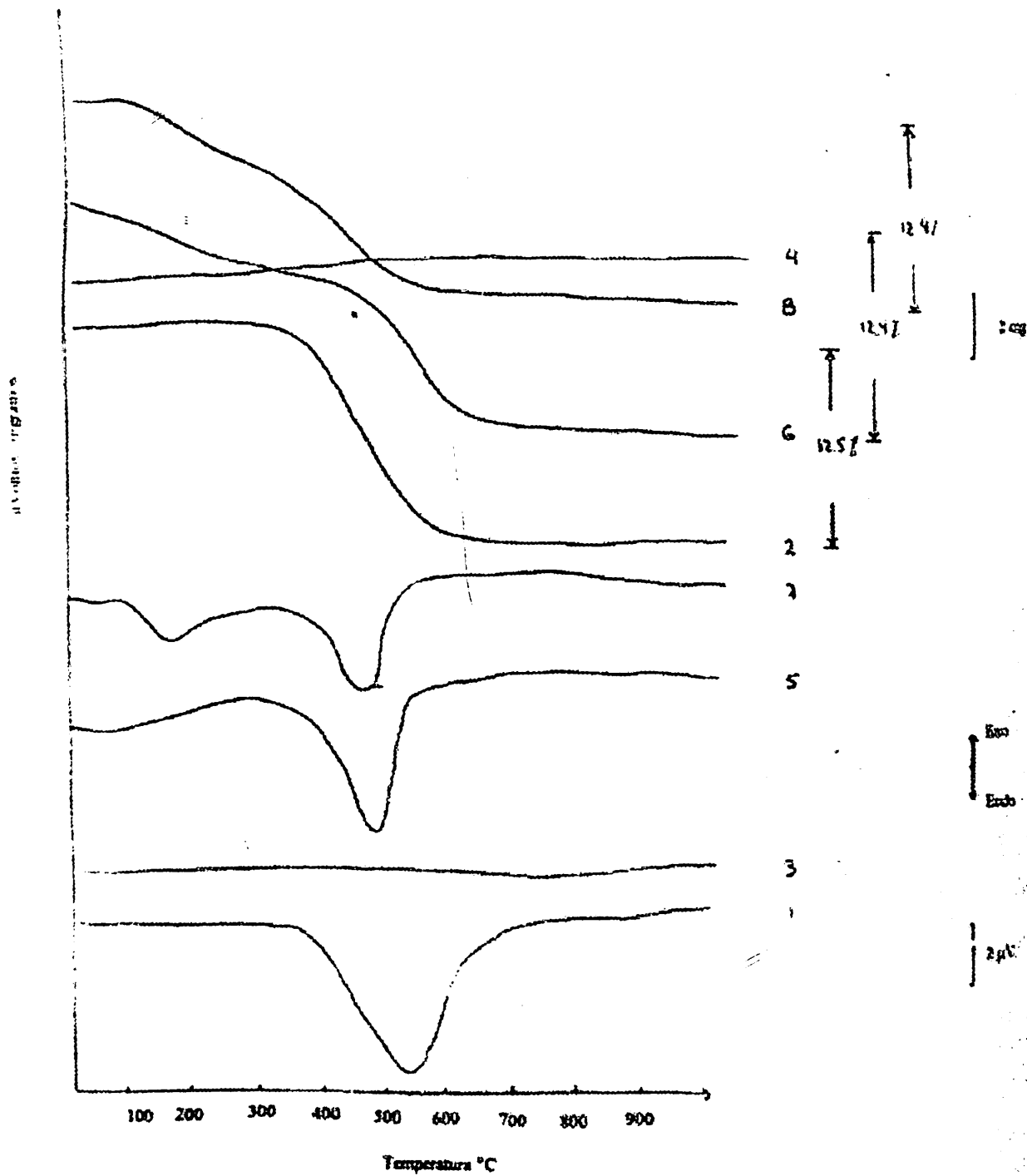


Figura 3. Curvas de calentamiento. Análisis termogravimétrico. Activación mecánica del caolín IG 1) DTA Crudo 2) TGA Crudo 3) DTA Calcinado 4) TGA Calcinado 5) DTA Molido 5 min 6) TGA Molido 5 min 7) DTA Molido 10 min 8) TGA Molido 10 min



