

## SOLDADURA CERÁMICA

Ing. Hugo Eduardo Lobato - helobato@yahoo.com.ar

Ingeniero en Materiales - UNMdP - INTEMA, Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Mar del Plata  
Dirección: Dras. M. Andrea Camerucci y Ana L. Cavalieri. Trabajo realizado en el 2005 - Div. Cerámicos del INTEMA

### Introducción

El proceso de "soldadura cerámica" ('Ceramic Welding') es un atractivo método para la reparación de materiales refractarios en hornos industriales. En todos los casos (industrias del hierro y el acero, de metales no-ferrosos, del vidrio), las operaciones normales producen un deterioro progresivo de origen térmico, mecánico y/o químico de los refractarios. Los tipos principales de reparación que se pueden realizar por soldadura cerámica incluyen el sellado de grietas y de juntas de expansión, llenado de agujeros o de superficies de revestimientos deterioradas por pérdida de fragmentos por choques térmicos, sellado de escalones entre estructuras de ladrillos viejos y nuevos. Muchas son las ventajas que presenta esta técnica: permite reparar defectos de cualquier tamaño y localización y, por poder realizarse a la temperatura de operación, puede integrarse fácilmente a una rutina de producción, reduciéndose al mínimo los costos operacionales debido a las paradas. Además, la soldadura cerámica presenta la resistencia mecánica máxima inmediatamente después de la aplicación permitiendo el inicio de la operación del horno. El hecho de que se trata de una alternativa más costosa que otros métodos convencionales de reparación se compensa en el balance económico ya que, por la duración de las reparaciones que pueden ser del orden de años, permite un considerable aumento de la vida útil de los refractarios [1-5].

Todos los materiales refractarios se pueden reparar por soldadura cerámica [5]. Sin embargo, cada tipo de refractario requiere calidades de materiales de reparación específicos y métodos de aplicación particulares. En todos los casos, es necesario tener en cuenta la evolución de la condición superficial y el grado de preparación de la superficie. Este método fue desarrollado, y originalmente diseñado, para hornos de la industria del vidrio debido a las dificultades de ejecución y deficiencias de los métodos de reparación convencionales que involucran cambio de ladrillos dañados, entre otros. En este contexto, el grupo vidriero belga Glaverbel S. A. inició en los '70 el desarrollo de un proceso de reconstitución de material refractario dañado sin necesidad de interrumpir la operación de los hornos de vidrio. Este desarrollo resultó en el proceso de reparación en caliente llamado soldadura cerámica. En una primera etapa se aplicó en hornos del propio grupo y los resultados obtenidos mostraron la viabilidad de extender su uso a otros equipamientos con revestimientos refractarios. En 1977 esta técnica se evaluó en hornos de coquización en la industria del acero inglesa y en 1979 se introdujo en Estados Unidos como método de reparación de paredes de hornos de coque siderúrgico. Sin embargo, por sus costos y la falta de experiencia en las técnicas de aplicación, recién en la última década su uso se extendió a Canadá, Europa, Japón y América Latina. Desde entonces, el proceso ha evolucionado para su aplicación en otras industrias tales como las del aluminio, cobre, cemento y fundiciones [6].

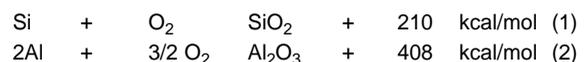
### Descripción del proceso

El proceso de soldadura cerámica [2, 3, 5-8] consiste en proyectar a presión sobre el material refractario a alta temperatura una masa de soldadura en polvo que, además de contener material similar al del sustrato refractario, contiene partículas metálicas finamente divididas las cuales actúan como agentes exotérmicos en el proceso. La proyección se hace con corriente de oxígeno o de aire, de

acuerdo a la calidad del producto que se desee obtener. Para ambos casos el mecanismo operante es el mismo. Cuando las partículas metálicas impactan en la superficie del sustrato refractario, que se encuentra a alta temperatura, reaccionan con el oxígeno liberando calor y alcanzando localmente temperaturas del orden de los 2000-2500 °C. Estas temperaturas producen la fusión parcial tanto del sustrato como de la carga de soldadura formándose una unión cerámica entre ambos. Esta unión es lo que hace tan eficaz al proceso aumentando la duración de las reparaciones hasta años antes de fallar. Las partículas metálicas usadas deben ser tales que al producirse la combustión formen óxidos compatibles químicamente con el sustrato y se generen fases similares a las del material refractario. De manera que esta técnica permite diseñar polvos de soldadura que, una vez aplicados, tengan propiedades similares a las del sustrato a reparar, haciéndola aún más conveniente.

