Comportamiento coloidal de un caolín deshidratado

*¹B. FERRARI, ²R. MORENO Y F.F. LANGE¹

¹Materials Department, University of California, Santa Barbara, California 93106, USA.

²Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28500 Arganda del Rey, Madrid, España.

El control coloidal de suspensiones permite desarrollar fuerzas atractivas de corto alcance entre partículas, a partir de las cuales se puede aumentar la viscosidad de una suspensión estable hasta proporcionarle la plasticidad deseada. Las suspensiones de caolín poseen elevada plasticidad, pero en aplicaciones que requieren una elevada densidad y control dimensional, la extracción del agua durante el secado y deshidroxilación puede originar grietas y defectos como consecuencia de la elevada contracción. En aplicaciones de este tipo se prefiere utilizar un caolín deshidratado, lo que supone la pérdida de plasticidad. En este trabajo se parte de un caolín deshidratado, con el cual se estudian las condiciones de defloculación utilizando tanto un defloculante (HTMA) que genera interacciones de tipo electrostático entre partículas, como un polielectrolito (PAA) que genera repulsiones electroestéricas entre las mismas. Se estudian las propiedades reológicas de suspensiones del caolín calcinado molido y sin moler en función de la concentración de defloculante y del contenido en sólidos. Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de defloculación, se procede a la adición de diferentes concentraciones de sales con el fin de promover la formación de una estructura a través de fuerzas atractivas de corto alcance. Se han realizado ensayos previos de conformado por filtración con presión de las distintas suspensiones, observándose un significativo aumento de la densidad en verde en el caolín molido.

Palabras clave: Caolín deshidratado, reología, fuerzas de corto alcance, comportamiento coloidal

Colloidal behavior of a dehydrated kaolin

Short range attractive forces between particles can be developed by controlling the surface chemistry of particles in slurries. One method is to add salt to a dispersed slurry, which not only increases the slurry viscosity, but also imparts desirable plasticity to a consolidated powder compact. Consolidated kaolin is sufficiently plastic without further changes in chemistry, but for applications where a high relative density and dimensional control are needed, the elimination of water during drying and from the kaolin itself can produce cracks. For such applications, the use of a dehydrated kaolin is preferred. In this work, conditions for dispersing dehydrated kaolin are studied by using either an electrostatic deflocculant (TMAH) or a polyelectrolyte (PAA) that provides an electrosteric repulsive network between particles. Rheological properties of slips prepared from as-received and ball milled powders are studied as a function of the dispersant concentration and the solids loading. Optimal dispersing conditions have been identified and salt has been added to develop a weakly attractive particles network to produce plastic consolidated bodies. The effect of the added salt on the rheological properties of the slurries and consolidated bodies are reported.

Key words: Dehydrated kaolin, rheology, short range forces, colloidal behavior

1. INTRODUCCIÓN

La estabilidad de suspensiones de caolines y arcillas se ha estudiado tradicionalmente en términos de la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), según la cual la energía neta de interacción entre partículas en suspensión es suma de un término de atracción de Van der Waals y uno de repulsión electrostática generada por la formación de dobles capas eléctricas. En la representación gráfica del potencial de interacción frente a la distancia entre partículas, la teoría DLVO predice la existencia de un mínimo primario en el que las partículas entran en contacto directo (coagulación) y un mínimo secundario a mayores distancias, en el que las partículas no se tocan directamente (floculación). Según esta teoría, al aumentar la concentración de electrolito la longitud de Debye (espesor de la doble capa) disminuye y, con ella, la repulsión entre dobles capas, lo que origina el colapso

de las partículas en un pozo atractivo de potencial en el que predomina la atracción de Van der Waals.