**Figura 4.** Curvas de calentamiento. Análisis termogravimétrico. Activación mecánica del caolín TR 1) DTA Molido 5 min 2) TGA Molido 5 min 3) DTA Molido 10 min, secado 100°C 4) TGA Molido 10 min, secado 100°C 5) DTA Molido 10 min, secado 300°C 6) TGA Molido 10 min, secado 300°C 7) DTA Micronizado 16 horas 8) TGA Micronizado 16 horas 9) DTA Azul Ultramar con caolín molido 10 min 10) TGA Azul Ultramar con caolín molido 10 min

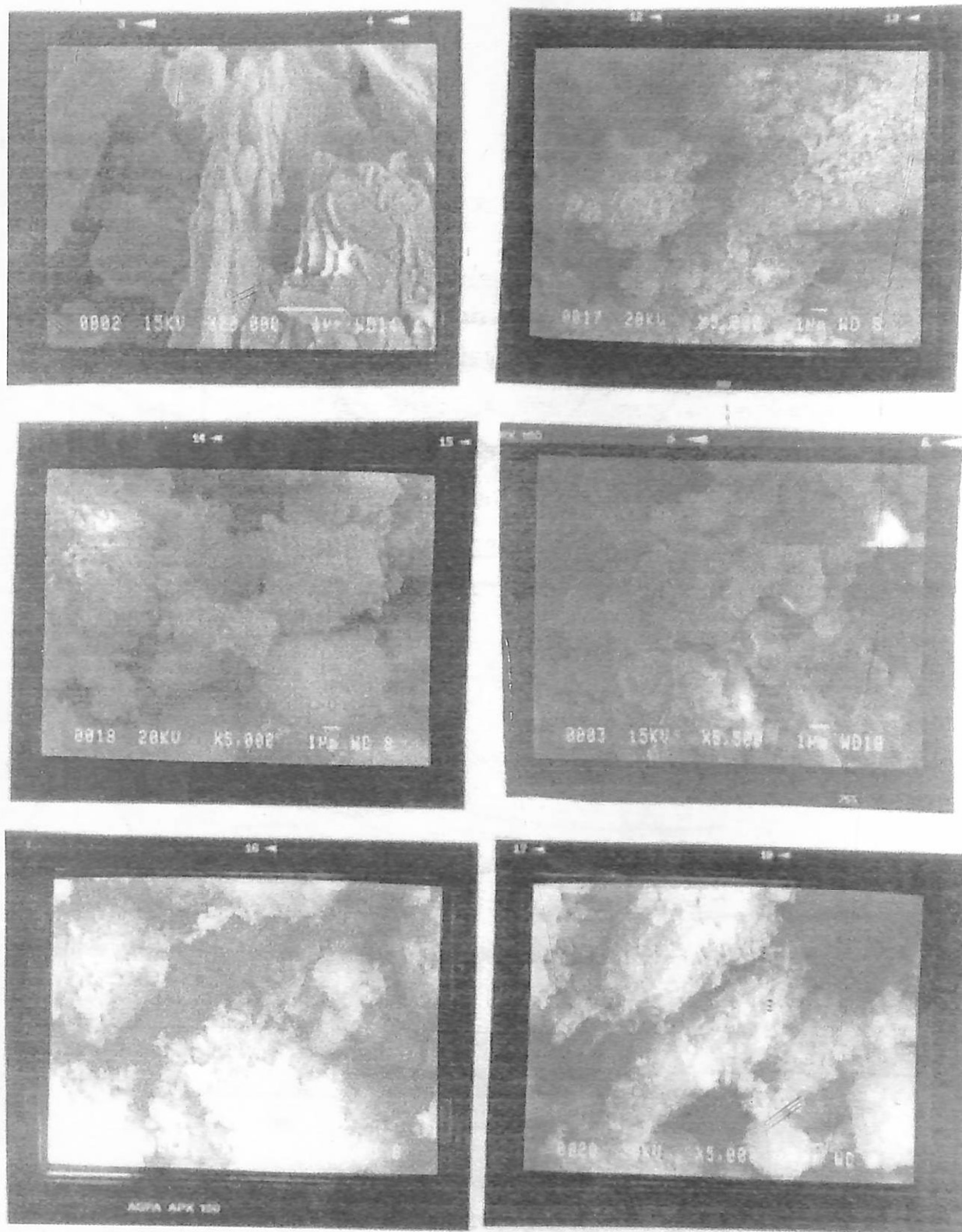


Figura 5. Activación mecánica del caolín. SEM. a) IG Seco. b) y c) IG Molido d) TR Seco e) y f) TR Molido



Al moler el caolín durante 5 y 10 minutos (curvas 5 a 8) se aprecia la acción de la activación mecánica. Al comenzar el calentamiento se produce una pérdida de peso que no está concentrada en una única temperatura, sino en un intervalo más amplio, a los 300°C se ha perdido un 5% del peso total, el pico endotérmico se adelanta hasta los 480°C y es más pequeño. Todo lo anterior es un indicio de la destrucción de la red cristalina y la liberación del agua de composición interna, la cual se remueve por evaporación con el incremento de la temperatura.

En el caolín Teresa (Figura 4) la respuesta obtenida es muy similar a la observada en el caso anterior. Luego de 5 y 10 minutos de molienda (curvas 1 a 4) el agua comienza a liberarse rápidamente al aumentar la temperatura, el pico endotérmico se ha adelantado pasando de 505°C a 460°C y su tamaño es menor, además que la pérdida de peso con la temperatura es más rápida; al secar la misma muestra previamente a 300°C (curvas 5 y 6) se pierde casi un 7% del peso total de la muestra. La activación mecánica ha procedido correctamente.

