

# **UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**



**“EVALUACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS EN EL  
BENEFICIO DE CAOLINES PARA USO CERÁMICO”**

**INFORME DE SUFICIENCIA**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACIÓN DE CONOCIMIENTOS**

**PRESENTADO POR:**

**IVAN RODRIGUEZ CUEVA**

**LIMA – PERÚ**

**2010**

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a mis padres por todo su apoyo durante mi época de estudiante y de manera especial a mi esposa Martha y a mis hijos Ximena y Joaquín por su paciencia, comprensión, sacrificio y apoyo continuos a lo largo de la preparación de esta investigación.

## **AGRADECIMIENTO**

Quiero agradecer a todas aquellas personas que a lo largo de mi carrera profesional me brindaron apoyo y buenos consejos. A mis asesores Ing. Elmo Pajares, Ing. Edwin Dextre, Ing. Abel Vergara y a la Ing. Violeta Chavarri por sus valiosas sugerencias, críticas y comentarios.

## **RESUMEN**

El presente estudio tiene por objetivo principal la presentación de alternativas viables para el beneficio de caolines en el Perú con potencial de competir en calidad con aquellos caolines importados.

La investigación es del tipo cualitativa descriptiva y comienza con la identificación de oportunidades de negocios, ya que existe una creciente demanda local, principalmente de las empresas productoras de sanitarios, pisos cerámicos, pinturas y plásticos por utilizar caolines de alta pureza, los cuales constituyen insumos importantes dentro de sus procesos productivos. Desafortunadamente, las calidades de los caolines nacionales no satisfacen las especificaciones para estas aplicaciones, por lo que no queda más alternativa que importarlos directamente.

Seguidamente se incluyen algunas definiciones del caolín desde el punto de vista mineralógico y las características que lo convierten en un material muy apreciado en diferentes industrias. Es recomendable consultar bibliografía sobre mineralogía si se quiere tener un mejor entendimiento del tema, pero no es imprescindible, ya que el objetivo está orientado hacia el entendimiento del beneficio del caolín.

Posteriormente se hace una presentación de las diferentes técnicas utilizadas para beneficiar los caolines tales como sedimentación, flotación inversa, blanqueamiento reductivo, separación magnética entre otras.

Finalmente se incluyen las conclusiones y recomendaciones que servirían de guía a aquellas personas interesadas en desarrollar una mayor investigación y también para las que desean aplicarlas en sus industrias.

## INDICE

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCION</b> .....	9
<b>II.</b>	<b>DESARROLLO DE LOS CONCEPTOS Y TECNICAS</b> .....	12
2.1	El Caolín.....	12
2.1.1	Definición .....	12
2.1.2	Génesis o formación .....	12
2.1.3	Mineralogía .....	13
2.1.4	Calidades y tipos.....	15
2.1.5	Propiedades Industriales del Caolín .....	16
2.1.5.1	Propiedades Químicas .....	16
2.1.5.2	Propiedades Físicas.....	19
2.1.5.2.1	Color.....	19
2.1.5.2.2	Tamaño y forma de partícula .....	20
2.1.5.2.3	Propiedades Reológicas .....	23
2.1.5.2.4	Abrasividad .....	24
2.2	Sistemas coloidales.....	26
2.2.1	Definición .....	26
2.2.2	Interacción de los colides.....	27
2.2.3	Teoría de la Doble Capa .....	27
2.2.4	El potencial Zeta.....	29
2.2.5	El balance de repulsión y atracción.....	30
2.2.6	Aplicaciones del Potencial Zeta.....	32
2.2.6.1	Arcillas y cerámicas.....	32

2.2.6.2	Separación de minerales .....	35
2.3	Impurezas del caolín .....	36
2.3.1	Minerales de hierro .....	36
2.3.2	Minerales de titanio .....	40
2.3.3	Otras impurezas .....	41
2.4	Tecnologías para la purificación de caolines .....	42
2.4.1	Separación de partículas gruesas (degritting).....	42
2.4.2	Sedimentación por gravedad.....	42
2.4.2.1	Espesador .....	44
2.4.2.2	Clarificador.....	44
2.4.3	Sedimentación centrífuga .....	46
2.4.3.1	Sedimentador centrífugo intermitente.....	49
2.4.3.2	Sedimentador centrífugo continuo .....	49
2.4.4	Floculación selectiva .....	50
2.4.5	Flotación inversa .....	51
2.4.6	Separación magnética .....	52
2.4.6.1	Revisión de la teoría de magnetismo .....	52
2.4.6.2	Equipos y técnicas de separación magnética.....	54
2.4.6.2.1	Separadores Magnéticos de Alta Intensidad Vía Húmeda .....	55
2.4.7	Tratamientos Químicos.....	61
<b>III.</b>	<b>DESARROLLO DEL TEMA .....</b>	<b>62</b>
3.1	Situación Actual de la industria del beneficio del caolín en el Perú.....	62
3.1.1	Proceso en Vía Seca .....	64
3.1.1.1	Extracción.....	64

3.1.1.2	Trituración .....	65
3.1.1.3	Molienda.....	67
3.2	Propuesta del Nuevo Proceso para el Beneficio del Caolín .....	68
3.2.1	Floculación selectiva .....	70
3.2.2	Separación magnética.....	74
3.2.3	Blanqueamiento químico .....	74
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>77</b>
4.1	Conclusiones .....	77
4.2	Recomendaciones.....	79
<b>V.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>80</b>

## INDICE DE TABLAS

Tabla I.1 <i>Importaciones de caolín por empresas año 2009</i> .....	13
Tabla II.1 <i>Resultados de análisis químicos de algunos caolines</i> .....	19
Tabla II.2 <i>Principales óxidos e hidróxidos de hierro</i> .....	36
Tabla II.3 <i>Características generales de los minerales de óxido de hierro</i> .....	38
Tabla II.4 <i>Especificación y características de Desempeño de Sedimentadores Centrifugos Típicos</i> .....	48
Tabla II.5 <i>Especificaciones técnicas del SLON separador magnético</i> .....	60
Tabla III.1 <i>Propiedades físicas y químicas de caolines</i> .....	69
Tabla III.2 <i>Muestra de caolines y medición de índices de blancura con equipo Photovolt</i> .....	76



## INDICE DE FIGURAS

<i>Figura I.1</i> Importación de caolín por sector industrial año 2009.....	13
<i>Figura II.1</i> Nomenclatura y clasificación del caolín .....	15
<i>Figura II.2</i> Esquema detallado de la estructura de la caolinita .....	16
<i>Figura II.3</i> Microfotografía electrónica de un caolín .....	17
<i>Figura II.4</i> Potencial Zeta versus pH para un caolín de Georgia.....	20
<i>Figura II.5</i> Reflectómetro para la medición de blancura.....	22
<i>Figura II.6</i> Equipo SediGraph para la medición del tamaño de partículas .....	23
<i>Figura II.7</i> Reporte del equipo SediGraph mostrando la distribución del tamaño de partículas para 3 muestras de carbonato de calcio precipitado PCC.....	23
<i>Figura II.8</i> Regla de Hegman para medir el tamaño máximo de partículas.....	24
<i>Figura II.9</i> Relaciones geométricas para las partículas laminares de caolín.....	24
<i>Figura II.10</i> Viscosímetro de Brookfield .....	25
<i>Figura II.11</i> Viscosímetro Hércules .....	26
<i>Figura II.12</i> Abrasímetro .....	27
<i>Figura II.13</i> Escala de la dureza de Mohs de los minerales.....	27
<i>Figura II.14</i> El dominio de los coloides.....	28
<i>Figura II.15</i> Efecto de las cargas eléctricas sobre los coloides.....	29
<i>Figura II.16</i> Representación esquemática de la teoría de la doble capa .....	30
<i>Figura II.17</i> El potencial Zeta versus el potencial superficial .....	31
<i>Figura II.18</i> Curva de la energía neta de interacción entre coloides.....	32
<i>Figura II.19</i> Control de moldeado en suspensiones de arcillas .....	34
<i>Figura II.20</i> Determinación del punto de carga cero.....	35
<i>Figura II.21</i> Paleta de colores de los principales óxidos de hierro .....	37

<i>Figura II.22</i> Espesador de gravedad.....	45
<i>Figura II.23</i> Porcentaje de recuperación de sólidos como función de G-seg para la sedimentación centrífuga.....	47
<i>Figura II.24</i> Decantador centrífugo de 2 fases .....	49
<i>Figura II.25</i> Representación conceptual de la floculación.....	51
<i>Figura II.26</i> Diagrama esquemático del alineamiento de los momentos magnéticos .....	53
<i>Figura II.27</i> Principio de operación de un separador magnético de alta intensidad en vía húmeda.....	57
<i>Figura II.28</i> SLON. Separador de alto gradiente magnético .....	58
<i>Figura II.29</i> Principales componentes del SLON separador magnético .....	59
<i>Figura III.1</i> Árbol de Problemas .....	62
<i>Figura III.2</i> Árbol de Objetivos .....	63
<i>Figura III.3</i> Esquema de las etapas del procesamiento de caolines en el Perú .....	64
<i>Figura III.4</i> Extracción de Caolín por Northern Con-Agg en el Valle del Rio Minnesota .....	65
<i>Figura III.5</i> Chancadora de quijada.....	66
<i>Figura III.6</i> Molino Raymond con clasificador interno.....	67
<i>Figure III.7</i> Beneficio de caolín en vía seca.....	68
<i>Figura III.8</i> Diagrama de flujo para el procesamiento del caolín según el modelo propuesto.....	72

## **I. INTRODUCCION**

Las aplicaciones industriales que tienen los caolines son variadas, siendo las más conocidas aquellas destinadas a la industria del papel, industria cerámica, pinturas, plásticos, entre otras. En los últimos años se viene incrementando sostenidamente la demanda de caolines importados para la industria cerámica y de sanitarios, procedente principalmente de Europa, debido a que en el mercado local no se encuentran caolines de buena calidad para este sector; es decir, con el adecuado tamaño de partículas y además con la blancura que se necesita para producir piezas cerámicas blancas tipo porcelana, finas vajillas o sanitarios de alta calidad.

El caolín es un mineral que difícilmente se encuentra en la naturaleza en su forma más pura. Por lo general, se encuentra en presencia de otros minerales tales como cuarzo, feldespatos, micas, óxidos de hierro y titanio. En el Perú se acostumbra a extraer los caolines en su forma natural conjuntamente con todas sus impurezas, y luego de someterlo a un proceso de molienda se comercializa para utilizarse directamente en las diferentes aplicaciones industriales. Definitivamente todas las impurezas encontradas en los caolines nacionales no permite producir, por ejemplo, productos cerámicos de alta calidad, no se alcanzan colores muy blancos, además de presentar imperfecciones superficiales en las piezas calcinadas. Esto conlleva a que, sea prohibitivo utilizar los caolines nacionales para aplicaciones industriales de alta calidad. A falta de oferta local, los productores nacionales se ven obligados a importar caolines a precios bastante elevados.

Las importaciones de caolín registradas el año 2009 se destinaron a los sectores cerámicos, pinturas y plásticos principalmente. Ver Tabla I.1 y Figura I.1.

Los caolines destinados al sector cerámico son importados desde Europa, principalmente desde Francia y el Reino Unido con las marcas Remblend y Kerbrient producidos por empresas del grupo Imerys. Son caolines difícilmente

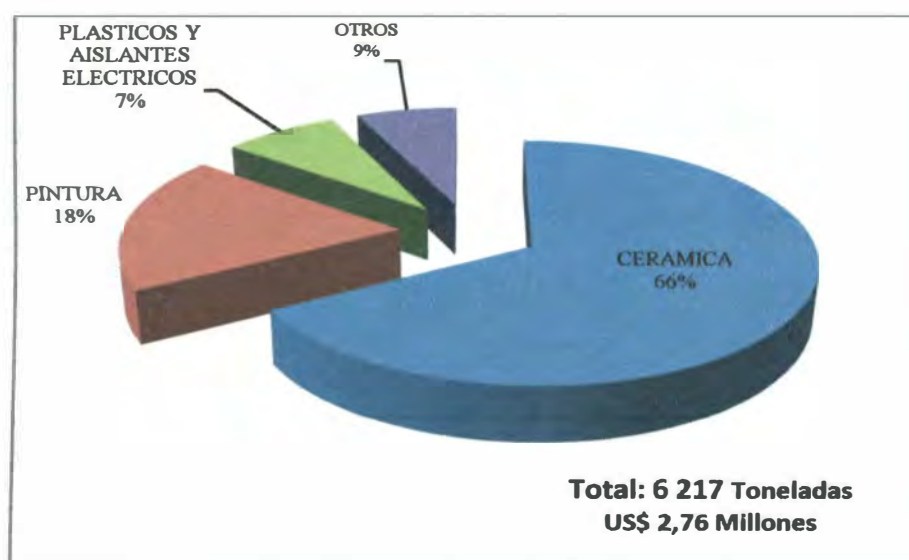
superados en calidad, por lo que son mucho más caros que otros (se importan a más de US\$ 350 / tonelada precio CIF). Como dato importante se puede mencionar que Imerys tiene posicionamiento en la región ubicando sus principales canteras en Brasil, Imerys Rio Campin Caulim. También se encuentra la compañía CADAM (Caulim da Amazonia) con una capacidad de producción de 750 000 toneladas anuales las cuales se exportan principalmente a los mercados de las industrias de papel y cerámica de Europa, Asia y Sudamérica. <sup>(1)</sup>

Los caolines destinados a los sectores de pinturas, recubrimientos y plásticos son caolines calcinados que se importan a precios que fluctúan entre US\$ 770 a 820 por tonelada CIF Callao. Las marcas más representativas son Burgess Iceberg de OMYA, USA con tamaño medio de partícula 1,4 micras importado por Andina Plast SA; y Huber 2000 C de HUBER Engineered Materials, con tamaño medio de partícula 0,6 micras importado por CPPQ y TEKNOQUIMICA para la elaboración de pinturas látex como extendedores de pigmento blanco. <sup>(1)</sup>

**Tabla I.1 Importaciones de caolín por empresas año 2009**

<b>Importador</b>	<b>US\$ CIF Callao</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
<b>Cerámica Lima S.A</b>	756 684,31	29,37
<b>Corporación Cerámica S.A</b>	637 324,33	24,74
<b>CPPQ S.A.</b>	483 364,04	18,76
<b>Cerámica San Lorenzo SAC</b>	328 501,76	12,75
<b>Andina Plast S.A</b>	188 948,39	7,33
<b>INDECO S.A.</b>	8 334,38	0,32
<b>Otros</b>	173 245,36	6,72
<b>Total</b>	<b>2 764 594,49</b>	<b>100,00</b>

Fuente: Elaboración propia de los datos tomados de SUNAT



**Figura I.1 Importación de caolín por sector industrial año 2009**

Fuente: Elaboración propia de los datos tomados de SUNAT

## **II. DESARROLLO DE LOS CONCEPTOS Y TECNICAS**

### **2.1 El Caolín**

#### **2.1.1 Definición**

El nombre de caolín deriva del término chino Kauling que significa cordillera alta. Esta se encontraba cerca de Jauchau Fu, China donde la arcilla fue explotada de las minas cientos de años atrás. La siguiente definición mineralógica de Ross & Kerr (1931) es probablemente la más aceptada: “Se entiende por caolín a la masa de roca compuesta esencialmente de un material arcilloso con bajos contenidos de hierro y usualmente blanca. Las arcillas de caolín están conformadas por silicatos de alúmina hidratados de composición aproximada  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se cree que otros componentes presentes forman parte de las impurezas o materiales absorbidos. La caolinita es el mineral que caracteriza a la mayoría de caolines; sin embargo otros minerales de la familia del caolín pueden estar presentes en mayor o menor grado”.<sup>(2)</sup>

#### **2.1.2 Génesis o formación**

La caolinita es un mineral muy extendido sobre la superficie de la tierra, especialmente como constituyente principal de suelos húmedos de áreas tropicales y subtropicales. Los depósitos de caolín (Ross & Kerr, 1931; Patterson & Murray, 1984) de suficiente pureza; brillantez, blancura y de adecuada viscosidad en suspensiones acuosas son difícilmente encontrados<sup>(3)</sup>.

En general los depósitos de caolín pueden presentarse en la naturaleza como:

- Rocas sedimentarias con poco o muy bajo nivel de arenillas en diferentes estados de oxidación o recristalización.
- Mantas residuales meteorizadas o zonas de alteración hidrotermales en forma de embudo a lo largo de rocas más antiguas ricas en alúmina como los granitos.

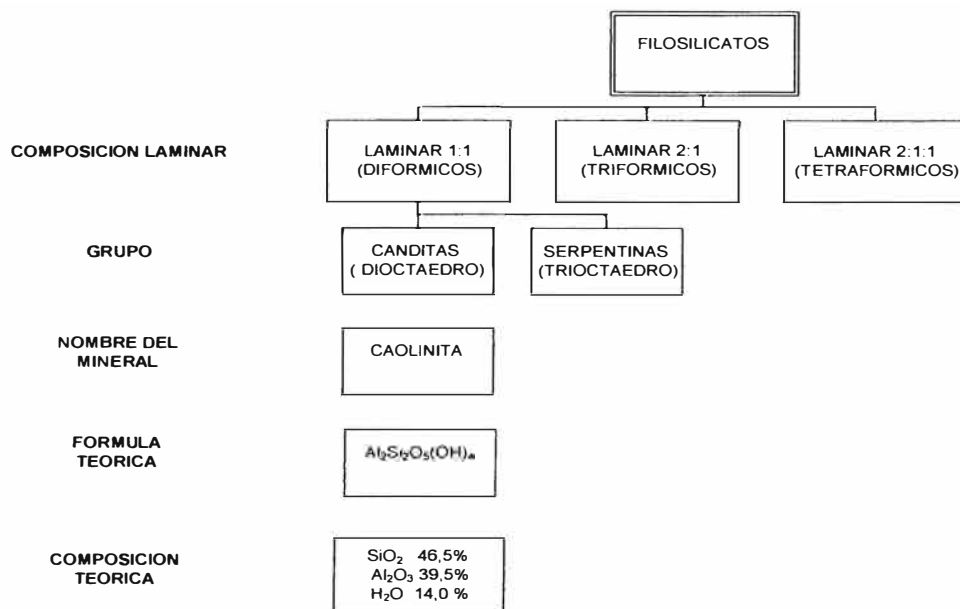
- Meteorización de depósitos de rocas sedimentarias ricas en feldespato.