Sin embargo, se ha demostrado la existencia de fuerzas oscilatorias de corto alcance a altas concentraciones de electrolito (fuerzas de hidratación). Estas fuerzas, que tienen su origen en la solvatación de superficies, son repulsivas y proporcionan estabilidad incluso para altas concentraciones de electrolito, en contra de la coagulación predicha en la teoría DLVO. Velamakanni *et al* (1) observaron que al añadir sales a suspensiones bien defloculadas de alúmina (pH=4) la suspensión floculaba, pero la viscosidad obtenida era un orden de magnitud inferior a la de suspensiones coaguladas (preparadas al pH isoelectrico) y la densidad tras la compactación era muy superior. Esto evidencia una interacción entre partículas muy diferente en cada caso. Estos resultados ponían de manifiesto la posibilidad de manipular la interacción coloidal de una

*Dirección Permanente: Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28500 Arganda del Rey, Madrid, España.

suspensión mediante el control de los potenciales de interacción y estudiar su correlación con el comportamiento reológico de suspensiones. Los datos reológicos pueden relacionarse con la estructura que forman las partículas y, por tanto, con el comportamiento durante la consolidación y las tensiones generadas en la pieza conformada. La evaluación de la resistencia de la estructura puede llevarse a cabo midiendo el módulo elástico, el punto de fluidez de la suspensión y la respuesta mecánica de la pieza compactada en verde (2).

El descubrimiento de estas nuevas fuerzas de corto alcance abre nuevas expectativas en el conformado cerámico. La adición controlada de sales a una suspensión defloculada permite crear una red atractiva de partículas de elevada plasticidad. De esta forma, materiales no compresibles como la Al_2O_3 o el Si_3N_4 se han conformado por deformación plástica como si fueran arcillas (3,4). En esta línea, resulta de gran interés estudiar el comportamiento reológico de suspensiones de partículas no esféricas y el desarrollo de interacciones atractivo-repulsivas de corto alcance entre ellas mediante la variación de la coloidquímica de la suspensión. Así se abriría una nueva línea de conformado de materiales densos a partir de materias primas arcillosas como el caolín, evitando los problemas derivados de la contracción durante el secado y la sinterización.

2. REOLOGÍA DE SUSENSIONES DE CAOLÍN

Las arcillas caoliníticas constituyen la base de la industria cerámica tradicional, siendo el componente fundamental de porcelanas y composiciones de China vítrea, usadas masivamente en sanitarios, cerámica de mesa, etc. El término caolín denota una roca o un polvo de arcilla con un contenido superior al 50% del mineral caolinita. Su uso está muy extendido en cerámica tradicional y en un gran número de aplicaciones industriales, como la fabricación de papel, la industria del cemento, etc (5-7).

El corto espacio interfolial de estos minerales dificulta la penetración de grandes moléculas o compuestos orgánicos en la estructura (8). Sin embargo, el agua puede penetrar fácilmente. La fracción orgánica presente en el mineral y la capacidad de mantener dicho agua de adsorción en la estructura hacen que el caolín tenga una respuesta plástica frente a determinados esfuerzos mecánicos, propiedad que resulta de gran utilidad durante los procesos de consolidación. Sin embargo, la capacidad de almacenar agua se convierte en un serio problema durante el secado y la sinterización, dada la elevada contracción de la pieza.

Figura 1. Carga superficial de las partículas de caolinita en relación al pH del medio.

Las partículas de caolinita son anisométricas, de elevada superficie específica y tienen forma de placas, si bien su factor de forma no es muy alto. Durante la preparación de la barbotina las partículas suspendidas en agua desarrollan en las caras una carga superficial negativa (9). Por otro lado, los bordes de las partículas, que suponen entre un 10% y un 20% de la superficie total, presentan valencias vacantes correspondientes a enlaces rotos, de forma que la carga superficial de los bordes de la estructura cristalina de la caolinita dependen del pH del medio, tal y como muestra la figura 1 (10). Se han desarrollado numerosos estudios sobre la dependencia del comportamiento reológico de las barbotinas de caolín con el pH de la suspensión (10-13).

Las condiciones de contorno de las partículas de caolinita, es decir su orientación, condicionan las características del flujo de una barbotina de caolín. Por ejemplo, para altos contenidos en sólidos, la atracción entre las zonas positivas y negativas de las partículas en suspensión propician la formación de una estructura denominada "castillo de naipes" (fig. 2). La formación de este tipo de estructuras hace aumentar la viscosidad con el esfuerzo de cizalla, haciendo que la barbotina se comporte como un líquido dilatante.