El material de reparación se aplica alternadamente en capas sobre el área dañada hasta alcanzar el espesor deseado. Las temperaturas de aplicación cubren un amplio rango que va desde temperatura ambiente hasta 1700 °C [8]. La elección de una determinada temperatura es función no sólo del tipo de sustrato refractario sino también de las propiedades buscadas, de acuerdo a la parte del horno que debe ser reparada.

En el caso particular de reparación de hornos de ladrillos refractarios de sílice [1, 4-6], la carga utilizada consiste de SiO<sub>2</sub>, en alguna de sus formas polimórficas (cuarzo, cristobalita, tridimita). Los metales que se agregan a la mezcla son silicio y aluminio en pequeñas cantidades (10% Si - 0,5% Al) los cuales reaccionan con el oxígeno según las ecuaciones (1) y (2) [6].



En la Figura 1 se muestra una fotografía tomada durante la aplicación de una carga de soldadura.

Cuando se requiere resistencia al choque térmico, como es el caso de las zonas de puertas de hornos, la masa agregada debe quedar como SiO<sub>2</sub> vítreo luego de la proyección, para obtener bajo módulo de Young (E = 10 - 14 GPa) y bajos coeficientes de expansión térmica ( $\alpha < 0,1\%$  a 1000°C). Para lograr estas propiedades, la proyección del material se debe realizar a temperaturas relativamente bajas, entre temperatura ambiente y 1000°C [8].

Masas de soldadura de sílice cristalina se obtienen al proyectar a temperaturas elevadas (500 - 1550°C) permitiendo que el material transforme a cristobalita y tridimita. Estas reparaciones se utilizan en hornos de coque y de vidrio [8]. En la Figura 2 se muestra un ladrillo de sílice de un horno de coquización reparado utilizando el método de soldadura cerámica. La parte superior es la carga aplicada, y la



Fig. 1: Aplicación de la carga



Fig. 2: Ladrillo de sílice reparado por el método de soldadura cerámica

inferior corresponde al ladrillo original. Se observa una interfase ladrillo-soldadura sin discontinuidades, lo cual permite que la reparación de materiales refractarios por soldadura cerámica supere ampliamente la calidad, y por lo tanto la duración de otros métodos convencionales.

Otros tipos de masas de soldadura también se aplican, aunque en menor grado, en otros campos de la industria. Por ejemplo, materiales basados en magnesia [9] y/o alúmina se emplean en la reparación de cucharas en las industrias del acero o en la del cobre en las cuales se recomienda el empleo de ladrillos refractarios de magnesia o de cromo-magnesia y magnesia-cromo frente a los de silice o silicoaluminosos. En otras industrias de metales no-ferrosos (hornos de reducción Hall-Hérout, hornos continuos de destilación de cinc) se puede usar carburo de silicio en la reparación de los materiales refractarios [8].

**Formas de aplicación**

Las máquinas desarrolladas para este proceso son simples y fáciles de operar. Consisten de un contenedor de la mezcla en polvo, un sistema de arrastre del material y equipos de control. Se pueden categorizar en dos tipos: máquinas presurizadas y máquinas abiertas tipo venturi [3]. En la Figura 3 se muestran dos esquemas de los sistemas de aplicación.