Se observa un contraste mayor al estudiar la muestra micronizada en molino de bolas durante 16 horas (curvas 7 y 8); la activación mecánica no se ha producido y el termograma es completamente similar al del material original, aunque el tamaño de partícula sea menor. Se observa un pico endotérmico a los 550°C y a él va asociada una pérdida de peso de 12,9%, cercana a la presentada por el material de partida.

Los resultados obtenidos en el estudio de microscopía electrónica de barrido (Figura 5) muestran productos irregulares; las partículas se encuentran aglomeradas, mostrando un tamaño mayor que las del producto no activado, confirmando los resultados del análisis granulométricos. La forma de las partículas es irregular y la superficie es rugosa, en oposición a las lisas y pulidas que presentan los productos originales.

Teniendo en cuenta los resultados de la activación mecánica, se realizaron ensayos de fabricación de Azul Ultramar en un horno de

tubo utilizando caolines que no habían sido previamente calcinados. En la tabla 2 aparecen los resultados de esos ensayos.

Los productos que se dejaron como referencia (fabricados con caolines calcinados) arrojaron resultados que sirven para determinar la validez de utilizar caolines activados mecánicamente como alternativa a la calcinación, teniendo claro que la utilización de los caolines no calcinados (crudos) produce azules de calidad deficiente. Estos azules presentan una tendencia verdosa (valor muy bajo de la coordenada a); mientras tanto la coordenada b indica una tendencia amarillenta; además, presentan un bajo poder de coloración.

Al utilizar caolín IG activado mecánicamente los valores de los parámetros de calidad son buenos; se trata de productos oscuros, menos rojizos y menos azules que la muestra de referencia.

En cuanto al caolín Teresa, la activación mecánica arroja mejores resultados que la calcinación. El mejor resultado se obtiene con las muestras de caolín molido diez minutos, pues los productos son más rojizos y azules incluso que los fabricados con caolín calcinado.