Aunque el caolín es componente fundamental de diversas composiciones industriales, en algunas aplicaciones se utiliza caolín deshidratado por calcinación, tras la cual pierde su plasticidad y los fenómenos desencadenados por la interacción entre partículas se agudizan, dificultando la fluencia de la barbotina. Sin embargo, la contracción durante el secado disminuye considerablemente y con ella el riesgo de aparición de defectos en la pieza final. Por otra parte, se ha podido comprobar mediante DRX (14) que una vez superada la temperatura de calcinación de 900 K la caolinita conserva intacta la estructura de coordinación del Si, mientras que el orden local alrededor del Al cambia debido a la reacción de deshidratación esquematizada en la ecuación 1.

Aunque no se conoce con exactitud la estructura de la caolinita deshidratada, la sustitución de los oxhidrilos por oxígenos confiere a los bordes de la partícula un carácter más negativo, y por otro lado, las partículas en forma de placa se hacen más delgadas, acentuando su anisometría, debido a la pérdida del agua de adsorción y de constitución durante el tratamiento térmico, es decir, debido al colapso de la estructura octaédrica del Al.

Figura 2. Estructura "Castillo de Naipes" formada por interacciones cara-borde.

El objetivo de este trabajo se centra en el estudio de las propiedades reológicas de suspensiones concentradas de caolín deshidratado variando el aditivo utilizado, y correlacionando el comportamiento reológico de las barbotinas con el grado de empaquetamiento de las piezas conformadas por filtración bajo presión. Para ello se han elegido dos tipos de defloculantes en función del tipo de efecto repulsivo entre partículas, bien electrostático bien estérico, que se desea estudiar (15). Asimismo, se describe el efecto de adición de sales en las propiedades reológicas. En una etapa posterior se abordará el estudio de la compresibilidad de piezas conformadas y su correlación con los potenciales de interacción entre partículas en suspensiones de elevada fuerza iónica.

3. EXPERIMENTAL

Se ha utilizado un caolín deshidratado comercial (HUBER 90C, USA) calcinado a 900°K, cuyas características, según el fabricante, son: diámetro esférico equivalente de 0,7 μm , densidad de 2,63 gr/cm³ y superficie específica (B.E.T.) de 17 m²/g. El análisis químico muestra que el polvo contiene 45% de Al₂O₃, 53,28% de SiO₂, 0,03% de Ca, 0,06% de P₂O₅, 1,23% de TiO₂, 0,7% de Fe₂O₃ y 500 ppm de MgO.

Se han empleado dos tipos de defloculantes: 1) una base, el hidróxido de tetrametil amonio (TMAH), cuyo catión TMA⁺ tiene un radio de 2,56-3,47 Å y carácter hidrófobo, y 2) un polielectrolito aniónico comercial (Duramax D3005, Rohm and Haas, USA), que es una sal amónica de un ácido poliácrico (PAA), con un peso molecular de 2400 g/mol.

Se prepararon suspensiones acuosas del caolín deshidratado utilizando como defloculantes TMAH (entre valores de pH ligeramente menores de 6 a 13), por una parte, y distintas concentraciones de polielectrolito (0-2 % en peso), por otra. Además, para cada una de las condiciones de defloculación, se prepararon suspensiones con contenidos en sólidos de 20, 30 y 35 % en volumen. Las suspensiones se dispersaron con una sonda de ultrasonidos y permanecieron en agitación durante 20 horas hasta alcanzar el equilibrio, antes de ser caracterizadas.

Las medidas de potencial zeta (Zeta Meter 3.0, Zeta-Meter, New York, USA) se realizaron a partir de suspensiones diluidas (2 mg/l) manteniendo la fuerza iónica constante. El pH se ajustó en cada caso mediante la adición de HCl y TMAH. En el caso de suspensiones preparadas con polielectrolito, el potencial zeta se midió en función de la concentración de PAA adicionada.