La máquina presurizada utiliza una tolva con oxígeno puro que transporta el material a la zona de la soldadura. Este tipo de sistema no tiene abertura directa a la atmósfera, de modo que no arrastra aire en la corriente de material. El sistema abierto utiliza una fuente de oxígeno para transportar el material a través de un venturi a la zona de la soldadura. Este sistema también arrastra el aire atmosférico junto con el material de la soldadura. El aumento en la velocidad de flujo por la adición de aire interfiere con la combustión completa de las partículas metálicas en el sitio de reacción, disminuyendo la eficiencia de la reparación.

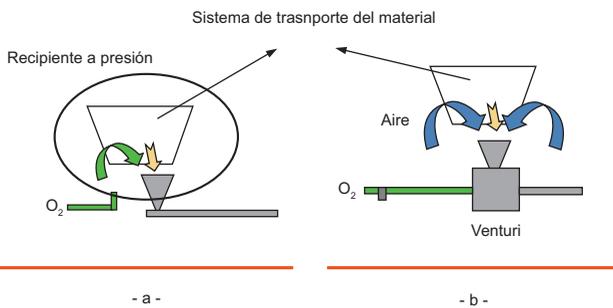


Fig.3: Sistemas de aplicación: -a- presurizado; -b- abierto tipo venturi [3].

**Variables de proceso**

Los principales factores [6, 7] a considerar y analizar que afectan la calidad y comportamiento de la soldadura son:

- Tipo de materiales de la mezcla de soldadura (cerámico y metales).
- Proporción de los materiales (polvo refractario/partículas metálicas y partículas metálicas/flujo de oxígeno).
- Mezclado del polvo refractario con las partículas metálicas.
- Limpieza del sustrato refractario a reparar.
- Temperatura del sustrato.
- Presión de aplicación.

Para que el proceso sea útil, el combustible (partículas metálicas) debe ser confinado al área de reparación. Las corrientes convectivas que puedan existir en el horno deben ser eliminadas ya que pueden desviar el flujo. El porcentaje de oxígeno utilizado debe ser al menos igual al requerimiento estequiométrico para la reacción de oxidación de los metales de la mezcla, cuidando de no aumentar el

flujo hasta un nivel tan alto como para producir explosión espontánea a causa del alto calor liberado.

Para la selección del tipo de materiales se debe conocer cual es el material refractario a reparar y en base a éste elegir la carga y los metales, teniendo en cuenta la distribución de tamaños y el tamaño medio de grano, pureza, etc. que una vez aplicados permitan obtener propiedades similares a las del sustrato.

Teniendo en cuenta estas variables, es posible diseñar mezclas de polvos de reparación por soldadura cerámica para materiales refractarios de distinta composición y exigencias diversas (resistencias al choque térmico y a la corrosión, estabilidad a distintas temperaturas, etc.).

**Conclusiones**

En comparación con otros métodos de reparación como "proyección por pistola a presión" ('Gunning'), o "pulverización en seco" ('Dry spraying'), el proceso de "soldadura cerámica" produce resultados superiores, siendo la durabilidad de la reparación raramente inferior a tres años, amortizando holgadamente los costos del proceso, y resultando finalmente más económico que las otras técnicas. Analizando las ventajas mencionadas, y en especial, teniendo en cuenta la vida útil de las reparaciones por soldadura cerámica, a lo que se suma que es un proceso que se puede realizar a la temperatura de operación sin necesidad de parar la planta, ésta resulta una técnica muy interesante a tenerse en cuenta a la hora de reparar materiales refractarios.