Al utilizar el caolín micronizado durante 16 horas sin calcinar, se obtiene un producto de baja calidad muy similar al conseguido utilizando el caolín crudo ya que su tendencia es a ser verde y amarillento.

Las curvas 9 y 10 de la Figura 4 muestran respectivamente la respuesta térmica (DTA) y gravimétrica (TGA) obtenida al fabricar Azul Ultramar utilizando caolín Teresa molido durante diez minutos. Como puede verse el pico exotérmico ubicado a los 650°C se presenta bien definido, esto indica que la reacción en este punto se produce y da lugar a la formación de la molécula de ultramar.

Con todo lo anterior se comprueba que la activación mecánica influye de una manera positiva en el proceso de fabricación de Azul Ultramar. Se considera entonces que sería importante estudiar un poco más esta posibilidad de actuación. La activación mecánica es, pues, un camino abierto a la investigación que podría continuarse,

ensayando nuevos tiempos de molienda con el fin de conseguir la mayor activación posible del caolín de partida. Así mismo podrían ensayarse nuevos tiempos y temperaturas de reacción en el horno de tubo con el fin de conseguir un buen azul, ya que no necesariamente las condiciones utilizadas en este estudio son las ideales.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desea agradecer al Catedrático de Siderurgia L. F. Verdeja y a las doctoras P. García C. y J. M. Ayala por su imprescindible colaboración en la realización de los ensayos y la interpretación de los mismos.

### BIBLIOGRAFÍA

1. BROWN, G. (1972) "The X ray identification and cristal structures of the clay minerals". *Mineralogical societ Clay minerals group*. London, 544 p.
2. CATEDRA DE METALURGIA E.T.S.I.M.O. Departamento de Ciencia de los Materiales. Prácticas de metalurgia. Servicio de publicaciones Universidad de Oviedo. 280 P.
3. CRUZ, M. y otros. The nature of the interlayer bonding in kaolin minerals. S.f. pp.35-46
4. HANDBOOK of chemistry and physics. Student edition. CRC Press. Londres, 1988.
5. HARMAN, G. AND FRAULINI, F. (1940) Properties of kaolinite as a function of its particle size. *J. Am. Ceram. Soc.* 23, pp. 252-254.
6. KORNEVA, T. A. AND YUSUPOV, T. S. (1976) High temperature behaviour of kaolinite after superfine grinding. *Proc 1<sup>st</sup> Europ. Symp of thermal analysis*. Salford, U.K.
7. MOORE, D. And REYNOLDS, R. (1989) "X ray difractional the identification and analysis of clay minerals". Oxford University Press, 332 p.
8. POPPL, L. y otros. (1976) Premullite state during thermal trasformation of clays. *Proc 1<sup>st</sup> Europ. Symp of thermal analysis*. Salford, U.K.
9. RESTREPO, O. SANCHO, J. P. (1995) "Pigmento Azul Ultramar: Caracterización del proceso y producto" Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.
10. RESTREPO, O. SANCHO, J. P. (1996) "Caracterización de materias primas para la Fabricación de Azul Ultramar" *RDM Revista de Minas*. Universidad de Oviedo. Primer y Segundo semestres. No 13 y 14. pp. 73 - 81
11. TAKAHASHI, H. (1957) Effect of dry grinding of kaolin minerals. *Proc. Nat. Conf. Clays and clay minerals*, 6<sup>th</sup>. Berkeley.
12. TODOR, D. (1976) *Thermal analysis of minerals*. Ed. Abacus press USA.
13. VERDEJA, L. F. (1980) Activación térmica y mecánica de los materiales aluminosos. Tesis Doctoral Universidad de Oviedo.
14. WORRAL, W. E. (1986) *Clays and ceramic raw material*. Elsevier. Applied science publishers. 2<sup>da</sup> ed. London, 238p.