Las medidas reológicas se realizaron con un reómetro de esfuerzo controlado (dynamic stress rheometer, DRS, Rheometrics, Inc.) a temperatura ambiente utilizando el sistema couette (diámetro: cilindro = 29,5 mm y vaso = 32 mm). Las medidas de viscosidad se realizaron aumentando linealmente la cizalla aplicada. El pH se midió antes de cada ensayo.

Tras la caracterización electroforética y reológica del material de partida se procedió a su molienda y el posterior estudio reológico. La molienda se llevó a cabo preparando suspensiones con baja concentración de defloculante en un molino de bolas durante 20 horas. Así, en el caso de defloculación por pH, las suspensiones se molieron a pH=9, mientras que en el caso de defloculación con PAA, la molienda se realizó añadiendo una concentración de 0,2%. Las suspensiones de caolín deshidratado molido se caracterizaron reológicamente en estas condiciones, y a mayores concentraciones de TMAH o PAA, así como en distintas concentraciones de iones contrarios. Para elevar la concentración de iones contrarios en disolución se adicionó la sal de cloro correspondiente a la suspensión deflo-

culada con TMAH (TMACl), y KCl a la suspensión defloculada con PAA. Se han preparado suspensiones añadiendo concentraciones de dichas sales de 0,05 M a 0,5 M. De esta forma la débil interacción atractiva que se pretende establecer entre las partículas se ha estudiado adicionando a la suspensión dos tipos de combinaciones defloculante/sal: TMAH/TMACl y PAA/KCl.

Las piezas en verde se obtuvieron por filtración bajo presión, a partir de las suspensiones estudiadas y bajo las condiciones descritas en el trabajo de F.F. Lange *et al.*(16), controlando el desplazamiento del pistón. La presión aplicada fue de 2,5 MPa. Así, se obtuvieron piezas en verde de forma cilíndrica, de 2,5 cm de diámetro y altura variable según el grado de empaquetamiento. La densidad en verde se determinó por gravimetría (3), considerando el peso del material en verde antes y después de su secado a 100°C/20h.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Interacción repulsiva de largo alcance entre partículas anisométricas en relación a su grado de empaquetamiento

Las figuras 3a y 3b muestran la evolución del potencial zeta en función del pH (TMAH) y de la concentración de polielectrolito (PAA), respectivamente. La suspensión sin aditivos muestra un pH 5,7 y el punto isoelectrico se alcanza a pH 2,5-3. Las suspensiones defloculadas con base alcanzan su máximo valor de potencial zeta (máxima repulsión electrostática) a pH

Figura 3. Evolución del potencial zeta del caolín deshidratado HUBER 90C vs pH (a) y concentración de PAA (b).

9 (-35 mV), manteniendo un valor constante a partir de dicho pH, lo que sugiere que la superficie del caolín deshidratado se ha saturado. Por otra parte, la adición de PAA a la suspensión (fig. 3b) proporciona un efecto electrostático menor, como consecuencia del hecho de que el potencial zeta solo proporciona información de la componente electrostática de repulsión, sin considerar la adsorción de la molécula que contribuye de forma importante a la estabilización. En este caso el potencial zeta alcanza un valor máximo de -25 mV con la adición de un 0,4% de defloculante.

Para establecer la forma de interacción entre partículas, se han determinado las propiedades reológicas de suspensiones con contenidos en sólidos de 20, 30 y 35% en volumen. En cada caso se ha estudiado la evolución de los parámetros reológicos con el pH (ajustado con TMAH). La figura 4 muestra la evolución de la viscosidad (a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1}) con el pH. A la velocidad de cizalla considerada las suspensiones al 20% muestran una viscosidad constante independientemente del pH del medio. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido en sólidos la variación de la viscosidad con el pH se hace mayor, hasta el punto de que una suspensión al 35% no puede ser preparada sin ayuda del dispersante. Dicho efecto está directamente relacionado con la forma y distribución de la carga superficial de las partículas. Para este contenido en sólidos la concentración de partículas es suficientemente elevada como para que una leve distorsión en la orientación de las mismas (por ejemplo, la producida por agitación con un mezclador de palas) provoque la aparición de estructuras tipo “castillo de naipes”, dificultando el flujo de la suspensión.