Los lugares de mayor explotación mundial de caolín se encuentran en el sudeste de los Estados Unidos, el norte de Brasil, en el Reino Unido (Cornwall-Devon), y en Alemania (Bavaria y Sajonia).<sup>(3)</sup>

### 2.1.3 Mineralogía

La caolinita es el principal miembro del grupo de los minerales de caolinita / candita. Otras especies similares son la nacrita, diquita, haloisita, odinita y endelita. La haloisita es la única especie que contiene láminas en una forma alargada y tabular; mientras que las otras especies exhiben laminillas equidimensionales. La fórmula teórica de la caolinita es  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  y su composición es de 46,5% de  $SiO_2$ ; 39,5% de  $Al_2O_3$ ; y 14,0 % de  $H_2O$ .<sup>(4)</sup>

En la figura II.1 se muestra un esquema de la nomenclatura y clasificación del caolín donde se indica su composición laminar, grupo y nombre mineralógico.

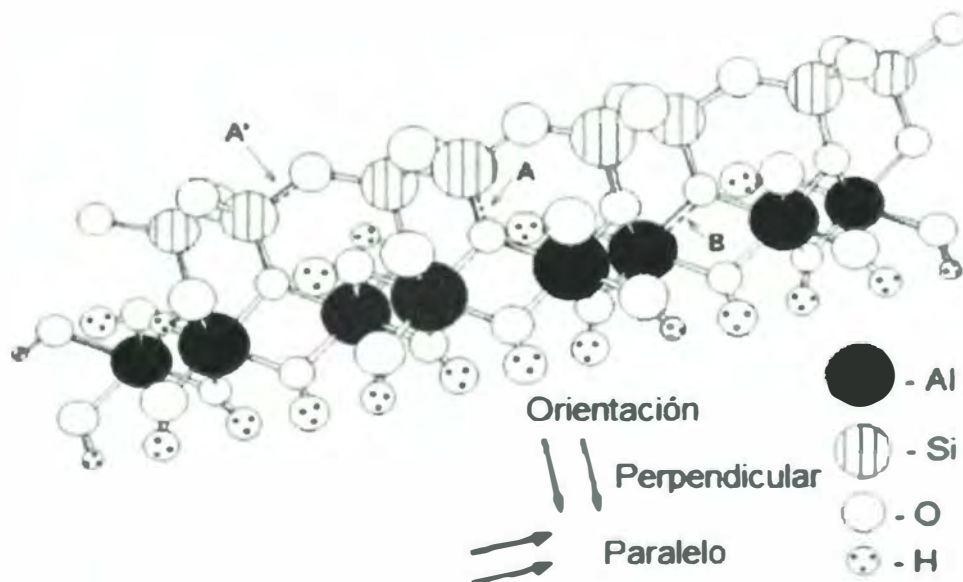


**Figura II.1** Nomenclatura y clasificación del caolín

Fuente: The kaolin industry in Republic of South Africa. (Agnello, V)

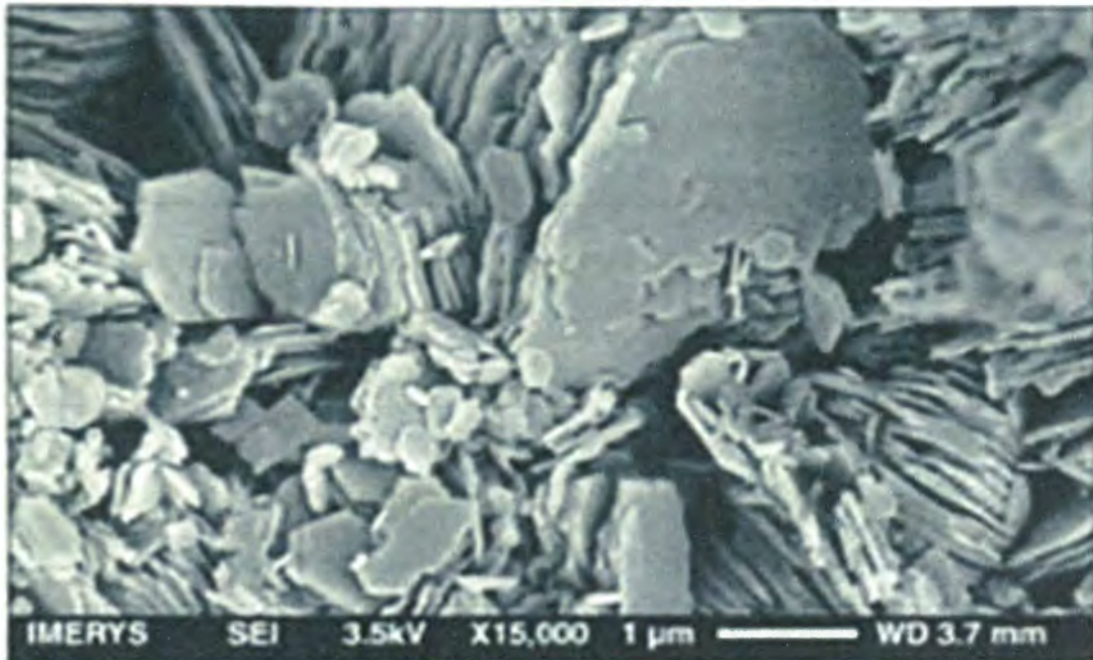
Estructuralmente la caolinita consiste de una lámina octaédrica de alúmina y una lámina tetraédrica de sílice. Estas capas forman cristales triclinicos. Existe relativamente poca sustitución iónica en la red cristalina del mineral, aunque las evidencias indican pequeñas sustituciones de alúmina por hierro en algunas caolinitas. La perfección o grado de ordenamiento de los cristales de caolín, varían considerablemente. Murray y Lyons (1956) interpretaron múltiples análisis de caolines provenientes de Georgia, en los Estados Unidos de Norte América, mediante análisis por difracción de rayos X, y encontraron grandes variaciones desde cristales muy poco ordenados hasta otros muy bien ordenados. Los caolines de esta región en su estado natural contienen entre 85 a 95 % de caolinita, y el resto es principalmente cuarzo, en menor grado muscovita, biotita, esmectita, ilmenita, anatasa, rutilio, goethita y trazas de circonio, turmalina, cianita y grafito. <sup>(2)</sup>

En la figura II.2 se muestra la estructura de la caolinita y en la figura II.3 una microfotografía electrónica de un caolín, respectivamente.



**Figura II.2** Esquema detallado de la estructura de la caolinita





**Figura II.3** Microfotografía electrónica de un caolín

Fuente: IMERY'S. Muestra perteneciente a una muestra del Cretáceo en Georgia, USA.

Mineralógicamente los caolines pueden clasificarse en dos grupos:

- a. **Caolines primarios:** corresponden a rocas meteorizadas encima de la roca madre. Son masas irregulares tabulares, que siguen la superficie topográfica como un manto desarrollado sobre la roca original. Otro tipo de caolines primarios son los caolines hidrotermales. <sup>(3)</sup>
- b. **Caolines secundarios:** aquellos que han sido movilizados como material detrítico y en cuencas más o menos alejadas integrados en rocas sedimentarias. <sup>(3)</sup>

#### 2.1.4 Calidades y tipos

Los caolines más apreciados en la industria cerámica son aquellos que ofrecen excelente blancura después de quemado, buenas propiedades reológicas, bajo contenido de óxidos de hierro, fino tamaño de partículas, entre otras.

Las arcillas caoliniticas también se puede clasificar como:

- a. **Ball clay:** término utilizado para designar cualquier tipo de arcilla sedimentaria de elevada plasticidad cuyo color después de cocción es blanco. Contienen alrededor de 70% de caolinita. Se utilizan para la fabricación de revestimientos cerámicos, tanto para el soporte como para el engobe, así como en los subsectores de loza y porcelana. <sup>(3)</sup>
- b. **Fire clay:** arcillas capaces de soportar temperaturas superiores a 1 500 °C, se utiliza principalmente en la industria de refractarios. No son arcillas plásticas, por lo que se utilizan muy poco en revestimientos cerámicos. <sup>(3)</sup>
- c. **Flint clay:** son materiales muy duros y de fractura concoidea. Su riqueza en caolinita puede ser mayor al 90%, pudiendo contener otros óxidos e hidróxidos de aluminio, pirita y materia orgánica. Se utilizan principalmente para la fabricación de chamotas de excelente calidad. <sup>(3)</sup>

## 2.1.5 Propiedades Industriales del Caolín

### 2.1.5.1 Propiedades Químicas

Teóricamente los caolines solo deberían contener sílice y aluminio en su estructura unidos gracias a enlaces de hidróxidos. Sin embargo, los procesos naturales forman los minerales de caolín y causan sustituciones de hierro por aluminio en proporciones que dependen del contenido de hierro de la roca. Las bajas concentraciones de impurezas de otros minerales que no han sido removidos por los procesos naturales incrementaran el contenido de óxidos asociados. Por ejemplo niveles elevados de  $K_2O$  y  $MgO$  están relacionados con contenidos de mica. De igual forma para niveles elevados de  $MgO$ ,  $CaO$  y  $Si$  están en proporción con los contenidos de esmectita. La presencia de  $TiO_2$  está relacionada con el contenido de rutilo y anatasa.

En la tabla II.1 se presentan los resultados del análisis de algunos caolines procedentes de Brasil, Georgia y Reino Unido, respectivamente.

**Tabla II.1 Resultados de análisis químicos de algunos caolines**

	Teórico	Brasil (Campin)	Georgia (Middle)	Reino Unido (Cornwall)
	% Masa			
S <sub>i</sub> O <sub>2</sub>	46,54	44,80	45,70	46,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,50	38,30	37,60	39,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,51	0,45	0,38
TiO <sub>2</sub>	0,0	0,55	1,41	0,01
MgO	0,0	<0,05	0,03	0,16
CaO	0,0	<0,02	0,08	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,0	0,13	0,26	0,03
K <sub>2</sub> O	0,0	<0,02	0,05	0,55
LOI @ 1,050°C	13,96	14,40	14,00	13,80

Fuente: Industrial Minerals and Rocks, 2006<sup>(3)</sup>

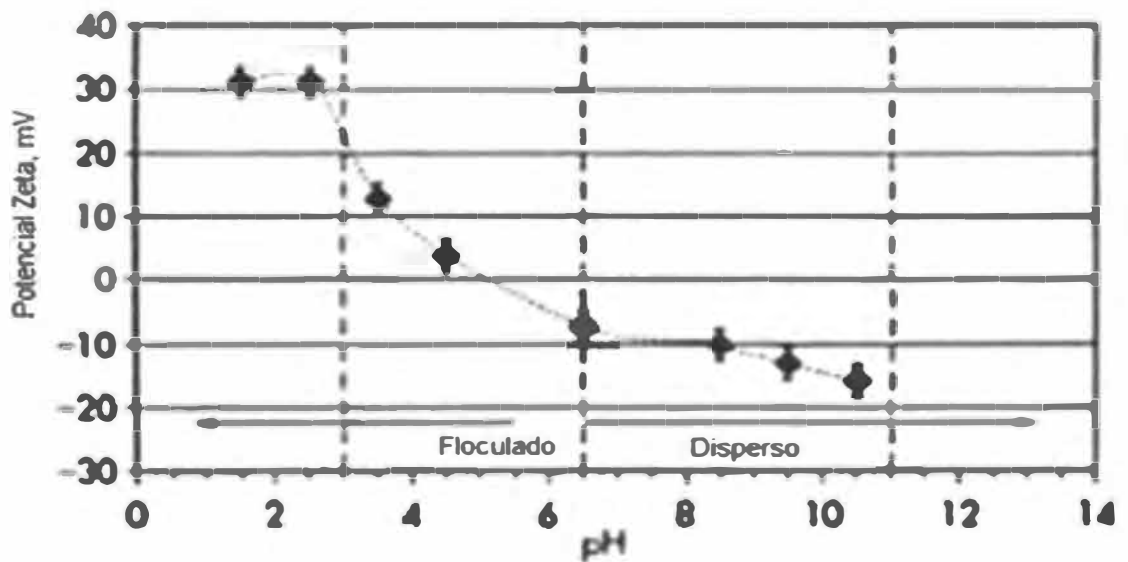
Las especificaciones comerciales que involucran características químicas del caolín están estandarizadas de acuerdo al tipo de industria como por ejemplo: cerámica, fibra de vidrio y refractarios.

Otra de las propiedades importantes es la hidrofiliidad del caolín. Esto permite preparar suspensiones acuosas de hasta 70% de contenido de sólidos, lo que lo convierte en un excelente pigmento mineral para recubrimientos de papel y en pinturas a base de agua.

Los fuertes enlaces de sílice-oxígeno y aluminio-oxígeno en los caolines lo convierten en un mineral muy resistente a los ataques químicos en un amplio rango de pH. Esta gran resistencia química permite utilizar al caolín como un pigmento de relleno para papeles ácidos, Kraft, y alcalinos.

La ausencia de cargas eléctricas entre capas en la estructura laminar del caolín, le confiere una baja capacidad de intercambio catiónico, lo cual es importante cuando se requieren materiales aislantes como por ejemplo en cables eléctricos.

Los extremos y caras superficiales de las capas laminares del caolín tienen cargas electrostáticas que son dependientes del pH (Conley 1996). Así, la capa octaédrica de la caolinita tiene carga positiva por debajo de un pH aproximado de 4,5 y se convierte en negativo a un pH por encima de 11. De igual forma la capa tetraédrica de la caolinita se convierte más negativa a un pH por encima de 7. De esta manera, las dispersiones acuosas de caolín flocculan típicamente a un pH de 6 o más bajos y se mantienen dispersos a pH por encima de 6 en presencia de dispersantes químicos.



**Figura II.4** Potencial Zeta versus pH para un caolín de Georgia

Fuente: Industrial Minerals and Rocks, 2006<sup>(3)</sup>

En la figura II.4 indica que las dispersiones acuosas del caolín se mantienen en suspensión a valores de pH por encima de 6 y por debajo de este valor empiezan a floccular.

## 2.1.5.2 Propiedades Físicas

Las propiedades físicas apreciadas se dan de acuerdo a las especificaciones comerciales. En general, las propiedades físicas citadas en los certificados de calidad para pigmentos y aplicaciones como relleno se consideran el: (1) color; (2) geometría de partícula; (3) viscosidad en suspensión acuosa; y (4) abrasividad.

### 2.1.5.2.1 Color

La forma como se mide y reportan los valores del color y la blancura depende de la aplicación específica comercial y de las regiones geográficas. Por ejemplo, la brillantez “brightness” es una medida de la reflectancia de la luz en comparación con un blanco estándar específico a una longitud de onda específica. En Estados Unidos la brillantez se mide utilizando el Método de Prueba 534, *Brightness of Clays and Other Mineral Pigment* de la Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel (TAPPI) y es reportado en GE unidades. La brillantez GE se reporta de acuerdo a un patrón estándar de óxido de magnesio y a una longitud de onda de 457 nm. Los caolines con brillos entre 84 y 88 GE son considerados como grado estándar. Los mayores a 89 GE son considerados como alto brillo.

En Europa, la brillantez se mide utilizando el Estándar ISO 2470, *Paper, Board and Pulps - Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness)* y es reportado en unidades ISO.

El sistema de color Hunter *L-a-b* se utiliza para reportar la reflectancia de los pigmentos. *L* indica la medida de la reflectancia desde cero (ninguna) hasta 100 (total); *a* mide el tinte rojizo (positivo) o el tinte verde (negativo); y *b* mide el tinte amarillo (positivo) o el tinte azul (negativo). La ausencia de coloración se reporta como cero en las escalas de *a* y *b*.

La blancura se mide con el equipo que se muestra en la figura II.5 y se conoce como reflectómetro.



**Figura II.5** Reflectómetro para la medición de blancura

Fuente: Photovolt Catalogo Modelo 577-A

#### 2.1.5.2.2 Tamaño y forma de partícula

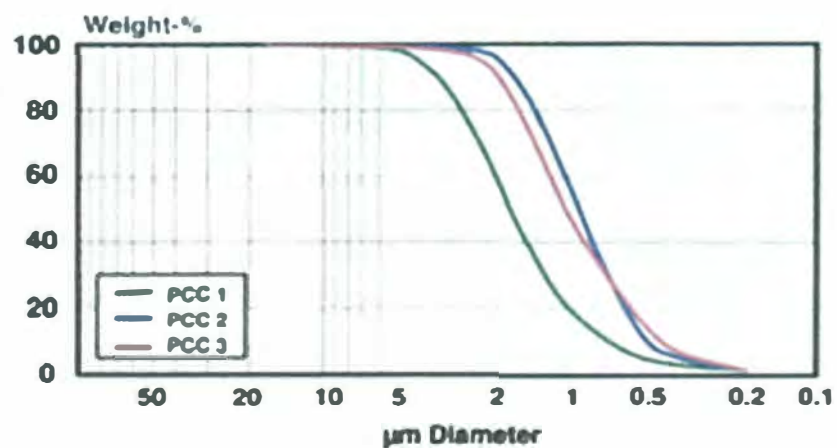
Las especificaciones para el tamaño de partículas hacen referencia a la distribución total de los tamaños de partículas y la máxima concentración de partículas gruesas. Los tamaños de partícula para los caolines utilizados en la industria del papel se miden mediante las técnicas de sedimentación gravitacional como el *SediGraph* (Micromerities Instrument Corporation). Las mediciones de los tamaños de partículas con este método reportan un diámetro esférico equivalente. Los tamaños de partículas como porcentajes máxicos pueden ser reportados por debajo de  $2\ \mu\text{m}$ ; por ejemplo una arcilla N° 1 grado recubrimiento, típicamente tiene 90% en masa de partículas menores a  $2\ \mu\text{m}$ . Otras formas de expresar los tamaños hacen referencia al tamaño medio  $d_{50}$  y al tamaño máximo (*top size*).