**Referencias:**

[1] A.R. Hamacher: "Durable Renovation of Defective Coke Oven Walls using the Ceramic Welding Process". *World Ceramic*. 19-24 (1985).  
 [2] W. Lang: "Ceramic Welding Used with High-Temperature CCTV in Advanced Repair Technique for Glass Furnace Refractory". *Refractories Applications and News*. 1, p.p. 6-7 (Feb 2000).  
 [3] K. Pendleton: "Refractories: Ceramic Welding-Performance by Design". *Ceramic Industry*. 7, 29-31 (2001).  
 [4] B. Titterington: "The Life of Coke Ovens and New Coking Processes under Development". Ed. *International Iron and Steel Institute, Madrid*, 67-78 (1992).  
 [5] C. Zvosec, J. Briggs: "Ceramic Welding: A New Approach to the Production of Refractory Repair Masses". *I & S.M.* 9, 43-46 (1988).  
 [6] Fosbe: "Soldadura Cerámica: Un sistema adelantado de arreglo en caliente". (1986).  
 [7] J. Smart, B. Dueker: "Ceramic Welding (Oxythermie)-the Refractory Life Support System". 53-56.  
 [8] J.P. Meynckens: "Ceramic Welding: Techniques and Improvements for Glass Furnaces". *Unified International Technical Conference on Refractories, UNITECR'99 (Germany)*, 238-240 (1999).  
 [9] G.F.B. Lenz e Silva, L.R.M. Bittencourt: "Ceramic Welding: A New Development for Magnesia-Carbon Materials". *Unified International Technical Conference on Refractories, UNITECR'03 (Japan)*, 536-539 (2003).  
 [10] Federal Center for Dual-Use Technologies "Soyuz": <http://www.vimi.ru/fcdt>, <http://soyuz.vpk.ru> <http://www.chat.ru/~soyuz>. ■



**CONSTRUCCIONES Y MONTAJES INDUSTRIALES**  
 Montaje de Plantas Cerámicas - Montaje de Molienda en seco  
 S.V.G SRL- Luís María Macaya 2317 - (7000) Tandil - Telefax: 02293-42-0101  
[administracion@svgsrl.com.ar](mailto:administracion@svgsrl.com.ar) - [www.svgsrl.com.ar](http://www.svgsrl.com.ar)

**DESDE 1917**



**CIARRAPICO HNOS. S.A.I.C**  
 TERMOAEROMECAÁNICA INDUSTRIAL

**REPRESENTANTE FASTECOR SA**

Una solución adecuada para todo caso en que se requiera aire en movimiento

- Ventiladores industriales, centrífugos y axiales - Generadores de calor - Filtros de manga
- Cortinas de aire - Secaderos industriales - Cabinas de pintura - Tratamiento de aire

Tel.: (5411) 4918-1012/2012 Fax: (5411) 4918-1503 - [ciarrapico@infovia.com.ar](mailto:ciarrapico@infovia.com.ar)

# CAPTURA DE METILBENCENO POR UNA BENTONITA ARGENTINA MODIFICADA CON UNA SAL ORGÁNICA

Lic.en Geoquímica Nuria Vidal y Dra.Cristina Volzone

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC) - CIC/ CCT - LaPlata - CONICET. C.C. 49, Cno. Centenario y 506, (1897) M.B. Gonnnet, Prov. Buenos Aires, Argentina - ncv86@hotmail.com, volzcris@netverk.com.ar

## RESUMEN

La capacidad de retención de metilbenceno por arcillas puede ser mejorada intercalando a las mismas, compuestos orgánicos. La bentonita es un mineral arcilloso de amplio uso industrial. En este trabajo se prepararon órgano-bentonitas intercambiando los cationes de la arcilla por diferentes cantidades de catión hexadeciltrimetilamonio (HDTMA<sup>+</sup>). Las muestras fueron caracterizadas por Difracción de rayos X (DRX), Espectrometría en el Infrarrojo (IR) y Carbono Orgánico Total (TOC). La cantidad retenida del solvente orgánico por cada muestra fue determinada utilizando un equipo espectrofotométrico en el rango UV-visible, analizando el metilbenceno en solución antes y después del contacto con la órgano-bentonita. Se ha observado que la retención de metilbenceno estaría influenciada, entre otras, por la disposición de los cationes orgánicos en el espacio interlaminar de la arcilla.

Palabras claves: órgano-bentonita, metilbenceno, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, retención.

## ABSTRACT

The capacity of the clays for methylbenzene retention can be improved after treated clay with organic compounds. The bentonite is a clay mineral with important uses. In this paper organo-bentonite were prepared by exchanging interlayer cations of the clay by hexadecyltrimethylammonium cations (HDTMA<sup>+</sup>). The solids were characterised by X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectrophotometry (IR) and Total Organic Carbon (TOC). The amounts of retained methylbenzene by organo-bentonites were determined by using a spectrophotometer in the UV-visible range, analysing the methylbenzene in solution before and after contact with the organo-clay. It has been observed that the methylbenzene retention would be influenced, among other, for the disposition of the organic cations in interlayer spacing of the clays.