Tal y como muestra la figura, es al 35% en volumen donde el mínimo valor de viscosidad permite determinar con mayor exactitud las condiciones óptimas de defloculación del sistema. Sin embargo, al 30% en volumen, la proximidad entre partículas es la suficiente como para presentar variaciones significativas en las medidas reológicas y con ello poder determinar la interacción entre las mismas y el efecto de los defloculantes sobre el sistema. Por ello, y de acuerdo con *Jogun et al.*, (6) se ha seleccionado dicha concentración en sólidos para realizar los ensayos posteriores.

Así, la figura 5 muestra las curvas de viscosidad de suspensiones al 30% en volumen en función del pH mediante la adición de TMAH (fig. 5a), y en función de la concentración de PAA (fig. 5b). En el primer caso la suspensión pasa de comportarse como un líquido pseudoplástico a ser prácticamente newtoniano a medida que el pH aumenta. Solo a partir de gradientes de cizalla muy elevados ($> 1000 \text{ s}^{-1}$) las suspensiones comienzan a formar estructura, comportándose como dilatantes. La viscosidad más baja (15 mPa s) se alcanza a pHs entre 9 y 11. De acuerdo con las medidas electrocinéticas descritas anteriormente, un exceso de TMAH hace aumentar la viscosidad, ya que aumenta la concentración de iones contrarios en disolución.

En cuanto a los resultados obtenidos con el polielectrolito, las suspensiones alcanzan un flujo newtoniano a partir de un 0,2% de PAA, alcanzándose la menor viscosidad (12 mPa s) para 0,3% de PAA. La viscosidad aumenta cuando la cantidad de defloculante añadido a la suspensión es mayor que la que es capaz de adsorberse en la superficie de la partícula bajo determinadas condiciones de pH, lo que limita a un 0,3% de PAA la cantidad máxima de polielectrolito para preparar una suspensión estable a pH 6 (17). En la región de alta cizalla todas ellas presentan dilatancia.

Por tanto, en contra de lo que reflejan las medidas electrocinéticas, en general, no se aprecian diferencias en la defloculación de una suspensión al 30% en sólidos mediante la adición

Figura 4. Evolución de la viscosidad en función del pH, para una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} , de suspensiones con distintas concentraciones en sólidos (20, 30 y 35% en volumen).

Figura 5. Curvas de viscosidad de suspensiones de caolín deshidratado al 30%, para diferentes valores de pH (a) y diferentes contenidos en PAA (b).

Figura 6. Distribución del tamaño de partícula del polvo de caolín HUBER 90C antes y después de la molienda.

Figura 7. Micrografías (MEB) del polvo de caolín HUBER 90C sin moler (a) y molido (b).

TABLA 1 DENSIDAD DE EMPAQUETAMIENTO DE LAS PIEZAS EN VERDE CONFORMADAS A PARTIR DE SUSPENSIONES AL 20% Y AL 30% DE CAOLÍN MOLIDO Y SIN MOLER, DEFLOCULADAS POR ADICIÓN DE TMAH Y PAA.

Defloculantes	Condiciones de Defloculación	Caolín sin moler		Caolín molido	
		20%	30%	20%	30%
TMAH	pH 9,5	37%	39%	53%	54%
	pH 11	37%	39%	-	-
	0,3 % peso	38%	-	50%	51%
PAA	0,8 % peso	-	-	53%	-
	1 % peso	37%	-	-	-

de un modificador de pH o de PAA. De hecho, a pH 6 en H_2O , los poliacrilatos se encuentran disociados en un 50% aproximadamente (17,18), y aunque la adsorción en superficie no es máxima (la adsorción está controlada por las vacantes positivas en la superficie de la partícula), las vacantes negativas de las cadenas del polielectrolito disociado tienden a repelerse entre sí, de forma que cada cadena adsorbida cubre una superficie mayor aumentando el efecto de repulsión estérico. Es decir, en estas condiciones de pH se necesitan menos cadenas adsorbidas en superficie para establecer una monocapa saturada alrededor de las partículas.