En la figura II.6 se muestra el equipo *Sedigraph* que mide el tamaño de partículas de los caolines y la figura II.7 muestra su grafico de la distribución del tamaño de dichas partículas.



**Figura II.6** Equipo SediGraph para la medición del tamaño de partículas

Fuente: SediGraph™ Micromeritics

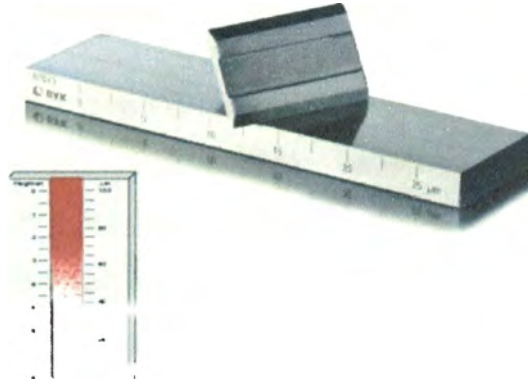


**Figura II.7** Reporte del equipo SediGraph mostrando la distribución del tamaño de partículas para 3 muestras de carbonato de calcio precipitado PCC.

Fuente: Handbook of Paper and Board. Herberd Holik (2006)

El tamaño máximo de partícula *top size* también puede medirse directamente con la Regla de Hegman que utiliza un rascador para estirar sobre su superficie una

película delgada del pigmento humectado, la cual contiene una escala graduada (véase la figura II.8).



**Figura II.8** Regla de Hegman para medir el tamaño máximo de partículas

La forma laminar del caolín es una propiedad muy importante en el poder de recubrimiento, brillo y a la vez sirve para mejorar las propiedades de impresión del pigmento.

No existe un estándar utilizado por todas las industrias para identificar la forma de las partículas del caolín. La forma laminar de una partícula de caolín se puede expresar como una relación de forma, *Aspect ratio*, la cual es la razón del diámetro promedio de partícula dividido entre su espesor (véase la figura II.9)



**Figura II.9** Relaciones geométricas para las partículas laminares de caolín



### 2.1.5.2.3 Propiedades Reológicas

Las propiedades reológicas de una suspensión acuosa de caolín pueden ser reportadas como la fluidez, la viscosidad, el porcentaje de sólidos, etc.

El viscosímetro de Brookfield (véase la figura II.10) es el instrumento estandarizado para medir la viscosidad de bajo esfuerzo cortante (*low-shear viscosity*) de una suspensión de arcilla en agua. La viscosidad Brookfield se expresa en centipoises para una concentración específica de sólidos, velocidad rotacional (de 10 a 1 000 rpm) y dimensión de las paletas del viscosímetro (*Spindles* típicamente de 1 a 3).



**Figura II.10** Viscosímetro de Brookfield

El viscosímetro Hércules (Kaltec Scientific, Inc.), mostrado en la figura II.11, (se utiliza para medir el comportamiento de alto esfuerzo cortante (*high-shear behavior*) de las suspensiones acuosas de arcillas (TAPPI<sup>1</sup> método T-648). Las mediciones realizadas con este instrumento describen las suspensiones de caolín como fluidos newtonianos, dilatantes (*shear thickening*), o tixotrópicos (*shear thinning*). Este viscosímetro aplica un esfuerzo cortante a una velocidad de

---

<sup>1</sup> TAPPI *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*

rotación que va desde 0 hasta 1 100 rpm o hasta 4 400 rpm. El instrumento cambia la velocidad del esfuerzo cortante desde cero hasta incluso los 4 400 rpm y luego desciende hasta cero, en ese lapso mide el torque (desde  $1 \times 10^4$  hasta  $1,8 \times 10^7$  dinas-cm) aplicados a la muestra de la arcilla en suspensión colocada en el vaso. Los resultados pueden ser reportados en centipoises o más comúnmente en dinas o rpm. Cuando el torque alcanza el valor de  $1,8 \times 10^7$  dinas-cm se reporta el valor de las rpm entre 0 y 4 400. Cuando el valor medido está por debajo de las 18 dinas, entonces se reportan las dinas medidas a 4 400 rpm.



**Figura II.11 Viscosímetro Hércules**

#### **2.1.5.2.4 Abrasividad**

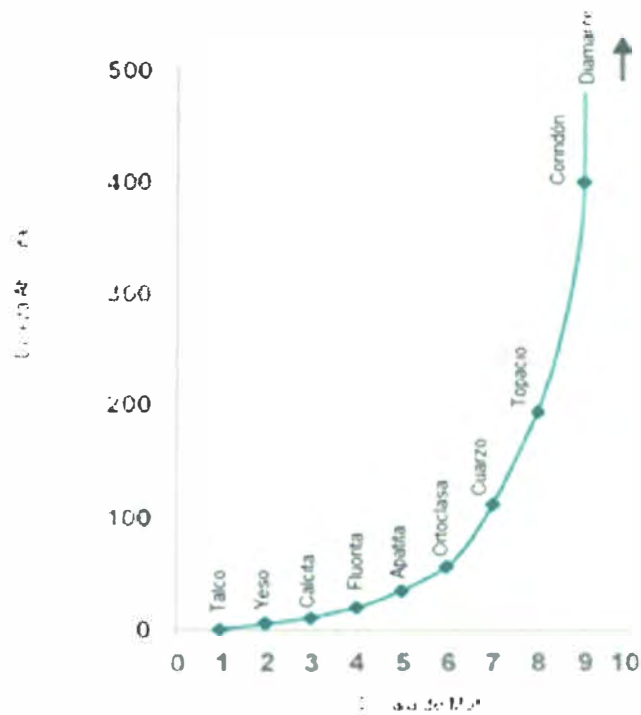
El caolín utilizado como pigmento o como aditivo funcional tiene que ser suave y no abrasivo para evitar el desgaste de los equipos utilizados durante su procesamiento. La abrasividad de los caolines, se mide con el equipo mostrado en la figura II.12, a partir de una dispersión con 15% de sólidos utilizando un medidor de abrasión *Einlehner* (Einlehner, Kissing, Germany). El resultado de la medición se reporta como una pérdida de peso de una placa testigo en contacto con la suspensión después de un determinado número de vueltas. (mg perdidos / 100 000 revoluciones).



**Figura II.12** Abrasímetro

Los factores que afectan la abrasividad son la dureza Mohs del mineral y el tamaño de partículas. Como los caolines son bastante suaves, la presencia de partículas duras tales como el cuarzo o el feldespato incrementaran la abrasividad del caolín.

En la figura II.13 se muestra la dureza en la escala de Mohs de algunos minerales.



**Figura II.13** Escala de la dureza de Mohs de los minerales

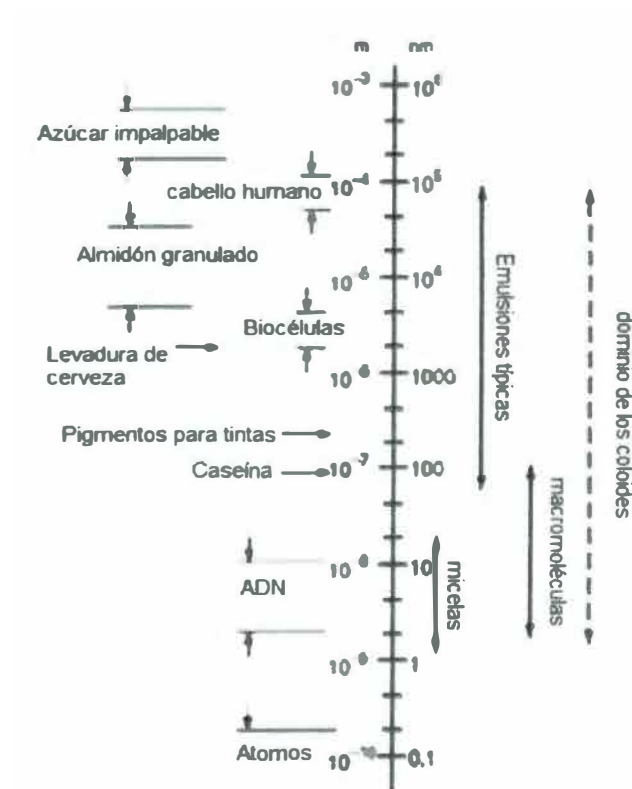
## 2.2 Sistemas coloidales

### 2.2.1 Definición

El término coloide fue desarrollado por Graham por el año 1861, y su etimología proviene del griego *kolas*, haciendo referencia a una sustancia similar a una goma. Graham definió a un coloide por su incapacidad de atravesar una fina membrana.<sup>(5)</sup>

Un coloide, suspensión coloidal o dispersión coloidal es una mezcla de partículas dispersas en un disolvente, donde las partículas no están unidas en forma apreciable a las moléculas del disolvente y no presentan sedimentación al dejar la mezcla en reposo.<sup>(6)</sup>

La figura II.14 muestra en un esquema el dominio de los coloides.



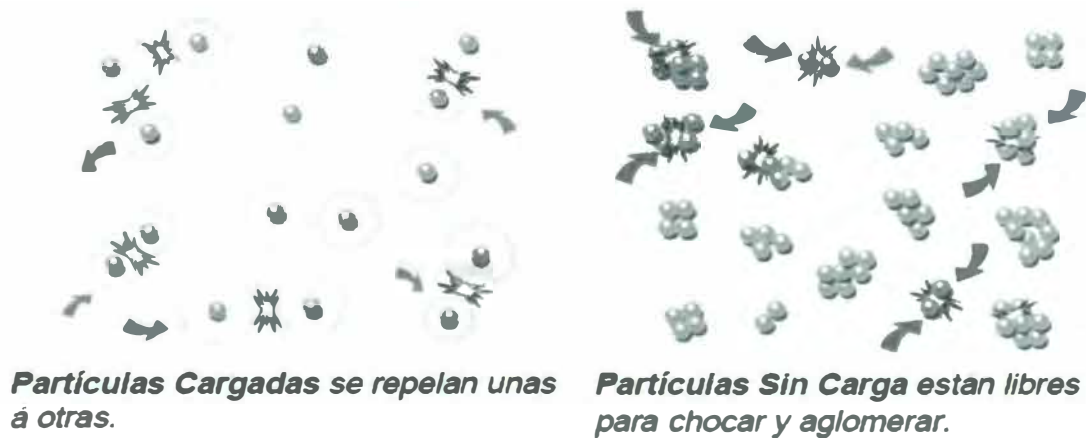
**Figura II.14** El dominio de los coloides

Las partículas, en los sistemas coloidales, varían típicamente en un rango de tamaño desde una milésima de micra hasta las 100 micras.

### 2.2.2 Interacción de los colides

Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión. <sup>(7)</sup>

La figura II.15 muestra el efecto de las cargas eléctricas en los coloides.



**Figura II.15 Efecto de las cargas eléctricas sobre los coloides**

### 2.2.3 Teoría de la Doble Capa

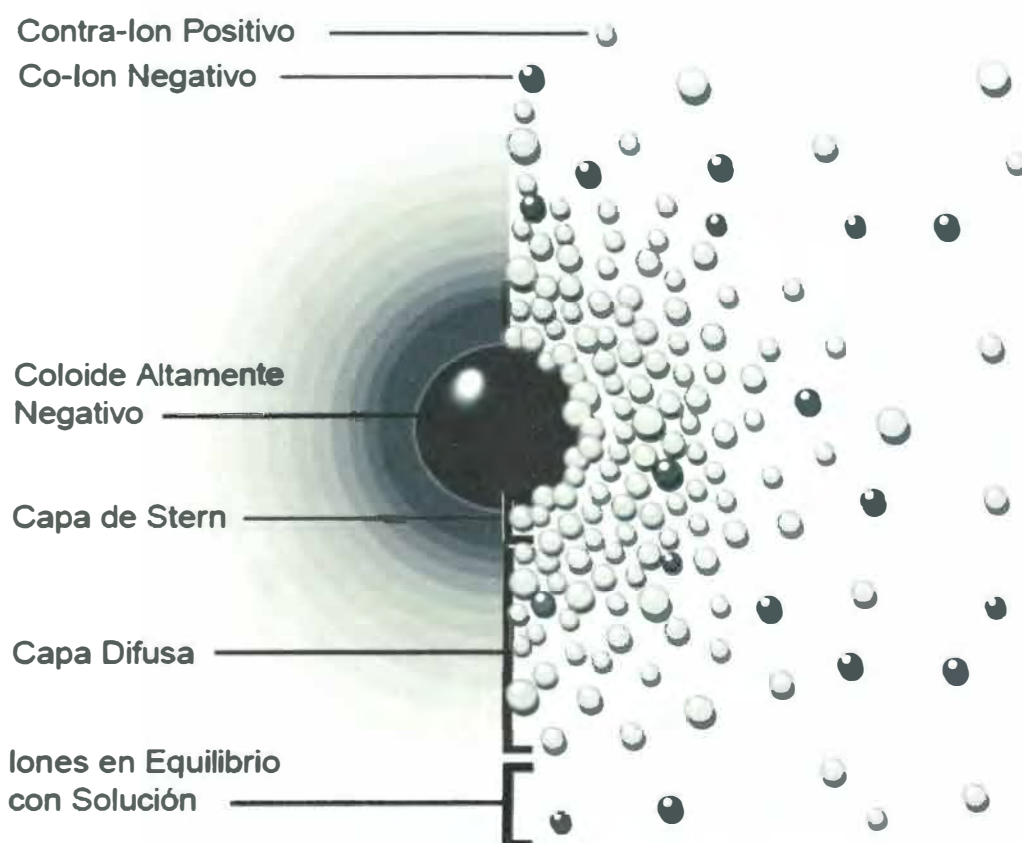
Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones.

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos forman la doble capa, tal como se muestra en la figura II.16.

El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

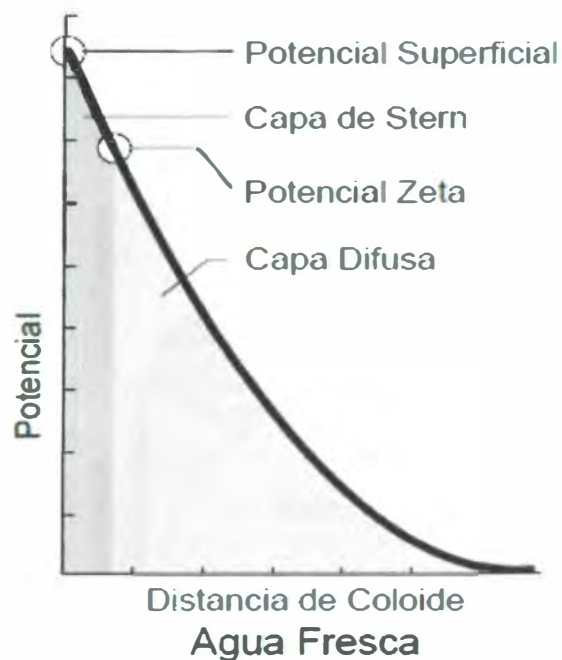


**Figura II.16** Representación esquemática de la teoría de la doble capa

### 2.2.4 El potencial Zeta

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de *Stern*. Este potencial es conocido como el potencial zeta (véase la figura II.17), el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.



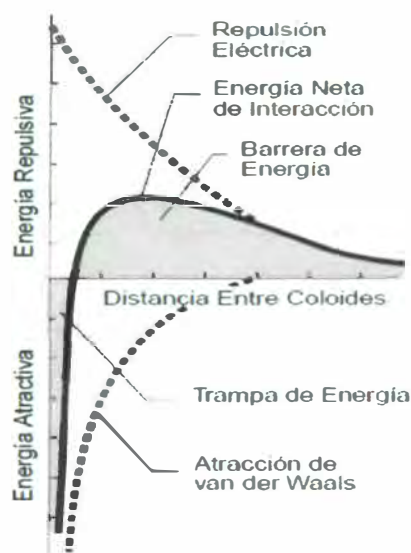
**Figura II.17 El potencial Zeta versus el potencial superficial**

### 2.2.5 El balance de repulsión y atracción

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen.

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para superar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

La figura II.18 representa la curva de energía neta de interacción con la distribución de partículas coloidales.



**Figura II.18** Curva de la energía neta de interacción entre coloides



La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de van der Waals con la distribución entre las partículas.

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la energía neta de interacción. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals.

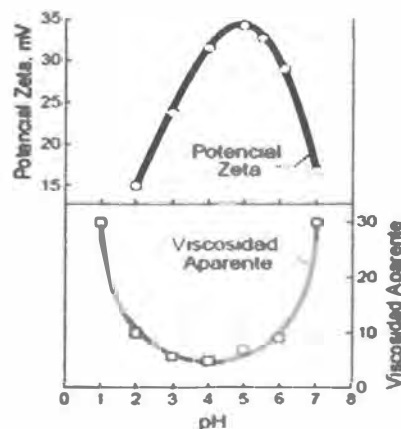
Dependiendo del propósito propuesto es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados con este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad.

## 2.2.6 Aplicaciones del Potencial Zeta

### 2.2.6.1 Arcillas y cerámicas

La doble capa eléctrica de partículas de arcillas tiene un efecto significativo sobre sus características — sedimentación, floculación y viscosidad. Además de las cerámicas, las arcillas son parte esencial de los papeles, perforación de pozos, pegamentos, ungüentos, gomas y plásticos sintéticos. La mayoría de estos sistemas son dispersiones de arcillas en agua y otros líquidos. La química del coloide de lodos es importante en casi todas las aplicaciones donde se usan arcillas y líquidos, como en los problemas de consolidación de la tierra, nutrición de las plantas, preparación y modelado de cerámicas y en la perforación de pozos de petroleros.

La figura II.19 muestra el efecto del potencial zeta con la viscosidad de una suspensión acuosa de caolín. Esta información es importante en la industria cerámica cuando se utiliza la técnica del vaciado para conformar piezas cerámicas dentro de moldes de yeso. En este sentido, el control de la viscosidad de la suspensión de caolines y arcillas es importante debido a que permite regular el equilibrio entre la concentración de sólidos de la suspensión y la velocidad de vaciado.