Esto proporciona dos vías para preparar suspensiones defloculadas del caolín deshidratado de cara al conformado, donde cabría esperar un buen empaquetamiento en el caso de colaje. Sin embargo, a partir de los ensayos de filtración con presión realizados con estas suspensiones se obtienen piezas de muy baja densidad en verde, como se discutirá posteriormente. Esto puede ser debido a la anisotropía de las partículas, de ahí la necesidad de someter al caolín deshidratado a un proceso de molienda.

La figura 6 muestra las distribuciones del tamaño de partícula del caolín deshidratado inicial (sin moler) y el polvo molido. Tras la molienda, el tamaño de partícula medio (d_{50}) disminuye de $0,9 \mu m$ hasta $0,4 \mu m$, desapareciendo prácticamente la fracción que estaba por encima de $1 \mu m$. Las microfotografías obtenidas por MEB del polvo sin moler (fig. 7a) y molido (fig. 7b) demuestran que las partículas molidas presentan un aspecto más esférico, es decir un menor factor de forma, lo que debería dar lugar a un mejor grado de empaquetamiento durante el proceso de conformado.

Las curvas de viscosidad de las suspensiones del polvo molido defloculado mediante la adición de TMAH y de polielectrolito, se muestran en las figuras 8a y 8b, respectivamente. Las suspensiones llevadas a pH 9 (TMAH) muestran una viscosidad menor y comportamiento newtoniano. Por otra parte, en relación al sistema defloculado con PAA, la creación de nuevas superficies tras la molienda da lugar a un incremento en la cantidad óptima de defloculante necesaria (0,8%) para que el flujo de la suspensión sea newtoniano. En todas las suspensiones preparadas con el caolín molido se observa una ruptura de la curva a partir de cierta velocidad de cizalla ($300-400 s^{-1}$). Este cambio de pendiente (dilatancia) supone nuevamente la formación de estructura entre partículas y ocurre a gradientes de velocidad algo mayores para las suspensiones defloculadas con el polielectrolito. Comparando el comportamiento de las suspensiones de caolín molido y sin moler, cabe destacar que las suspensiones de menor tamaño de partícula muestran valores de viscosidad mucho más bajos (por debajo de $10 mPa s$).

Algunas de las suspensiones defloculadas según las condiciones descritas anteriormente se han compactado por filtración bajo presión. La densidad relativa de los materiales en verde obtenidos en función de las condiciones de la suspensión (molienda, contenido en sólidos y defloculación) se resumen en la tabla 1.

La molienda permite aumentar la densidad en verde de 37-39% hasta >50% sea cual sea el tipo de defloculante. En comparación, el contenido en sólidos de la suspensión no tiene un efecto muy acusado en el empaquetamiento, haciendo aumentar la densidad en verde tan solo 1 o 2 puntos. Estos resultados confirman que la forma de la partícula es un factor determinante del comportamiento reológico de las suspensiones y el grado de empaquetamiento del material conformado en verde, como era de esperar en función de las microfotografías de la figura 7.

4.2. Interacción atractivo-repulsiva de corto alcance entre partículas anisométricas. Flujo plástico.

Una vez optimizadas las condiciones de acondicionamiento y defloculación de las partículas, se llevó a cabo el estudio de la interacción atractivo-repulsiva de corto alcance entre partículas anisométricas siguiendo la metodología establecida por G. Franks *et al.* (3). Dicho estudio se realizó utilizando ambos defloculantes (TMAH y PAA) para estabilizar la suspensión, y sales de cloro (TMACl y KCl) para aumentar la concentración de iones contrarios en disolución, forzando así la floculación del sistema.

Para realizar el estudio reométrico se seleccionaron suspensiones al 20% en volumen de caolín molido ajustando, en primer lugar, el pH a 9,5 (TMAH). Una vez alcanzada la estabilidad en equilibrio se adicionaron diferentes cantidades de TMACI. La figura 9a muestra las curvas de viscosidad correspondientes, observándose cómo el comportamiento newtoniano de la suspensión defloculada se hace pseudoplástico cuando la concentración de sal en disolución sobrepasa el 0,01M en la región de baja cizalla. En la región de alta cizalla se observa un comportamiento dilatante en las suspensiones con concentraciones de TMACI menores de 0,1M.

En cuanto a las suspensiones defloculadas con PAA, se utilizaron también suspensiones de caolín molido al 20% en volumen, esta vez defloculadas mediante la adición de 0,8% de polielectrolito. En este caso se añadió KCl para forzar la floculación de las partículas. La figura 9b muestra las curvas de viscosidad de suspensiones con diferentes concentraciones de sal (hasta 0,5M). En este sistema, para una concentración en sal un grado de magnitud mayor que en la suspensión defloculada con TMAH, el flujo continúa siendo newtoniano. Sin embargo, adiciones mayores de 0,125M proporcionan a la suspensión el esperado comportamiento plástico. Nuevamente se observan fenómenos de dilatancia en la región de alta cizalla, excepto para la suspensión que contiene una concentración en sal de 0,5M.

A partir de las suspensiones estudiadas se han realizado pruebas orientativas de filtración bajo presión para evaluar el efecto del comportamiento reológico en la compactación. En la tabla 2 se muestran las densidades en verde obtenidas en estas pruebas previas en función de la concentración de sal en disolución. Una pequeña adición de sal al sistema se traduce en una pérdida de empaquetamiento del material conformado en verde. Dicha disminución es mucho mayor que cualquiera de las estudiadas para sistemas de partículas esféricas (Al_2O_3 (3) o Si_3N_4 (4)). En cuanto al sistema PAA/KCl, pequeñas adiciones de sal promueven la adsorción de cadenas sobre la superficie de la partícula (18), y por tanto la suspensión con 0,01M de KCl tiene un comportamiento newtoniano y una viscosidad menor que la suspensión sin KCl, sin embargo el empaquetamiento de las partículas es menor.

4. CONCLUSIONES

Se pueden obtener suspensiones de caolín deshidratado estables con flujo newtoniano en medio básico. En este medio el balance de carga superficial de la partícula es negativo y por tanto la suspensión puede estabilizarse mediante interacciones repulsivas de largo alcance. Sin embargo la densidad relativa en verde del sistema es más baja de lo que cabría esperar a partir de las curvas de flujo de las suspensiones.

Figura 8. Curvas de viscosidad de suspensiones al 30% de caolín deshidratado molido, para diferentes valores de pH (a) y diferentes contenidos en PAA (b).

TABLA 2. DENSIDAD EN VERDE DE LAS PIEZAS CONFORMADAS A PARTIR DE UNA SUSPENSIÓN AL 20% DE CAOLÍN DESHIDRATADO MOLIDO, FLOCULADA POR LA ADICIÓN DE IONES CONTRARIOS TMA^+ Y K^+ .

Concentración de Sal	Densidad Relativa en Verde	
	TMACI	KCl
0M	52%	53%
0,0075M	-	-
0,01M	48%	-
0,02M	43%	-
0,05M	44%	-
0,1M	41%	49%
0,125M	-	44%
0,15M	-	41%
0,25M	41%	41%
0,5M	41%	41%

La molienda hace disminuir el tamaño medio de partícula de 0,9 a 0,4 μm , desapareciendo la fracción de partículas por encima de 1 μm . Tras la molienda el factor de forma de las partículas disminuye y con él la viscosidad de las suspensiones defloculadas. Las piezas obtenidas a partir de suspensiones de caolín molido tienen una densidad relativa en verde de 51-53%.

Figura 9. Curvas de viscosidad de suspensiones al 20% (caolín deshidratado molido) defloculadas por adición de TMAH (a) y PAA (b) y floculadas por adición de distintas sales de cloro, TMACl (a) y KCl (b).

La adición de sal a las suspensiones defloculadas da lugar a la aparición de interacciones de atracción-repulsión de corto alcance entre partículas, que se traduce en un cambio en el flujo de la suspensión, que se hace plástico. Sin embargo, la adición de sal a la suspensión provoca la disminución de la densidad de las piezas en verde (43-44%).