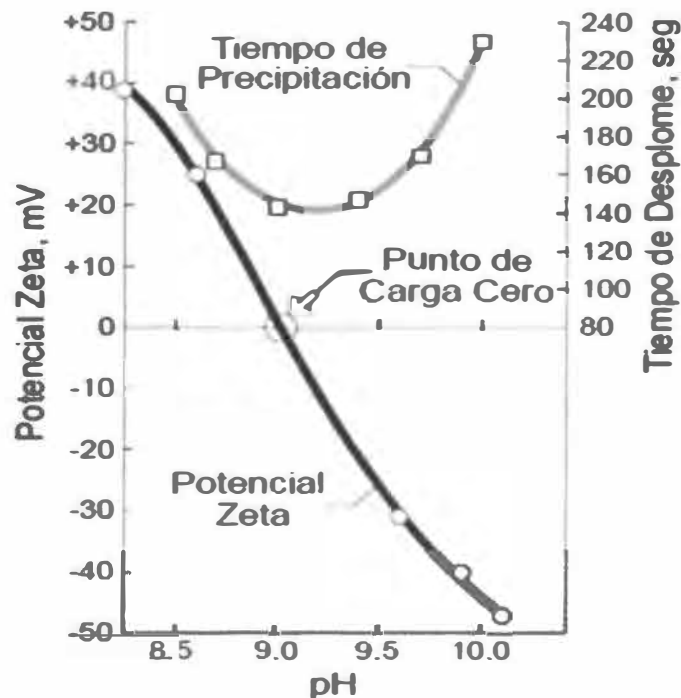


**Figura II.19** Control de moldeado en suspensiones de arcillas

### 2.2.6.2 Separación de minerales

Se separan muchos elementos de los minerales tales como cobre, plomo, zinc y tungsteno del mineral al mezclarlos con un colector y al suspenderlos en agua. Luego se les somete a flotación. Se inyecta aire a la mezcla y el colector hace que las partículas se adhieran a las burbujas y así puedan recubrir la superficie de la burbuja. La eficiencia de este proceso depende del grado de adsorción entre el colector y el mineral, el cual puede ser controlado por la medición del potencial zeta de las partículas.

En la figura II.20 muestra el efecto de controlar el pH y el potencial zeta en el proceso de separación de minerales por el método de floculación. Se observa que cuando se alcanza el punto de carga cero el tiempo de desplome se hace menor.



**Figura II.20** Determinación del punto de carga cero

Fuente: Zeta-Meter Inc. 1,997

## 2.3 Impurezas del caolín

Las principales fuentes de coloración en los caolines son los óxidos de hierro hidratados, los óxidos de hierro y titanio como la ilmenita, el hierro sustituido, la turmalina y las micas. <sup>(8)</sup>

### 2.3.1 Minerales de hierro

Existen 15 óxidos de hierro, oxihidróxidos e hidróxidos conocidos hasta la fecha. Los más importantes están listados en función a su fórmula y nombre mineralógico en la tabla II-2 <sup>(9)</sup>:

**Tabla II.2 Principales óxidos e hidróxidos de hierro**

Oxihidróxidos		Óxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
$\alpha$ -FeOOH	Goethita	$\text{Fe}_5 \text{HO}_8 - 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihidrita
$\beta$ -FeOOH	Akaganeita	$\alpha$ - $\text{Fe}_2 \text{O}_3$	Hematita
$\gamma$ -FeOOH	Lepidocrocita	$\gamma$ - $\text{Fe}_2 \text{O}_3$	Maghemita
$\delta$ '-FeOOH	Feroxihita	$\text{Fe}_3 \text{O}_4$	Magnetita

Hasta la fecha, la bernalita no ha sido sintetizada en el laboratorio.

Fuente: Iron Oxides por Schwertmann <sup>(9)</sup>

Estos compuestos son óxidos (hematita, magnetita, maghemita,  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Wüstita), o hidróxidos y oxihidróxidos (goethita, lepidocrocita, akaganeíta, feroxihita de alta presión, ferrihidrita, bernalita,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). <sup>(9)</sup>

La goethita, llamada también limonita, la hematita y la magnetita se utilizan en la industria como pigmentos inorgánicos para obtener el color amarillo, rojo y negro, respectivamente.

La figura II.21 muestra una paleta de colores de los principales óxidos de hierro (ocres).



**Figura II.21** Paleta de colores de los principales óxidos de hierro

Fuente: Iron Oxides por Schwertmann<sup>(9)</sup>

La tabla II-3 presenta las características generales de los minerales oxidados de hierro.

Tabla II.3 Características generales de los minerales de óxido de hierro.

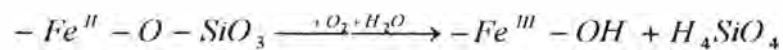
Fuente: Iron Oxides por Schwertmann <sup>(9)</sup>

Nombre del Mineral:	Hematita	Maghemita	Magnetita	Goethita*	Lepidocrocita	Ferrihidrita	Feroxihita	Akaganita	Schwertmanita
Fórmula	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\text{Y-FeOOH}$	variable	$\delta'\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$
Sistema Cristalino	Trigonal	Cúbico o tetragonal	Cúbico	Ortorombico	Ortorombico	Trigonal	Hexagonal	Monoclínico	Tetragonal
Dimensión de la celda	a=0,0340	a=0,834	a=0,839	a=0,99566	a=1,2520	a=0,508	a=0,293	B=90,24 a=0,293	a=1,066
	c=1,3752			b=0,302115	b=0,3873	c=0,94	c=0,460	b=0,3039	c=0,604
				c=0,46088	c=0,3071			c=1,0513	
Fórmula unitaria Z por celda unitaria	6	8	8	4	4	4	2	8	2
Densidad(g/m <sup>3</sup> )	5,26	4,87	5,18	4,26	4,09	3,96	4,20	3,56	n. k.
Ocupancia Octaedral	2/3	-	-	½	½	< 2/3	½	½	½
Máxima sustitución de Al por Fe	1/6	+ <sup>1</sup>	+ <sup>1</sup>	1/3	+ <sup>1</sup>	n. k.	n. k.	n. k.	n. k.
Energía libre de formación estándar $\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-742,8 <sup>e</sup>	-711,14 <sup>h</sup>	-1016,1 <sup>1</sup>	-488,6 <sup>e</sup>	-477,7 <sup>j</sup>	-699,0 <sup>h</sup>	n. k.	-752,7 <sup>k</sup>	n. k.
Producto de Solubilidad (pFe +3 pOH)	42,2-43,3	40,5	n. k.	43,3-44	40,6-42,5	37-39,4	n. k.	n. k.	n. k.
Tipo de magnetismo	Débil ferromag. o antiferr.	Ferrimag.	Ferrimag.	Antiferromag.	Antiferromag.	Antiferromag de Spin inclinado	Ferrimag	Antiferromag.	n. k.
Temperatura de Neel (k)	955	n. k.	850	400	77	25-115 <sup>d</sup>	440	250-300	75 <sup>d</sup>

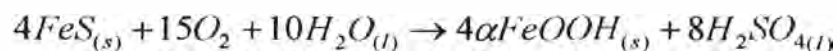
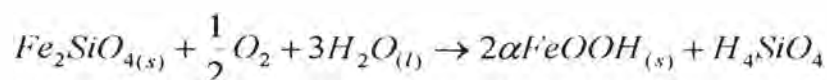
a Towe & Bradley (1967)  
b Chukhrov et al. (1973)  
c Russell (1979)  
d Temperatura de bloqueo (Murad et al., 1988)  
e Robie & Waldbaum (1967)  
f Garrels & Chris (1965)  
g Mohr et al. (1972)  
h Langmuir, (1969. 1971)  
i Helgeson, 1969  
j Van Schuylenborgh, 1973  
k calc from Murray, 1979  
l. Al-posiblesustitución pero sin máximo conocido

Los óxidos de hierro se encuentran ampliamente diseminados en la naturaleza. Se encuentran en suelos y rocas, ríos y lagos, en el suelo marino e inclusive en los organismos vivos. Regulan la concentración de los nutrientes en las plantas y participan en el metabolismo de microorganismos. A pesar de cumplir roles importantes en los procesos biológicos los óxidos de hierro son considerados, en la industria del caolín, como contaminantes ya que reduce su blancura.

Los óxidos de hierro son introducidos en el medio ambiente desde la litosfera (corteza terrestre), durante la meteorización de las rocas. El hierro es el cuarto elemento más abundante (5,1% en masa) en la litosfera. En las rocas primarias o magmáticas, la mayor parte del hierro se encuentra en su estado de oxidación (II), presente en silicatos como los piroxenos, anfíboles, biotitas y también en sulfuros como la pirita (FeS) y en carbonatos como la siderita (FeCO<sub>3</sub>). Durante la meteorización en la superficie, en presencia de agua y oxígeno, los silicatos son descompuestos por oxidación e hidrólisis, según



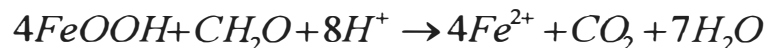
Por ejemplo, la formación de goethita ( $\alpha$ -FeOOH) a partir de olivino (fayalita) o desde pirita puede ser expresada como:



En estas reacciones el oxígeno sirve como un aceptor de electrones.

El óxido de Fe(III) resultante tiene muy baja solubilidad en agua; por esta razón, solo puede ionizarse en soluciones fuertemente ácidas.

Por otro lado el hierro contenido en el óxido de Fe(III) puede ser removilizado bajo condiciones anaeróbicas mediante reducción microbiana, según lo indicado:



Este proceso involucra una transferencia enzimática de electrones desde la biomasa (escrita como CH<sub>2</sub>O) hacia el Fe(III) durante la oxidación metabólica (respiración disimilatoria).<sup>(9)</sup>

### 2.3.2 Minerales de titanio

Los compuestos de titanio son relativamente comunes en rocas plutónicas y metamórficas: ilmenita FeTiO<sub>3</sub>; rutilo TiO<sub>2</sub>; y esfena (o titanita) CaTi[O.OH, F]SiO<sub>4</sub>. Todos ellos son constituyentes minoritarios. Sin embargo, el Ti se encuentra oculto en las estructuras de otros minerales de importancia petrográfica. La ilmenita es sin duda, el componente más importante del titanio; se calcula que más del 90% de los compuestos titaníferos de las rocas ígneas están formadas por ilmenita.

Como elemento oculto, se sabe que muchos elementos oscuros de las rocas muestran abundancia de titanio, destacando entre ellos el granate, biotita, augita, anfíboles, etc. Se estima que la composición química promedio de las rocas ígneas incluye 1,05% de TiO<sub>2</sub>, en tanto que las sedimentarias solo contienen 0,57%.

Independientemente del origen, todos los suelos contienen invariablemente titanio. A menudo se considera que los óxidos son inertes. Sin embargo, hay evidencias que el titanio puede movilizarse en el suelo durante los procesos de meteorización. Frecuentemente el titanio se presenta en sedimentos y suelos como rutilo (TiO<sub>2</sub>), anatasa (TiO<sub>2</sub>) o ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) y su contenido tiende a aumentar a medida que progresa el estado de meteorización del suelo.

La sustitución parcial de Fe por Ti en las magnetitas da origen a las titanomagnetitas (TiFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los óxidos secundarios de Ti-Fe pueden ser formados por coprecipitación y cristalización en la solución de meteorización,



teniendo el agua un papel fundamental en la alteración de los minerales titaníferos primarios. <sup>(10)</sup>

### **2.3.3 Otras impurezas**

Entre las impurezas anteriormente descritas como los óxidos de hierro y titanio, también se pueden encontrar óxidos de manganeso, cuarzo, biotita, residuos de feldespatos y granitos y materia orgánica.

## **2.4 Tecnologías para la purificación de caolines**

### **2.4.1 Separación de partículas gruesas (degritting)**

Se conoce como “*degritting*” al proceso mediante el cual se separan las impurezas contenidas en el caolín en la forma de arenilla o residuos de materiales duros como cuarzo, feldespato, etc. esto se consigue utilizando uno o varios de los métodos de sedimentación, centrifugación o tamizado.

El paso previo para la separación de partículas consiste en la preparación de un lodo o “*slurry*” disgregando el caolín en agua. La viscosidad y el porcentaje de sólidos en suspensión se regulan gracias a la adición de un defloculante, como por ejemplo el silicato de sodio o los polifosfatos de sodio. Una vez que el caolín se mantiene en suspensión se pueden separar las fracciones gruesas de partículas o arenillas “*grits*” que no deslíen o disgregan mediante un tamizado, por ejemplo, utilizando una malla ASTM 270. Las arenillas o “*grits*” son definidas como partículas mayores a 45 micras.<sup>(11)</sup>

Esta operación también ha sido descrita por otros autores e investigadores con el nombre de deslamado, donde se logra separar las partículas gruesas ya sea por sedimentación o por hacer pasar la suspensión acuosa de caolín a través de una malla Tyler 250.<sup>(12)</sup>

Por otro lado, las partículas más finas que 45 micras como la sílice amorfa se pueden separar mediante una sedimentación centrifuga. Este proceso se explicará más adelante en el punto 2.4.3.

### **2.4.2 Sedimentación por gravedad**

La sedimentación es la separación parcial de partículas sólidas suspendidas en un líquido por efecto de la gravedad. Este campo se puede dividir en dos aplicaciones funcionales: (1) espesamiento y (2) clarificación. El principal propósito del espesamiento es incrementar la concentración de sólidos

suspendidos en la corriente de alimentación, mientras que la clarificación es la remoción relativamente pequeña de una cantidad de sólidos suspendidos para producir un líquido limpio. Estas dos funciones son similares y ocurren simultáneamente<sup>(13)</sup>.

Para diseñar y calcular las dimensiones de un equipo de sedimentación se requiere de suficiente información como por ejemplo, características de la corriente de entrada, distribución de partículas, viscosidades, pH, uso de defloculantes, temperatura, etc. Los coagulantes y floculantes son ampliamente utilizados para incrementar la velocidad de sedimentación lo cual reduce las dimensiones de los espesadores y clarificadores y mejora la claridad del líquido sobrenadante o aumenta la densidad del lodo que sedimenta<sup>(13)</sup>.

Los términos de coagulación y floculación son algunas veces utilizados como sinónimos, cuando en realidad cada término describe funciones diferentes en el proceso de aglomeración de partículas. La coagulación es un paso precondicionado que puede ser requerido para desestabilizar la suspensión de sólidos y permitir una completa floculación en procesos de clarificación. La floculación es la aglomeración de pequeñas partículas en partículas de mayor tamaño, gracias al aumento de fuerzas de atracción entre ellas. Por lo general, mientras mayor es el tamaño de las partículas floculadas mayor es la velocidad de sedimentación<sup>(13)</sup>.

Los coagulantes pueden ser orgánicos, como los polielectrólitos; o inorgánicos como el alumbre. Existen dos tipos principales de floculantes: (1) los naturales como el almidón y la goma guar, y (2) los polímeros sintéticos. Se encuentran en el mercado cientos de estos últimos para aplicaciones muy particulares, aniónicos, catiónicos y no iónicos<sup>(13)</sup>.

### **2.4.2.1 Espesador**

La principal función de un espesador continuo es concentrar los sólidos suspendidos en la corriente de alimentación vía sedimentación por gravedad. Así que mientras los sólidos ingresan al tanque por la parte superior en la corriente de alimentación, estos sedimentan en el tanque y son retirados continuamente por los fondos en forma de un lodo de alta concentración de sólidos.

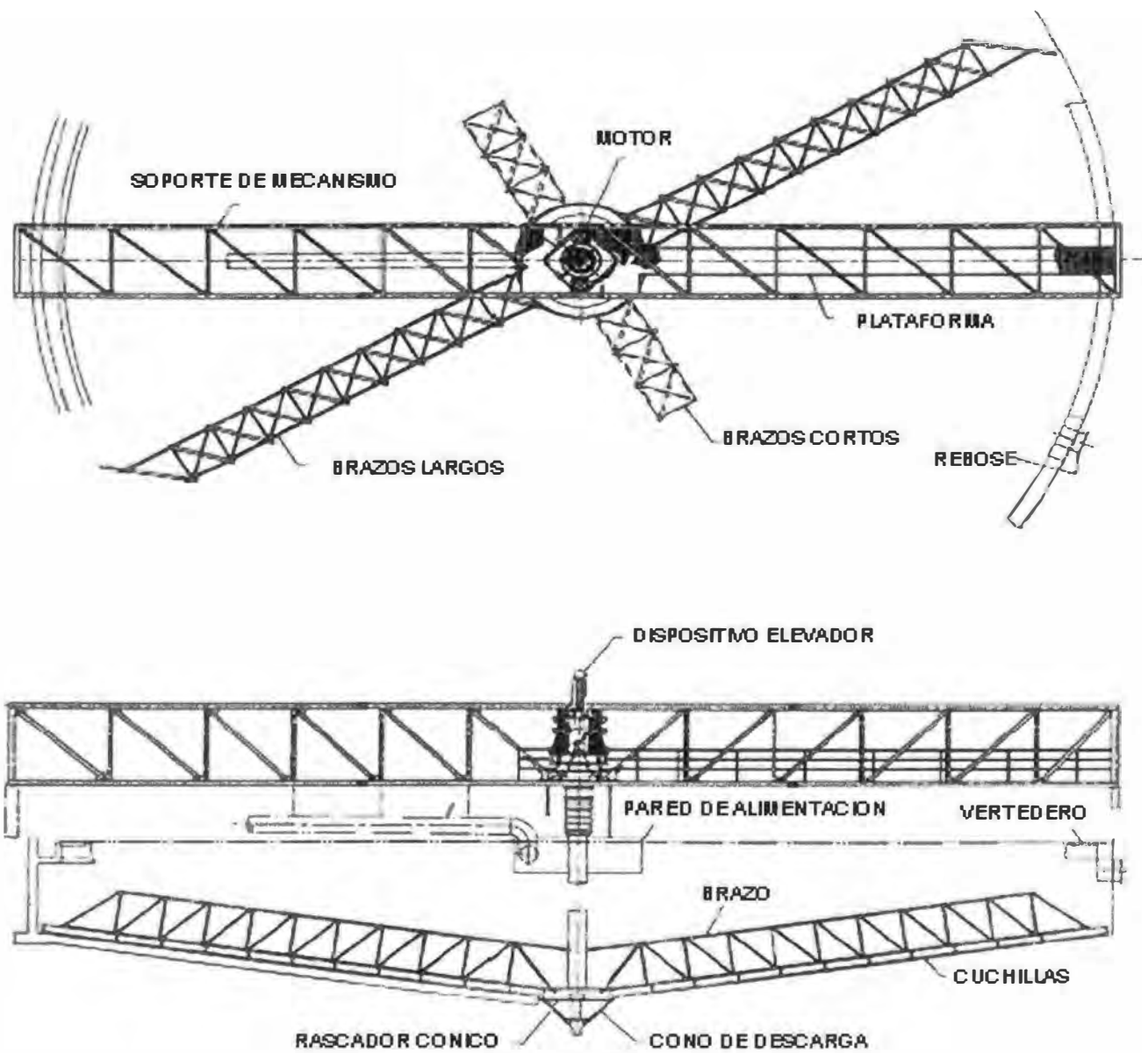
Los componentes básicos de un espesador son: (1) el tanque para contener el fluido; (2) el sistema de alimentación que incluye la tubería de entrada y la pared de alimentación que conduce el fluido en la dirección axial del tanque; (3) el mecanismo de rascado, que permite conducir los sólidos ya sedimentados hacia el fondo del tanque para su evacuación; (4) el sistema de bombeo de lodos por el fondo; y (5) el sistema de rebose del líquido clarificado por el tope del tanque.<sup>(13)</sup>

El diseño básico de un espesador de puente soportado se muestra en la Figura II.22.

Los espesadores agitados mecánicamente son generalmente grandes, con diámetros entre 10 a 100 m y profundidades entre 2,5 a 3,5 m. En un espesador grande los rastrillos pueden efectuar una revolución cada 30 minutos. Estos equipos son útiles cuando se quieren tratar grandes volúmenes de una suspensión diluida.<sup>(14)</sup>

### **2.4.2.2 Clarificador**

Los clarificadores continuos son generalmente empleados para suspensiones diluidas, y el propósito principal es producir un líquido clarificado libre de sedimentos. Básicamente son idénticos a los espesadores pero se diferencia en que los mecanismos son más ligeros debido a que no requieren trabajar con altas concentraciones de lodos.



**Figura II.22** Espesador de gravedad

Fuente: Perry's Chemical Engineers Handbook, 2008

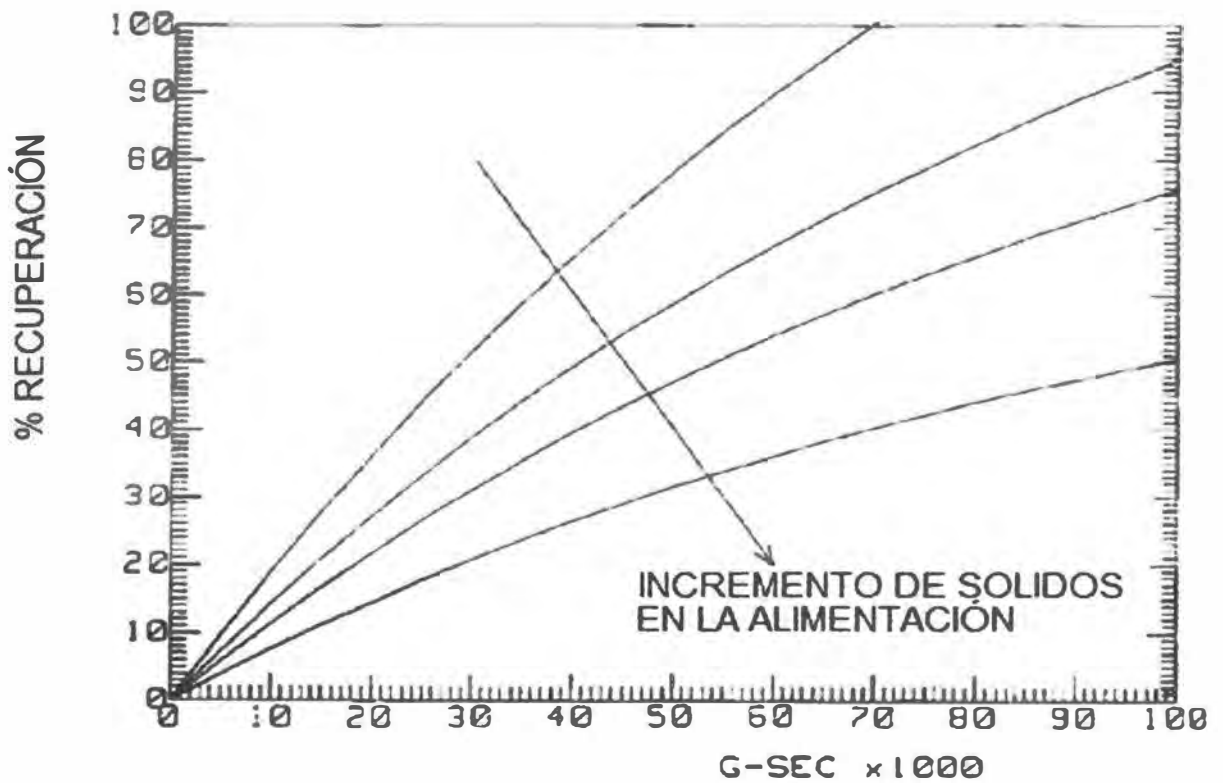
### 2.4.3 Sedimentación centrífuga

Los separadores centrífugos de sólidos a partir de una suspensión líquida pueden dividirse en dos categorías: (1) sedimentadores centrífugos, donde se requiere una diferencia de densidad entre las dos o tres fases presentes (sólido-líquido o líquido-líquido o líquido-líquido-sólido o sólido-líquido-sólido); y (2) filtros centrífugos (para separaciones sólido-líquido) en donde la fase sólida es retenida en un medio filtrante a través del cual la fase líquida pasa libremente.

En los sedimentadores centrífugos, la separación puede darse en la forma de clarificación, donde los sólidos son separados de la fase líquida que se desea purificar. La separación también se puede dar en forma de clasificación y “*dewatering*” donde la separación es afectada por los diferentes tamaños de partículas y densidades. Típicamente las fracciones más finas de un caolín son separadas en la corriente central como producto (por ejemplo 90% de partículas menores a 1  $\mu\text{m}$ ), mientras que las fracciones más grandes y densas se retiran en la torta como rechazos.

Entre los criterios de selección de uno de estos equipos se considera muy importante la concentración máxima de partículas permitida en el líquido clarificado. Otras consideraciones importantes son: el porcentaje de sólidos en el lodo, el porcentaje de recuperación de sólidos, la dosificación de polímeros, el tamaño de corte recuperado y la producción, los flujos volumétricos y másicos que puede manejar el equipo y el consumo de energía. <sup>(13)</sup>

Existen diferentes tipos de sedimentadores centrífugos industriales, los cuales se utilizan para producción por lotes o producción continua. Como ejemplos representativos se tiene: (1) para trabajo intermitente, la centrífuga de tazón tubular; y (2) para trabajos continuos, los decantadores centrífugos.



**Figura II.23** Porcentaje de recuperación de sólidos como función de G-seg para la sedimentación centrifuga

Fuente: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 2008

La figura II.23 indica que para un equipo de sedimentación centrifuga determinado si se incrementa la cantidad de sólidos en la alimentación, entonces se reduce el porcentaje de recuperación. Por lo tanto se debe tener en consideración, para el diseño y selección de este tipo de equipos, los valores extremos de operación para trabajar eficientemente y con la suficiente holgura a fin de evitar inconvenientes.

En la tabla II.4 se representan las especificaciones y características de desempeño de sedimentadores centrífugos típicos.

**Tabla II.4 Especificación y características de Desempeño de Sedimentadores Centrífugos Típicos**

Fuente: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 2008

Tipo	Diámetro del Tazón	Veloc., r/min	Máxima fuerza centrífuga x gravedad	Descarga		Tamaño de Motor Típico, hp
				Líquido gal/min	Sólidos ton/h	
Tubular	1,75	50 000	62 400	0,05-0,25		*
	4,125	15 000	13 200	0,1-10		2
Disco	5	15 000	15 900	0,2-20		3
	7	12 000	14 300	0,1-10		1/3
Boquilla de descarga	13	7 500	10 400	5-50		6
	24	4 000	5 500	20-200		7 ½
	10	10 000	14 200	10-40	0,1-1	20
	16	6 250	8 900	25-150	0,4-4	40
Tornillo transportador	27	4 200	6 750	40-400	1-11	125
	30	3 300	4 600	40-400	1-11	125
	6	8 000	5 500	a 20	0,03-0,25	5
	14	4 000	3 180	a 75	0,5-1,5	20
	18	3 500	3 130	a 100	1-3	50
	24	3 000	3 070	a 250	2,5-12	125
	30	2 700	3 105	a 350	3-15	200
	36	2 250	2 590	a 600	10-25	300
Cuchilla de descarga	44	1 600	1 600	a 700	10-25	400
	54	1 000	770	a 750	20-60	250
	20	1 800	920		1,0	20
	36	1 200	740		4,11	30
	68	900	780		20,5	40

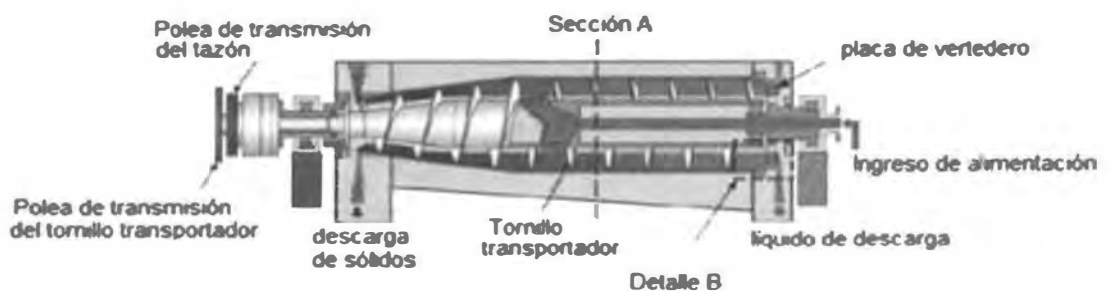


### 2.4.3.1 Sedimentador centrífugo intermitente

Las centrifugas de tazón tubular son ampliamente utilizados para la purificación de lubricantes usados y otros aceites industriales y en las industrias de alimentos, bioquímica y farmacéutica. Los tamaños más pequeños utilizados en laboratorios son capaces de desarrollar hasta 65 000 gravedades. Esto les permite realizar separaciones muy difíciles por otros medios de sólidos biológicos con muy pequeñas diferencias de densidades tales como células y virus.

### 2.4.3.2 Sedimentador centrífugo continuo

El decantador centrífugo (también conocido como centrifuga de tazón solido o de desplazamiento) conformado en su exterior por un tazón solido, e interiormente por un tornillo o transportador de desplazamiento. Tanto el cuerpo (tazón) como el tornillo giran a una alta velocidad pero con una diferencia de velocidades entre ambas lo que produce el desplazamiento de los sedimentos desde el cilindro hasta el extremo cónico de descarga (véase la figura II.24).



**Figura II.24** Decantador centrífugo de 2 fases

Fuente: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 2008

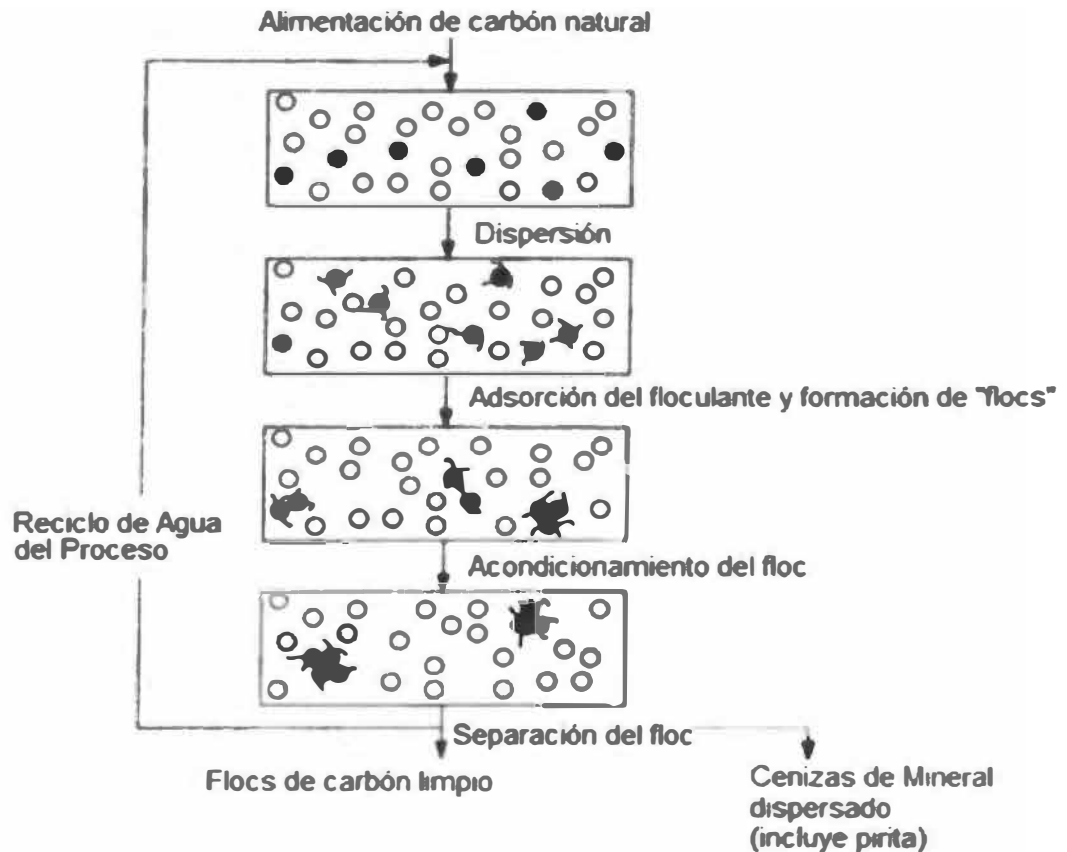
El sistema de montaje de las partes rodantes se hace horizontalmente sobre rodamientos en ambos extremos. El cuerpo del tazón puede ser cónico, pero en la mayoría de veces es una combinación de secciones cónica y cilíndrica.

La alimentación de la suspensión líquida se da por la parte central a través de una tubería estacionaria. El producto es entonces acelerado circunferencialmente y pasa a través de los puertos de distribución al tazón. El tazón que tiene una forma cilíndrica/cónica rota a la velocidad óptima para cada aplicación. El lodo concentrado rota a la velocidad de operación junto con el tazón y forma una película concéntrica a la pared del tazón y es arrastrada por el movimiento del tornillo que lo desplaza hacia el extremo cónico por donde se descarga.

#### **2.4.4 Floculación selectiva**

La floculación selectiva o técnica de coagulación es uno de los avances más significativos en la ciencia de separación de partículas finas. Esta tecnología tiene como propósito recuperar elementos valiosos de las suspensiones ultrafinas de minerales. En la floculación selectiva se aprovechan las diferencias existentes entre las propiedades fisicoquímicas de los componentes de una mezcla de partículas suspendidas. Se basa en la adsorción preferencial de un floculante orgánico sobre un mineral en particular que se quiere flocular, dejando a las otras partículas remanentes en suspensión. <sup>(15)</sup>

En la figura II.25 se muestra esquemáticamente un proceso de floculación selectiva.



**Figura II.25** Representación conceptual de la floculación

Fuente: Solid-Liquid dispersions, por Dobias 1999

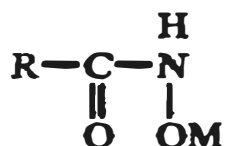
### 2.4.5 Flotación inversa

En los procesos de flotación tradicionales, como en la metalurgia, los concentrados metálicos se recogen por los topes y las gangas por las colas de la celda de flotación. En este caso, llamamos flotación inversa al proceso por el cual el producto de interés se recoge por las colas y las impurezas por los topes.

La flotación inversa ha sido probada como un método eficiente para remover las impurezas titanio ferrosas del caolín (principalmente anatasa rica en hierro). Se utilizan con frecuencia ácidos grasos como agentes colectores, el más común es el aceite de pino. Este colector requiere frecuentemente cationes divalentes

(usualmente  $\text{Ca}^{++}$ ) para activar las impurezas del caolín e incrementar la adsorción del colector. Sin embargo investigaciones hechas con caolines más finos como los originarios de Georgia se han podido purificar mejor utilizando el hidroxamato de sodio como agente colector requiriendo menor energía en la etapa de acondicionamiento. Los procesos de flotación son aplicables para separar grandes cantidades de óxidos de minerales como los silicatos con partículas mayores de 20  $\mu\text{m}$ .<sup>(16)</sup>

La formula general del hidroxamato es la siguiente:



Donde R es un grupo alquil, aril o alquilaril teniendo de 4 a 28 átomos de carbono, pero lo más recomendable es que sea de 6 a 24. M representa a un metal alcalino o alcalino terreo. El hidroxamato de sodio da buenos resultados a valores de pH por encima de 6, donde la dispersión del caolín es completa. La cantidad que se necesita de este agente es considerablemente menor que la cantidad utilizada en los procesos con ácidos grasos.<sup>(17)</sup>

## 2.4.6 Separación magnética

### 2.4.6.1 Revisión de la teoría de magnetismo

La separación magnética en su forma más básica consiste en un proceso que sirve para separar dos sólidos (uno de los cuales debe ser ferroso o tener propiedades magnéticas). El método consiste en acercar un imán a la mezcla, a fin de generar un campo magnético, que atraiga al compuesto ferroso dejando solamente al material no ferroso en el contenedor.