Los ensayos previos de filtración con presión demuestran que es posible manipular la suspensión para volver a dotar de plasticidad a un material como el caolín tratado térmicamente y, por

tanto, no plástico. Esto confirma los resultados obtenidos en otros materiales no compresibles, como Al_2O_3 o Si_3N_4 , si bien el grado de plasticidad obtenido por adición de sal es menor que en estos casos, debido a la formación de cuellos entre partículas durante el tratamiento térmico de deshidratación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Kara Peterson su inestimable ayuda en el laboratorio.

BIBLIOGRAFÍA

1. V. Velamakanni, J. C. Chang, F. F. Lange y D. S. Pearson, "New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces", *Langmuir*, **6** 1323-25 (1990).
2. J.A. Yanez, T. Shikata, F.F. Lange y D.S. Pearson, "Shear modulus and yield stress measurements of attractive alumina particle networks in aqueous slurries", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (11) 2917-24 (1996).
3. G. Franks y F.F. Lange, "Plastic-to-brittle transition of saturated alumina powder compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (12) 3161-68 (1996).
4. M. Colic, G. Franks, M. Fisher y F.F. Lange, "Development of short range repulsive inter-particle forces in aqueous Si_3N_4 slurries with chem-adsorbed silanes", *J. Rheol.*, **40** (6) 1211-32 (1996).
5. M. S. Prasad, K. J. Reid y H. H. Murray, "Kaolin: processing, properties and applications", *App. Clay Sci.*, **6** 87-119 (1991).
6. S. Jogun y C.F. Zukoski, "Rheology of dense suspension of platelike particles", *J. Rheol.*, **40** (6) 1211-32 (1996).
7. Y. Hirata, Y. Higashi y Y. Kamino, "Colloidal processing for preparation of laminated composites of New Zealand kaolin/woven fabrics of Si-Ti-C-O fibers", *Mater. Lett.*, **25** (1-2) 37-42 (1995).
8. G.W. Brindley, "Ion Exchange in Clay Minerals", pp 7-23, en *Ceramic Fabrication Processes*, W.D. Kingery, MIT Press, Massachusetts, (USA) 1958.
9. A.S. Michaels, "Rheological properties of aqueous clay systems", pp 23-31, en *Ceramic Fabrication Processes*, W.D. Kingery, MIT Press, Massachusetts (USA) 1958.
10. R.K. Schofield y H.R. Samson, "The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying changeover from positive to negative chloride adsorption", *Clays Minerals Bull.*, **2** 45-51 (1953).
11. R.K. Schofield, "Effect of pH on electric charges carried by clay particles", *J. Soil Sci.*, **1** 1-8 (1949).
12. G.H. Cashen, "Electric charges of kaolin", *Trans. Faraday Soc.*, **55** 477-86 (1959).
13. A.L. Johnson y F.H. Norton, "Fundamental study of clay: II Mechanism of deflocculation in the clay-water system", *J. Am. Ceram. Soc.*, **24** (6) 189 (1941).
14. K. Sugiyama, H.J. Ryu y Y. Waseda, "Local ordering structure of meta-Kaolinite and meta-Dickite by the X-ray radial distribution function analysis", *J. Mater. Sci.*, **28** (10) 2783-88 (1993).
15. R. Moreno, "The role of slip additives in tape-casting technology: Part I, solvents and dispersants", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** (10) 1521-31 (1992).
16. F.F. Lange y K.T. Miller, "Pressure Filtration: Consolidation Kinetics and Mechanisms", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (10) 1498-504 (1987).
17. J. Cesarano y I. A. Aksay, "Stability of aqueous alpha-alumina suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte", *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (4) 250-55 (1988).
18. J. Cesarano y I. A. Aksay, "Processing of highly concentrated aqueous alpha alumina suspensions stabilized with polyelectrolyte", *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (12) 1062-67 (1988).

Recibido: 15-9-99

Aceptado: 18-11-99