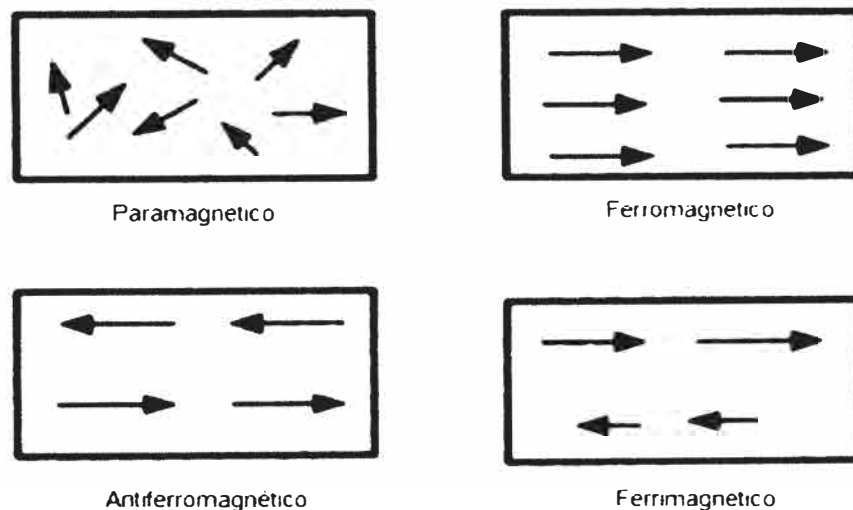
Todos los materiales pueden ser divididos en 5 grupos básicos: (1) diamagnéticos; (2) paramagnéticos; (3) ferromagnéticos; (4) antiferromagnéticos;

y (5) ferrimagnéticos. Los últimos tres grupos tienen por lo general alta susceptibilidad magnética en comparación con los primeros, por lo que se les denomina simplemente “ferromagnéticos”.<sup>(18)</sup>

Los materiales diamagnéticos son aquellos que son repelidos por un campo magnético externo. En cambio los materiales paramagnéticos son atraídos por un campo magnético, pero no conservan su magnetismo al retirárselo.

Los materiales ferromagnéticos son aquellos que se alinean junto con el campo magnético y conservan su magnetismo a pesar de apartárselo de la fuente original.

En la figura II.26 representa una comparación de los alineamientos de los espines en los materiales magnéticos.



**Figura II.26** Diagrama esquemático del alineamiento de los momentos magnéticos

Fuente: *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*, por Svoboda, 2004

Los materiales fuertemente magnéticos pueden ser removidos por un separador de bajo campo magnético, por ejemplo de 0,15 T (Tesla) con un moderado gradiente magnético de unos 0,5 T/m. Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos como el acero dulce, hierro, maghemita y la pirrotita se encuentran en esta agrupación. <sup>(18)</sup>

Los materiales débilmente magnéticos deben ser removidos por separadores que generen una alta inducción magnética por encima de 1,0 T, y un gradiente de campo entre 50 a 500 T/m. Este amplio grupo de materiales incluye a minerales antiferromagnéticos, paramagnéticos y algunos ferrimagnéticos. Como ejemplos se citan a los óxidos de hierro y manganeso, carbonatos, ilmenita, wolframita y otros materiales. <sup>(18)</sup>

Los materiales no magnéticos son aquellos que no pueden ser removidos fácilmente por separadores convencionales. Aquí están los materiales débilmente paramagnéticos y antiferromagnéticos. Los aceros austeníticos, el aluminio, rutilo, pirita, granate y los glóbulos rojos de la sangre pertenecen a este grupo. Los materiales diamagnéticos con susceptibilidad magnética negativa también están incluidos en este grupo. <sup>(18)</sup>

#### **2.4.6.2 Equipos y técnicas de separación magnética**

Existen varios sistemas de clasificación por los cuales los separadores magnéticos pueden ser divididos. Estos esquemas se establecen de acuerdo a las características físicas o tecnológicas. Así los separadores magnéticos se pueden agrupar según <sup>(18)</sup>

- a. El medio físico donde se realiza la separación
  - Vía Húmeda
  - Vía Seca
- b. El requerimiento del sistema:

- Remoción de hierro o materiales similares para la protección de la maquinaria expuesta a daños o desgaste.
  - Extracción de componentes magnéticos valiosos
  - Separación de materiales con distintas propiedades distintas a las magnéticas (por ejemplo, densidad, conductividad, etc.)
  - Traslado de materiales
- c. La forma como se genera el campo magnético:
- Magnetos permanentes
  - Electromagnetos con bobinas eléctricas
  - Solenoides resistivos
  - Magnetos superconductivos
- d. La magnitud del campo magnético y su gradiente:
- Separadores magnéticos de baja intensidad
    - Separadores magnéticos de alta intensidad
    - Separadores magnéticos de alto gradiente

Los separadores de baja intensidad son principalmente utilizados para la manipulación de materiales ferromagnéticos o paramagnéticos de alta susceptibilidad magnética, y/o de suficiente tamaño de partícula. Este tipo de separadores pueden operar en vía seca o húmeda.

Los separadores de alta intensidad se utilizan para el tratamiento de materiales débilmente magnéticos, gruesos o finos, en húmedo o seco.

Materiales muy finos, débilmente magnéticos son tratados en separadores de alto gradiente magnético.

#### **2.4.6.2.1 Separadores Magnéticos de Alta Intensidad Vía Húmeda**

Aunque los separadores magnéticos de alta intensidad en vía seca han sido utilizados satisfactoriamente en el beneficio de una gran cantidad de minerales,

existen serias desventajas que prohíben utilizar la separación en vía seca en muchas aplicaciones. Para que las separaciones magnéticas en vía seca sean eficientes, el mineral debe estar completamente seco y fraccionado en diferentes tamaños de partículas, cada una de las cuales debe extenderse en una mono capa sobre el separador. Además de estos cuidados, los métodos por vía seca tienen la desventaja de generar demasiada polución si no se tiene un adecuado control, lo que incrementaría los costos de mitigación y de operación (18).

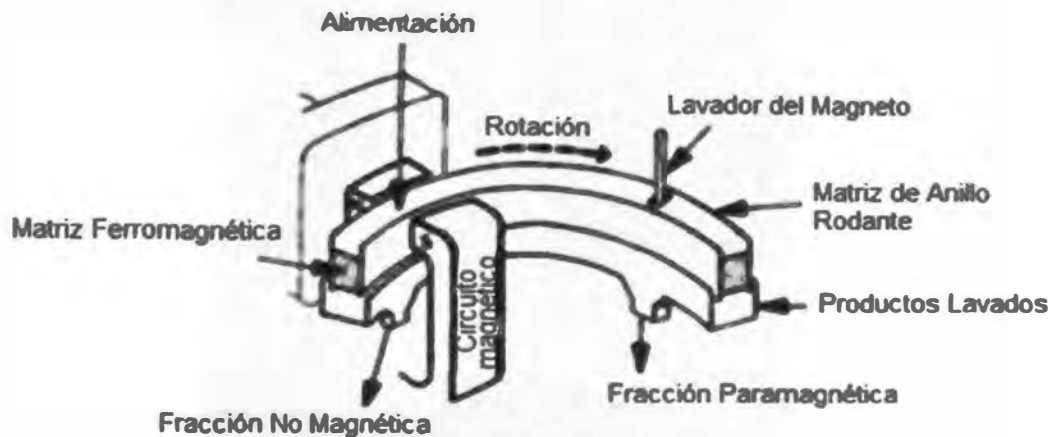
Otra desventaja importante es que los separadores en vía seca tienen menos rendimiento que en vía húmeda. Mientras que los separadores magnéticos en vía seca producen una excelente separación en materiales con tamaños de partículas por encima de 75  $\mu\text{m}$ , en materiales con gran diferenciación de tamaños de partículas gran porcentaje de finos la separación por vía húmeda es la única opción aceptable.

Con la finalidad de extender el proceso de separación para minerales en polvo débilmente magnéticos, los separadores magnéticos en vía húmeda generan altas fuerzas magnéticas en los espacios de trabajo que deben ser utilizados para estos fines. El mayor desarrollo conseguido en este sentido fue el realizado por Jones en 1955, quien combinó la fuerza de un alto campo magnético con la idea de Franz de una matriz magnetizada. Gracias a este enfoque la magnitud de la fuerza actuante en las partículas magnetizadas se multiplicaron varias veces en comparación con la magnitud de la fuerza generada en los separadores vía seca.

El separador magnético de alta intensidad en vía húmeda de Jones se convirtió en el punto de partida de un notable progreso en este campo de investigación y dio origen al desarrollo de una gran variedad de diseños de separadores magnéticos de alta intensidad y alto gradiente. Este nuevo tipo de separadores ampliaron el campo de acción para los separadores magnéticos en toda clase de materiales antes imposibles de tratar.



Un diagrama esquemático de operación de un separador magnético de alta intensidad se muestra en la Figura II.27.



**Figura II.27** Principio de operación de un separador magnético de alta intensidad en vía húmeda

Fuente: *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*, por Svoboda, 2004

## El Separador Magnético SLON

Desarrollado en 1988 por Ganzhou Non-Ferrous Metallurgy Research Institute de China (véase la figura II.28). Este separador es el producto de la combinación de varios modelos previamente desarrollados pero incorpora los beneficios individuales de cada uno de ellos, alcanzando un notable desempeño de operación. Utiliza el concepto de los separadores magnéticos diseñados por Jones pero con el anillo rodante en posición vertical con la finalidad de evitar la aglomeración de las partículas.



**Figura II.28** SLON. Separador de alto gradiente magnético

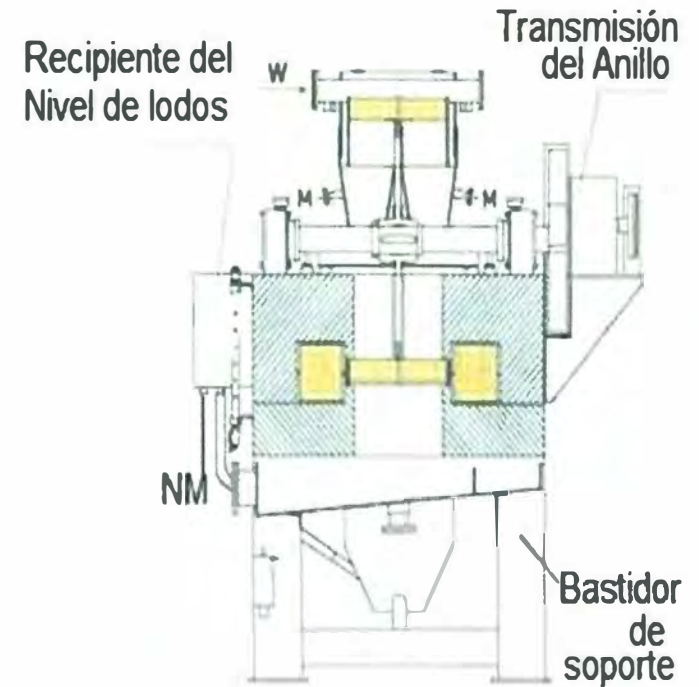
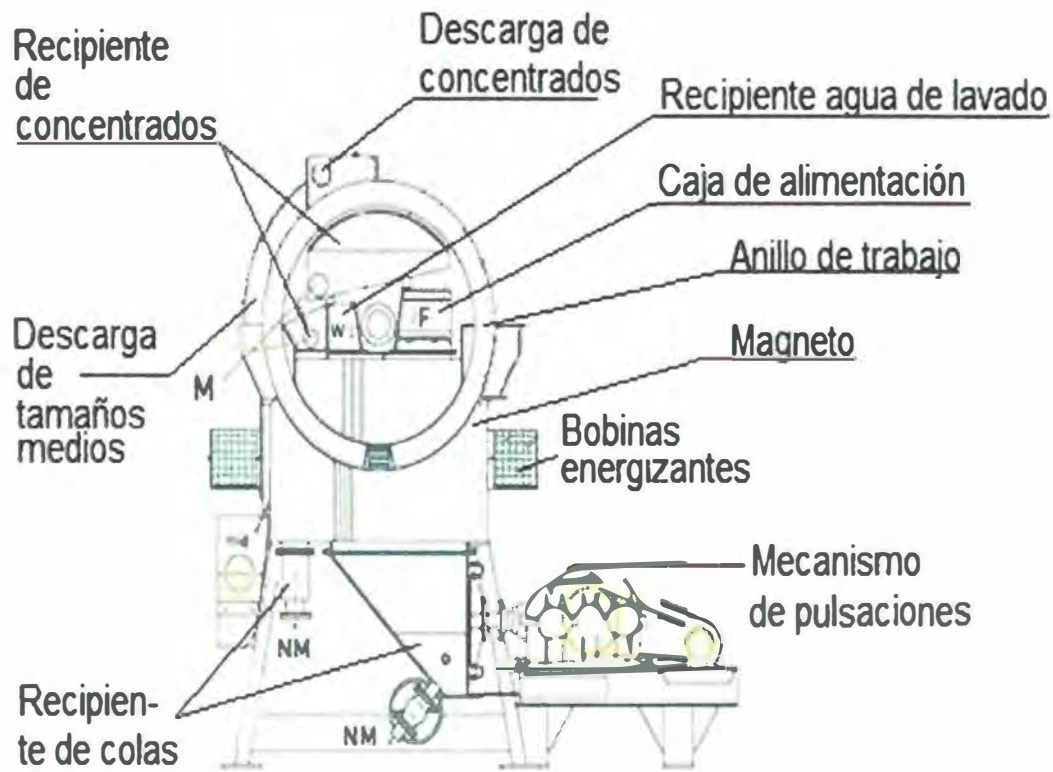
Fuente: Outotec (USA) Inc. 2007

En la figura II.29 se muestran los principales componentes del separador magnético SLON.

Además, con la finalidad de mejorar la eficiencia de separación incorpora un generador de pulsaciones que actúa directamente sobre la suspensión contra la matriz.

Las partículas son expuestas de esta manera a fuertes pulsaciones que generan fuerzas mucho mayores que la gravedad provocando que las partículas no magnéticas, atrapadas mecánicamente, sean removidas de la matriz, mejorando la calidad del concentrado magnético<sup>(18)</sup>.

Los separadores SLON de alto gradiente magnético son fabricados en diferentes dimensiones y modelos. Algunas de estas especificaciones se detallan en la Tabla II.5



F=Alimentación, W=Agua, M=Material Magnético, mid=tamaños medios, NM=Material No Magnético

Figura II.29 Principales componentes del SLON separador magnético

**Tabla II.5 Especificaciones técnicas del SLON separador magnético.**

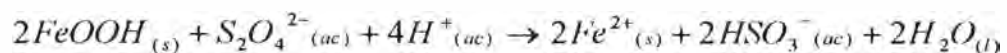
Fuente: Outotec (USA) Inc. 2007

Especificaciones del modelo	Slon-500	Slon-750	Slon-1000	Slon-1250	Slon-1500	Slon-1750	Slon-2000	Slon-2500
Diámetro del anillo (mm)	500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2500
Velocidad de rotación del anillo (r/min)	0. 3-3	0. 3-3	2-4	2-4	2-4	2-4	2-4	2. 5-3
Tamaño de la Alimentación (mm)	1,0	-1,0	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3
(-200 mesh %)	(30-100)	(30-100)	(30-100)	(30-100)	(30-100)	(30-100)	(30-100)	(30-100)
Concentración de la alimentación %	10-40	10-40	10-40	10-40	10-40	10-40	10-40	10-40
Caudal del lodo (m <sup>3</sup> /h)	0,25-0,5	0,5-1,0	12,5-20	20-50	50-100	75-150	100-200	180-450
Capacidad (t/h)	0,03-0,125	0,06-0,25	4-7	10-18	20-30	30-50	50-80	80-150
Campo magnético (T)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Potencia de Energización (kw)	16	20.4	21	35	44	44	50	63
Potencia del anillo(kw)	0,18	0,55	1,1	1,5	3	4	5,5	11
Potencia de Pulsación(kw)	0,37	0,75	2,2	2,2	4	4	7,50	11
Pulsación de golpe (mm)	0-50	0-50	0-30	0-20	0-30	0-30	0-30	0-30
Frecuencia de pulsación (r/min.)	0-400	0-400	0-300	0-300	0-300	0-300	0-300	0-300
Presión de Agua (MPa)	0,1-0,2	0,1-0,2	0,2-0,4	0,15-0,3	0,2-0,4	0,2-0,4	0,2-0,4	0,2-0,4
Consumo de Agua (m <sup>3</sup> /h)	0,75-1,5	1,5-3,0	10-20	30-50	60-100	80-150	100-200	200-400
Peso de la máquina (t)	1,5	3	6	14	20	35	50	105
Peso de la parte más pesada (t)	0,3	0,6	2,22	4	5	11	14	15
Dimensiones (mm)	L 1 800	L 2 000	L 2 700	L 3 200	L 3 600	L 3 900	L 4 200	L 5800
	W 1 400	W 1 360	W 2 000	W 2 340	W 2 900	W 3 300	W 3 550	W 5000
	H 1 320	H 1 680	H 2 400	H 2 700	H 3 200	H 3 800	H 4 200	H 5400

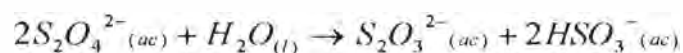
### 2.4.7 Tratamientos Químicos

La lixiviación ácida y el blanqueamiento oxidativo son los tratamientos químicos aplicados a las suspensiones de caolín para mejorar la blancura y la forma de las partículas del mineral. La práctica del blanqueamiento ácido para remover los óxidos solubles de hierro tales como la hematita y goethita de las suspensiones del caolín se han aplicado desde la década de 1930. El hidrosulfito de sodio (ditionito de sodio) es añadido a la suspensión del caolín que ha sido acidulado con ácido sulfúrico a pH igual a 3. El hidrosulfito de sodio crea un ambiente químico reductor que promueve la disolución de los óxidos e hidróxidos de hierro. El bajo pH, mantiene el hierro en solución hasta que pueda ser removido de la fase líquida vía filtración. <sup>(3)</sup>

Mehra y Jackson (1960) propusieron las siguientes ecuaciones para explicar la reducción de la goethita de suelos arcillosos con la ayuda del hidrosulfito de sodio como agente reductor <sup>(19)</sup>:



Esta ecuación de reducción es balanceada con la ecuación de oxidación del hidrosulfito:



La velocidad de oxidación del hidrosulfito se favorece con la disminución del pH y el aumento de la temperatura; un buen valor es mantener un pH igual a 3, con lo cual se asegura la reducción de la goethita a la forma soluble de óxido ferroso el cual puede ser eliminado mediante un lavado con agua.

### III. DESARROLLO DEL TEMA

#### 3.1 Situación Actual de la industria del beneficio del caolín en el Perú

Las grandes empresas dedicadas a la industria cerámica en el país importan los caolines para la elaboración de sus productos y especialmente para sus esmaltes cerámicos. Por otro lado las empresas de producción de minerales no metálicos no han desarrollado los adecuados procesos para beneficiar a los caolines mediante métodos por vía húmeda. Simplemente se dedican a la extracción, trituración y molienda del mineral tal y como se encuentra en la naturaleza junto con todas sus impurezas.



**Figura III.1** Árbol de Problemas

Los caolines nacionales y aquellos que se extraen en otras partes del mundo se encuentran en su estado natural combinados con una serie de impurezas, en mayor o menor grado, como aquellas explicadas en el punto 2.3. Así mismo, las operaciones de conminución no eliminan estas impurezas, por estas razones los productores nacionales de caolín no ofrecen la calidad requerida para cumplir los estándares que se requieren para este tipo de industria. En la Figura III.1 se detallan las causas por las cuales los productores nacionales de

productos cerámicos se ven obligados a importar caolines de mejor calidad que los nacionales.

Establecida ya la situación actual, se propone en esta investigación fomentar el desarrollo de nuevas técnicas para beneficiar los caolines nacionales de tal manera que se puedan cumplir y satisfacer los estándares internacionales de calidad que se requiere para el sector de los esmaltes cerámicos.

Es importante resaltar que en la presente investigación también se proponen técnicas para beneficiar el caolín en vía húmeda utilizadas en otros países con mucho éxito. En la Figura III.2 se detallan los medios por los cuales se puede alcanzar el objetivo principal de sustituir las importaciones total o parcialmente de caolines, propiciando el desarrollo de un nuevo sector industrial como es el beneficio por vía húmeda de los minerales no metálicos en especial el caolín para proveer a los productores de esmaltes cerámicos.



**Figura III.2** Árbol de Objetivos

La Figura III.3 representa esquemáticamente las etapas que en la actualidad se desarrollan durante el procesamiento de caolines en el Perú.



**Figura III.3** Esquema de las etapas del procesamiento de caolines en el Perú

### **3.1.1 Proceso en Vía Seca**

En el Perú las principales regiones donde se extrae caolín o arcillas caoliniticas se ubican en la sierra central, algunos departamentos importantes son Ancash, la Libertad, Cajamarca, Huancavelica, entre otros. Por otro lado, las principales industrias que requieren el mineral para utilizarlo en sus procesos productivos se ubican en la ciudad de Lima. Por lo tanto se debe transportar el mineral desde la sierra central hasta la ciudad de Lima para su comercialización industrial.

#### **3.1.1.1 Extracción**

La extracción se produce en las canteras a tajo abierto con la ayuda de operaciones de voladura de rocas y posteriormente el recojo del mineral con cargadores frontales. La Figura III.4 muestra la forma de operación en las canteras de tajo abierto. Luego de la extracción el mineral se transporta hacia la ciudad de Lima en camiones para su beneficio. Por lo general los caolines se extraen con un contenido de humedad variable dentro de un rango aproximado de 10 % a 20 %.





**Figura III.4** Extracción de Caolín por Northern Con-Agg en el Valle del Rio Minnesota

Fuente: [www.northernconagg.com](http://www.northernconagg.com)

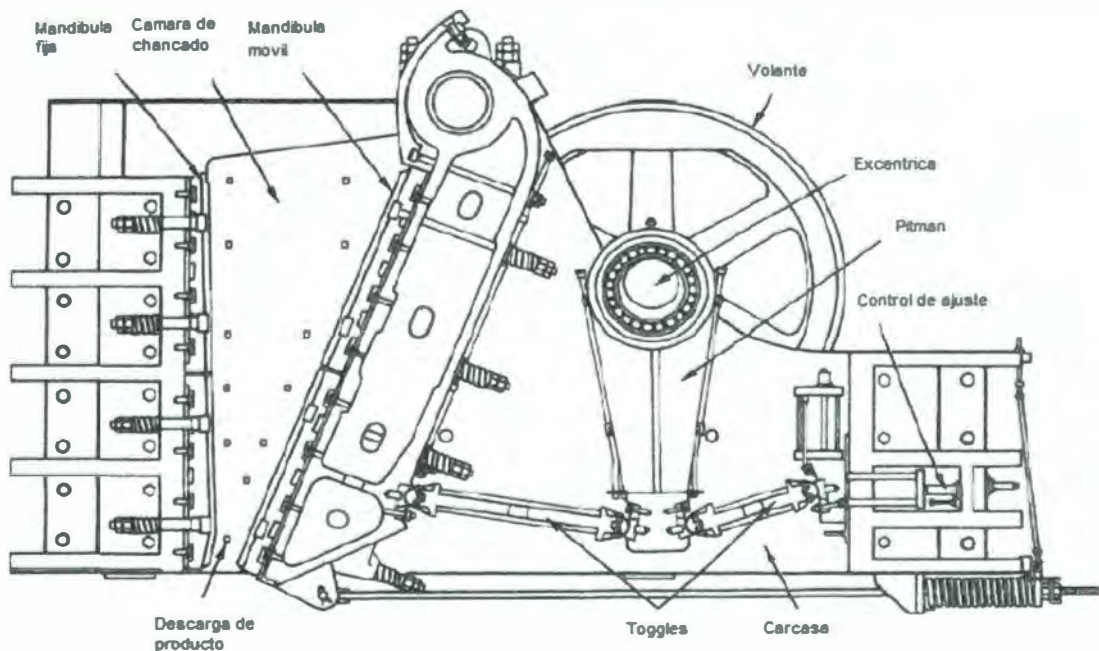
### **3.1.1.2 Trituración**

El proceso de beneficio se inicia con la trituración o chancado del mineral para reducir el tamaño de la roca por medio de una chancadora de quijada obteniendo luego una roca de menor tamaño que la original.

Los sólidos pueden romperse de muy diferentes formas, pero solamente cuatro de ellas se utilizan habitualmente en los equipos de reducción de tamaño: (1) compresión; (2) impacto; (3) frotación; y (4) corte. De una forma general, la compresión se utiliza para la reducción gruesa de sólidos duros, dando lugar a relativamente poca cantidad de finos; el impacto genera productos gruesos, medios y finos; la frotación produce productos finos a partir de materiales blandos no abrasivos.

El corte da lugar a un tamaño definido de partícula, y a veces también de forma, con muy pocos o nada de finos. <sup>(20)</sup>

Hay varios principios generales que gobiernan la selección de los trituradores. Cuando la roca contiene una cantidad predominante de material que tiene una tendencia a actuar en forma cohesiva cuando esta mojada, cualquier forma de triturador de presión repetitivo manifestará una tendencia en el material fino a apelmazarse en la salida de la zona de trituración y estorbar la descarga libre de los residuos finos. Los quebrantadores de impacto son apropiados para tales casos, a condición de que la roca no sea muy dura ni más abrasiva que la roca caliza. Cuando se trata de rocas muy duras, conviene emplear trituradores de quijada y giratorios, menos dado a taponearse que el giratorio. Cuando se trata de triturar una carga completa de unas cuantas toneladas por hora, el triturador de quijada o impacto dará resultados satisfactorios; pero para capacidades mayores, el de tipo giratorio no tiene igual. <sup>(21)</sup>

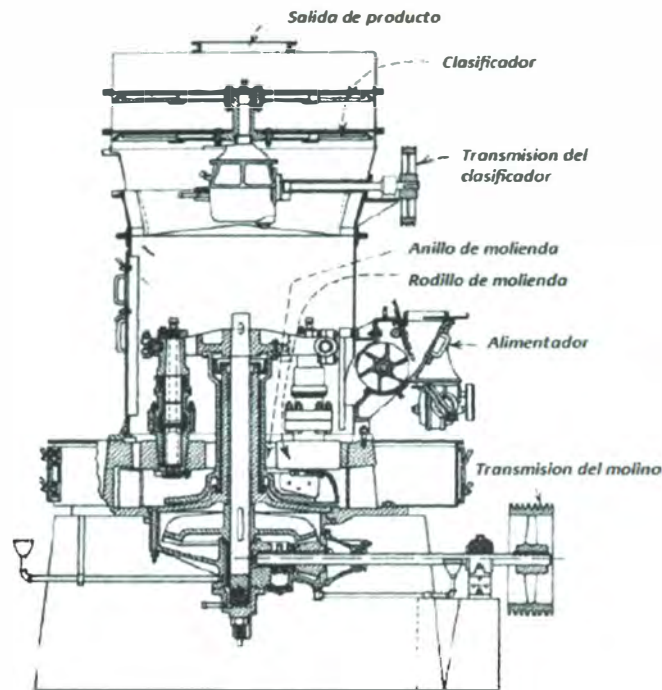


**Figura III.5** Chancadora de quijada

Fuente: Perry y Chilton 1986

### 3.1.1.3 Molienda

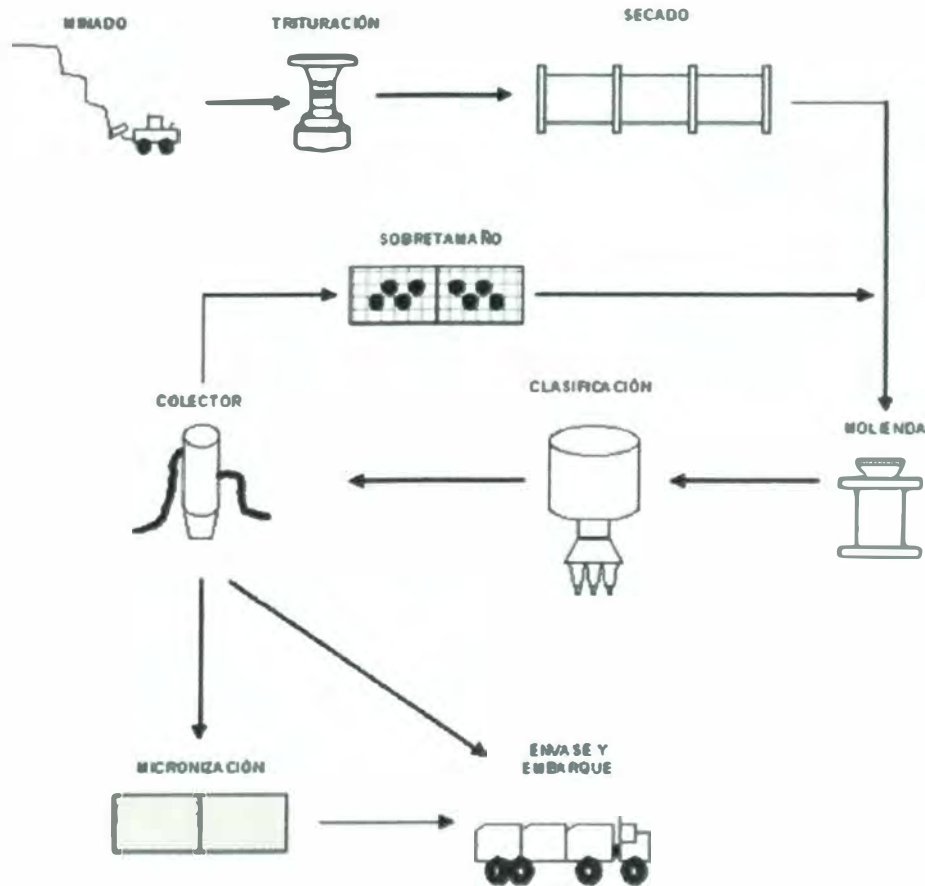
La molienda se da en molinos de rodillos, el más común es el molino Raymond (ver Figura III.6) para reducir su tamaño a una malla 200 o 325.



**Figura III.6 Molino Raymond con clasificador interno**

Fuente: Perry Chemical Engineer Handbook 2008

El material pulverizado es transportado en una corriente de aire en un circuito cerrado hacia un clasificador donde solo las partículas menores a un tamaño deseado son separadas y recolectadas en una tolva de producto luego de pasar por un ciclón. Por otro lado, las partículas que luego de la molienda aun no hayan alcanzado un tamaño menor al deseado se recircularan hacia el molino para reducir aun mas su tamaño. La Figure III.7 explica en un grafico lo descrito líneas arriba.



**Figure III.7** Beneficio de caolín en vía seca

Fuente: [www.piedrasdecorativas.cl](http://www.piedrasdecorativas.cl)

### 3.2 Propuesta del Nuevo Proceso para el Beneficio del Caolín

En vista que se ha comprobado que en nuestro país no existen empresas que beneficien el caolín hasta calidades que permitan competir con los caolines importados para la industria cerámica es que se propone un método alternativo para beneficiar los caolines nacionales y aprovecharlos en mayor grado.

La Tabla III.1 muestra las propiedades de los caolines importados que se utilizan en la industria para la elaboración de sanitarios y revestimientos cerámicos. Así mismo, se presentan también las propiedades de dos muestras de caolines naturales nacionales. De estas dos muestras solo la muestra 1

podría utilizarse como alternativa para sustituir los caolines importados, claro está luego de mejorar el color, debido a que sus propiedades físicas y químicas se parecen más a las muestras importadas. El inconveniente de la muestra nacional 2 es que es un caolín duro que no se disgrega en agua. A pesar de ello podría ser útil en otro tipo de aplicaciones como caolín calcinado para aplicaciones en materiales refractarios y como aditivo en la industria de plásticos y aislamientos eléctricos.

**Tabla III.1 Propiedades físicas y químicas de caolines**

Análisis Químico	Remblend	Kerbrient	Serina	Caolín 1 Perú	Caolín 2 Perú
% SiO <sub>2</sub>	48	50,8	48	46,9	53,8
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,5	34,8	36	35,4	31,6
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01	0,85	0,5	1,6	0,1
% TiO <sub>2</sub>	0,05	0,10	0,7	1,05	0,31
% PxC	12	11	13	14,2	12,5
Partículas >53 µm	0,25%	0,05%	0,05%	0,50%	0,60%
Partículas < 2 µm	39%	56%	70,4%	54%	35%
Blancura de la muestra calcinada	82,0	81,9	84,0	71,9	73,1
Defloculación	buen	buen	buen	Buen	mala

El método propuesto para beneficiar el caolín se basa en la utilización de técnicas anteriormente expuestas, de tal forma que a este nivel no sean difíciles de comprender. La exposición que se hace de aquí en adelante es más cualitativa que cuantitativa, ya que no es el propósito de esta investigación realizar el diseño de la planta y ni de los equipos que la componen.

La descripción del proceso comprende 3 partes principales (véase la Figura III.8):

1. La floculación selectiva;
2. La separación magnética; y
3. El blanqueamiento químico.

### **3.2.1 Floculación selectiva**

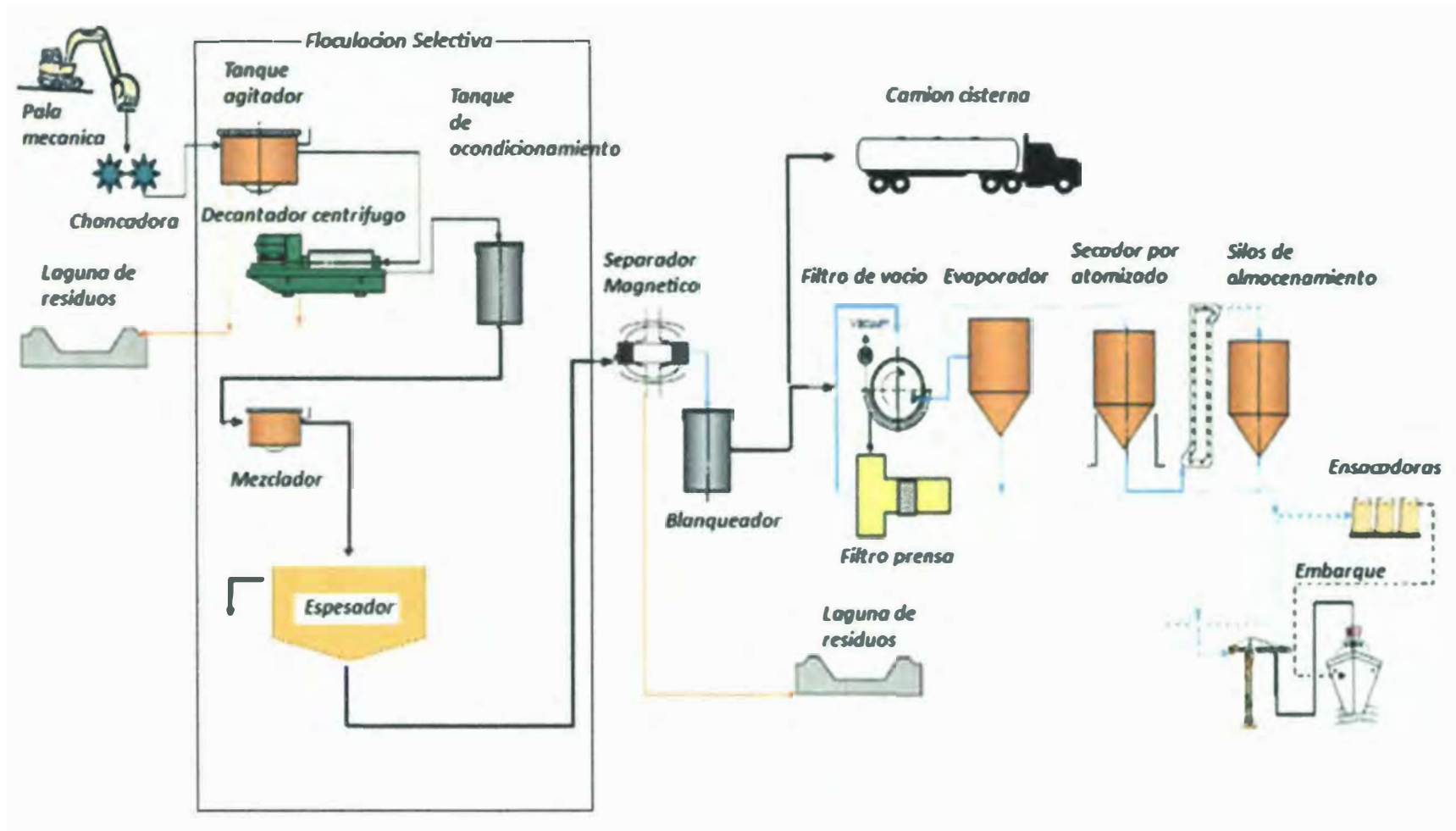
El objetivo de esta parte es separar las impurezas del caolín que le confieren coloración y reducen por consiguiente la blancura y el brillo. La principal impureza que se quiere eliminar es la presencia óxidos de titanio los cuales se encuentran presentes con óxidos de hierro y afectan la coloración del caolín. Partículas con tamaños más finos que 1  $\mu\text{m}$  pueden ser eliminadas con esta técnica. <sup>(22)</sup>

En la floculación selectiva se pueden separar las impurezas de dos formas distintas: por los topes o la fase defloculada; o por los fondos, la fase floculada. Según la patente consultada se recomienda separar las impurezas por el tope. Cuando las impurezas titanoferosas se recuperan por los fondos se puede perder entre 20 a 40% del caolín.

A continuación se detallan los pasos más importantes para separar las impurezas titanoferosas en la fase defloculada:

- a) Preparación de una suspensión acuosa y dispersa de caolín, cuyo contenido de impurezas de  $\text{TiO}_2$  fluctúe entre 0,5 hasta 2,0% en masa respecto a la muestra en base seca. Para esto se adiciona un agente dispersante para deflocular las partículas de caolín y mantenerlas en suspensión.
- b) Acondicionamiento de la suspensión antes de la adición del polímero floculante, y añejamiento o reposo por un periodo no menor de 30 minutos.
- c) Regulación del pH de la suspensión por encima de 9,5

- d) Adición del polímero floculante que permita flocular al caolín y mantener las impurezas disueltas en el agua.
- e) Periodo de floculación, permitiendo a la suspensión que se separen en dos fases: los fondos conformados por las partículas del caolín floculado y las impurezas defloculadas en el líquido sobrenadante.
- f) La separación de las fases



**Figura III.8** Diagrama de flujo para el procesamiento del caolín según el modelo propuesto.

Fuente: Elaboración propia.



El proceso comienza con la preparación de la suspensión acuosa de caolín con un contenido de sólidos no menor de 30%, se recomienda trabajar entre 60 a 70%. Esto se lleva a cabo en un equipo llamado en inglés *blunger*, que en realidad es un tanque agitador. Aquí se adicionan: (1) el dispersante inorgánico, se recomienda el hexametáfosfato de sodio o el silicato de sodio; (2) el álcali para el ajuste del pH, se recomienda el hidróxido de sodio o el carbonato de sodio; y (3) opcionalmente el dispersante polielectrolítico orgánico, ejemplo el poliacrilato de sodio.

Todos estos componentes son adecuadamente mezclados gracias a la energía de agitación mecánica en el *blunger* o tanque agitador lo que permite desagregar los trozos compactados de caolín y dispersarlos en el agua. La suspensión aquí formada debe tener un pH entre 6,5 a 7. Luego la suspensión obtenida es llevada al *degritter* o equipo de separación centrifuga para separar las impurezas que no han sido defloculadas como desechos sólidos (*gritts* o arenillas, residuos de materiales duros como cuarzo, feldespato, micas, etc).

La suspensión centrifugada es llevada a un tanque de acondicionamiento donde se la hace reposar o añejar por un lapso no menor de 30 minutos. Como agentes acondicionantes se adicionan cloruro de sodio y/o policarboxilato de sodio. Después del acondicionamiento la suspensión es bombeada hacia un tanque mezclador donde se diluye en agua hasta obtener un contenido de sólidos entre 10% a 15% y se ajusta el pH a no menos de 9,5 por adición de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Aquí se recomienda que la suspensión se caliente hasta alcanzar una temperatura entre 30 °C a 40 °C. Una vez que se haya alcanzado la temperatura indicada se agrega el polímero de floculación selectiva, poliacrilamida de alta masa molecular (con no más de 15% en masa de sustitución de grupo aniónico), lo que ayudará a flocular solo el caolín, dejando sus impurezas en forma diluida. Un floculante de estas características es el Colloid 211 poliacrilato de sodio de Rhone Poulenc Corp. que se comercializa en

suspensión acuosa. La dosificación puede fluctuar entre 0.01% a 0.05% como porcentaje de la base seca. <sup>(22)</sup>

Ya en el espesador o *thickener*, se separan las dos fases. Por el fondo se recoge el caolín floculado y por el tope las impurezas de titanio y otros óxidos de hierro asociados en forma diluida.

### **3.2.2 Separación magnética**

El método de separación magnética que puede ser opcional, está diseñado para remover aquellos contaminantes que no pudieron ser eliminados por el proceso de floculación selectiva y que tienen baja susceptibilidad magnética. Por ejemplo la ilmenita, mezcla de óxidos de hierro y titanio, tiene un comportamiento paramagnético y por lo tanto no podría ser removido por un imán convencional. <sup>(23)</sup>

La separación magnética se lleva a cabo en vía húmeda en un equipo de alta intensidad magnética como el separador SLON descrito en la sección 2.4.6. La suspensión que se alimenta al equipo deberá tener una concentración del orden de 10 % a 40% en masa de sólidos suspendidos. El campo magnético se produce debido a la acción de bobinas eléctricas que operan a unos 300 kW de potencia y 3 000 A de corriente continua. Para disipar el calor generado por estas bobinas el equipo cuenta con un sistema de refrigeración con agua recirculada. El campo magnético de operación es mayor de 7 000 gauss en el anillo rotativo que sirve como matriz donde las partículas de baja susceptibilidad magnética son atrapadas.

### **3.2.3 Blanqueamiento químico**

Las principales fuentes de coloración de los caolines como por ejemplo los óxidos hidratados de hierro, la ilmenita, la turmalina y las micas solo los óxidos de hierro hidratados son eliminados por el método de blanqueamiento químico. El método más común para realizar el blanqueamiento consiste en tratar el caolín

con un agente blanqueador. El ditionito de sodio (llamado también hidrosulfito de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) es ampliamente utilizado para este propósito.<sup>(8)</sup>

Este método ofrece buenos resultados pero sufre de 2 desventajas. Primero, el ditionito de sodio es inestable en solución ácida por eso se requiere utilizarlo en exceso; y segundo, es efectivo solo por un corto periodo de tiempo. En la medida que el ditionito de sodio se agota, el oxígeno presente en el aire lentamente reoxida al hierro remanente por lo tanto parte de la efectividad del método se reduce por este efecto. La reacción de reoxidación es conocido en la industria como “reversión”. Para reducir este efecto indeseado, se puede adicionar después del proceso de blanqueamiento, hidroxilamina o una sal derivada para prevenir sustancialmente la reversión.

Una experiencia realizada de acuerdo a la patente consultada menciona que 1 TM de caolín es dispersado en 3 600 l de agua. El pH se ajusta en un valor aproximado de 3,5 con ácido sulfúrico y 2,3 kg de ditionito de sodio es añadido en un tanque agitado. Luego se deja reposar por 40 minutos tiempo necesario para completar el blanqueamiento. La suspensión se deja reposar por 1 h adicional con la adición de 0,3 kg de sulfato ácido de hidroxilamina disuelta en 2 litros de agua. El pH es reducido a 4,5. La suspensión es entonces filtrada y el caolín es lavado con igual cantidad de agua. El caolín lavado es entonces dispersado en aproximadamente 400 litros de agua al cual se le adiciona aproximadamente 3 kg de pirofosfato de sodio como agente dispersante. Luego la suspensión obtenida contiene aproximadamente 70% de sólidos y puede ser despachada en camiones tanques para utilizarse en la industria de papel o en los procesos cerámicos.<sup>(8)</sup>

Adicionalmente también se pueden realizar las otras operaciones de filtración, secado y embolsado del caolín, pero en el presente estudio no se considera.

En la Tabla III.2 se presentan 5 muestras de caolines calcinados a 1050 °C, además se indican las mediciones de color que se le hicieron. Las muestras M1 y

M2 son del mismo tipo y son de la marca Serina provienen de Sudáfrica. Estas muestras son del tipo de caolín importado que se utilizan en la industria cerámica para la elaboración de esmaltes cerámicos, por lo tanto podemos referirnos a ellas como las muestras patrón. Así mismo, las muestras M3, M4 y M5 representan a un mismo tipo de caolín de origen nacional (ver Tabla III.1 caolín 1 Perú), sin embargo la muestra M3 es una muestra de caolín natural que ha sido calcinado sin someterse a ningún tratamiento para beneficiarlo. Las muestras M4 y M5 resultan de someter la muestra M3 a un tratamiento de lixiviación en laboratorio con la finalidad de eliminar las impurezas de óxidos de hierro y mejorar la blancura.

**Tabla III.2 Muestra de caolines y medición de índices de blancura con equipo Photovolt**

<b>Muestra</b>	<b>Filtro verde</b>	<b>Filtro azul</b>	<b>Filtro ámbar</b>	<b>Índice de amarilleo</b>
M1	87.3	80.1	88.7	9.85
M2	87.7	81.3	89.2	9.01
M3	71.9	65.0	75.4	14.46
M4	87.2	82.4	88.8	7.34
M5	87.3	82.4	88.8	7.33

Analizando los resultados de la Tabla III.2 se puede observar que la muestra natural de caolín M3 no cumple con los parámetros de calidad de la muestra patrón. Obsérvese el color en filtro verde, 71.9 respecto de 87.3 y 87.7 de las muestras patrón. También el índice de amarilleo es alto, 14.46 respecto a la muestra patrón que está entre 9.01 y 9.85.

Sin embargo, luego de realizar la lixiviación a nivel de laboratorio a la muestra de caolín nacional, se nota un apreciable mejoramiento de la blancura, superando incluso la blancura de la muestra importada. En el filtro verde se mejoró de 71.9 a 87.3 y el índice de amarilleo se redujo de 14.46 a 7.33 con lo cual se pudo superar la calidad de la muestra importada.

## **IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **4.1 Conclusiones**

- Haciendo un análisis de las importaciones nacionales de caolín se puede concluir que la oferta nacional no cumple con los estándares de calidad requeridos para la utilización en la industria cerámica especialmente en la elaboración de esmaltes.
- El presente estudio puede servir como base para la comprensión de las diferentes técnicas y procesos necesarios para la purificación de caolines para uso cerámico y a partir de esta información, evaluar la rentabilidad del proyecto para la instalación de una planta de beneficio en vía húmeda
- La evaluación del sector industrial en el beneficio de caolines en el Perú indica que, no se ha desarrollado a plenitud la tecnología requerida para producir minerales no metálicos de mejores calidades. A pesar de existir otras investigaciones como las realizadas para la purificación de caolines para la industria del papel no se han instalado plantas industriales para éste propósito.
- El diagrama de procesamiento del caolín propuesto toma en cuenta las últimas técnicas más utilizadas en las empresas líderes en el beneficio de minerales no metálicos. Sin embargo podría estar sujeto a algunos cambios en su configuración y secuencias. Esto dependerá de la calidad inicial del mineral tal y como se encuentra en la naturaleza y del nivel de calidad que se pretenda alcanzar, puesto que para obtener caolines más blancos se requieren mayores procesos de purificación.
- Entre las diferencias comparativas encontradas en el beneficio de los caolines por vía seca o vía húmeda, se puede mencionar que esta última es mucho más eficiente y mucho más costosa que la primera, ya que requiere la utilización de equipos adicionales y una considerable cantidad de agua que muchas veces es difícil de conseguir. Por esta razón, la disponibilidad de agua resulta en un factor crítico a considerar.

- Entre los contaminantes del caolín se han identificado a aquellos llamados *grits* o arenillas con tamaños mayores a 45  $\mu\text{m}$  (malla 325). Estos residuos forman parte del mineral que no ha sido caolinizado y por lo tanto deben ser eliminados para mejorar la calidad del caolín. Los contaminantes menores que 45  $\mu\text{m}$  como la sílice libre, también se pueden eliminar utilizando técnicas por separación centrífuga.
- Para los contaminantes como los óxidos de hierro y titanio que le confieren coloración al caolín se han identificado diferentes técnicas para su eliminación o reducción. Entre ellas, la separación magnética es útil para separar aquellos contaminantes que tienen, desde una alta hasta una baja susceptibilidad magnética, sin embargo, para aquellos contaminantes no magnéticos existen otras técnicas que se pueden utilizar, como por ejemplo la floculación selectiva, la flotación y el blanqueamiento químico.
- Las pruebas de blanqueamiento químico realizadas a la muestra de caolín nacional han sido muy satisfactorias, mejorando la calidad del color. En su estado natural la muestra tenía un índice de blancura de 71,9% y luego del blanqueamiento con hidrosulfito se alcanzó una blancura de 87,3%. Esta notable mejora nos indica que podríamos sustituir parcial o totalmente la importación de los caolines extranjeros, ya que se podría cumplir con los estándares de calidad requerimos para el sector cerámico.
- Haciendo un análisis del trabajo de investigación del Ing. Edwin Dextre sobre las propuestas tecnológicas para la purificación de caolines nacionales para la industria papelera y la presente investigación, se encuentran muchas coincidencias y algunas diferencias en cuanto a las técnicas empleadas. Así pues, para el beneficio del caolín para la industria cerámica se ha propuesto la utilización de separadores magnéticos y la lixiviación ácida para la reducción de los minerales contaminantes del caolín.

## 4.2 Recomendaciones

- Los criterios para elegir entre utilizar la técnica de flotación o floculación selectiva deben considerarse principalmente el tamaño medio de partícula del material contaminante. Se sabe que para separar impurezas titanoferrosas mayores a  $20\mu\text{m}$  es recomendable utilizar la técnica de flotación. Sin embargo para partículas muy finas y submicrónicas se recomienda el uso de la floculación selectiva.
- La técnica del blanqueamiento químico se recomienda realizarla luego de agotar los métodos de separación físicos, ya que requiere el uso de agentes químicos en mayor grado y por lo tanto los riesgos se incrementan al estar expuestos tanto el personal operativo de planta como el medio ambiente al uso de agentes más peligrosos como el ácido sulfúrico y el hidrosulfito de sodio. Esto quiere decir que, si con las técnicas anteriores se llega a la calidad deseada de blancura del caolín, entonces debe evitarse realizar el blanqueamiento químico.

## V. BIBLIOGRAFIA

1. **SUNAT.** Aduanet. [En línea] 2010. [Citado el: 05 de Marzo de 2009.] <http://www.aduanet.gob.pe/operatividadAduana/index.html>.
2. **Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.** Surface Mining. 2nd Edition. s.l. : Port City Press, Inc., 1990, pág. 139.
3. **Kogel, Jessica, y otros.** *Industrial minerals and Rocks*. s.l. : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. pág. 383.
4. **Agnello, V.** The kaolin industry in Republic of South Africa. *Departament of Minerals and Energy*. [En línea] [Citado el: 4 de Setiembre de 2009.] <http://www.dme.gov.za/pdfs/minerals/R47%20-%20update%202007.pdf>.
5. **Cosgrove, Terence.** *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. s.l. : John Wiley and Sons Ltd., 2010. pág. 3.
6. **Daub, William y Seese, William.** *Quimica*. s.l. : Pearson Educacion, 1996. pág. 390.
7. **Zeta Meter Inc.** El Potencial Zeta. [En línea] [Citado el: 2 de 11 de 2009.] [www.zeta-meter.com/redchile.pdf](http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf).
8. **Conley, Robert F.** *Process for Bleaching Kaolin. Patente US No 4,002,487 USA*, 11 de Enero de 1977.
9. **Schwertmann, U y Cornell, R.** *Iron Oxides*. 2nd Edition. s.l. : Willey-VCH, 1991. pág. 5.
10. **Besoain, Eduardo.** *Mineralogia de Arcillas de Suelos*. San Jose de Costa Rica : Centro Interamericano de Cooperacion para la Agricultura, 1985. pág. 669.
11. **Mular, Andrew L, Halbe, Doug N y Barratt, Derek J.** *Mineral Processing Plant, Design, Practice and Control*. s.l. : Society for Mining and Metallurgy and Exploration, Inc., 2002. pág. 1170.
12. **Dextre Jara, Edwin.** *Propuestas Tecnologicas para la Purificacion de Caolines Nacionales para Uso Papelero*. Lima - Peru : Tesis de Investigacion UNI, 1980.
13. **Green, Don W. y Perry, Robert H.** *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 2008. pág. 115 Capitulo 18.
14. **McCabe, Warren L., Smith, Julian C. y Harriott, Peter.** *Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica*. s.l. : McGraw-Hill, 1991. pág. 1036.
15. **Dobias, Bohuslav, Qiu, Xueping y Von Rybinski, Wolfgang.** *Solid-Liquid dispersions*. s.l. : Marcel Dekker Inc., 1999. pág. 261.



16. **Mathur, Sharad, Brooks, Ronnie y Finch, Ernest.** *Flotation method for removing colored impurities from kaolin clay.* Patent US 6,378,703 B1 USA, 30 de Abril de 2002.
17. **Yoon, Roe-Hoan y Hilderbrand, Thomas M.** *Purification of Kaolin Clay by Froth Flotation Using Hydroxamate Collectors.* Patent Number: 4,629,556 USA, 16 de Dec. de 1986.
18. **Svoboda, Jan.** *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials.* s.l. : Kluwer Academic Publishers, 2004. pág. 13.
19. **Cornell, R. y Schwertmann, U.** *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* s.l. : Wiley-VCH GmbH & Co., 2003. pág. 312.
20. **McCabe, Warren L, Smith, Julian C y Harriott, Peter.** *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química.* Madrid : McGraw-Hill Interamericana, 1991.
21. **Perry, Robert H y Chilton, Cecil H.** *Biblioteca del Ingeniero Químico.* Mexico : McGraw-Hill, 1986.
22. **Greenhill, David Andrew, y otros.** *Method of Treating an Aqueous Suspension of Kaolin.* Patent No US 6,615,987 B1 USA, 9 de Setiembre de 2003.
23. **Iannicelli, Joseph.** *Method and magnetic separator for removing weakly magnetic particles from slurries of minute mineral particles.* Patente US 4,424,124 USA, 3 de Enero de 1984.