Key words: organo-bentonite, methylbenzene, hexadecyltrimethylammonium chloride, retention.

## Introducción

Una bentonita es una roca, de aspecto jabonoso, compuesta esencialmente por el grupo de las arcillas denominada esmectita, independientemente de su origen, la cual está acompañada por impurezas de cuarzo, feldespato, yeso, etc. Esta arcilla, esmectita, pertenece al grupo de los filosilicatos, constituida por dos unidades estructurales básicas: **tetraedros**, de silicio (SiO)<sub>4</sub><sup>4-</sup>, y **octaedros**, de aluminio, Fig. 1.

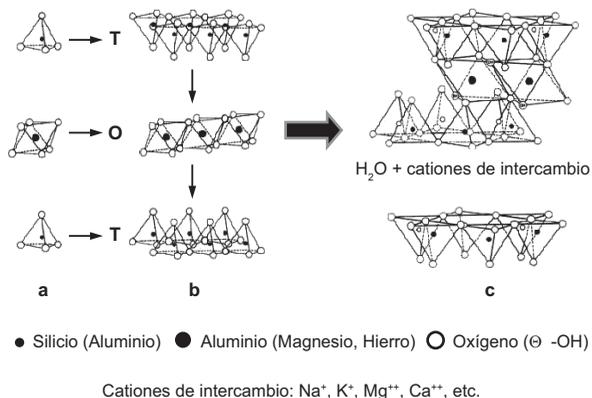


Fig.1- Constitución de la estructura típica de una esmectita: a) Unidades: tetraedro y octaedro, b) Capas: T= tetraédrica; O= octaédrica, c) Estructura cristalina de la esmectita: T-O-T.

El silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al<sup>3+</sup> o Fe<sup>3+</sup> (dependiendo de la temperatura de formación del mineral y si estos elementos están disponibles en el medio de formación). Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita llamadas tetraédricas, en tanto que las llamadas capas octaédricas están compuestas por oxígenos y átomos metálicos, generalmente Al<sup>3+</sup> o Mg<sup>2+</sup>. La capa tetraédrica, también denominadas "T" se une a la capa octaédrica, denominada "O", a través de sus oxígenos apicales. En el caso de las esmectitas el arreglo es tipo T-O-T es decir, las láminas están constituidas por tres capas sucesivas: dos tetraédricas separadas por una octaédrica, Fig. 1.

Estas láminas se encuentran separadas por cationes hidratados (fundamentalmente Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>) denominados cationes de intercambio, los cuales compensan las cargas originadas por reemplazos isomórficos que ocurren naturalmente en las capas. El grupo de las esmectitas se clasifican en función de los reemplazos isomórficos en las capas, las cuales pueden tomar diferentes nombres tales como: montmorillonita, beidelita, nontronita, saponita, y otras (MacEwan y Wilson, 1980).

Las bentonitas son ampliamente utilizadas para diferentes fines, por ejemplo: lodos de perforación en la industria petrolera; como ligante en las arenas de fundición en industrias metalúrgicas; en cerámicos, como adsorbentes, etc. Existen otras aplicaciones, producto de modificaciones fisicoquímicas de este mineral, para usos como catalizadores, como excipientes en medicamentos, en cosméticos, pinturas, refinado-filtrado-clarificación-decoloración de solventes, aceites comestibles e industriales, etc.

Las bentonitas podrían ser explotadas para su uso como adsorbentes de distintos contaminantes metálicos (Volzone, 2004; Volzone et al., 2008). En los últimos años, la preocupación por el cuidado del medio ambiente ha llevado a generar investigaciones para remover contaminantes de los desechos industriales a través del uso de materiales económicos, entre los que se destacan las bentonitas. De esta manera se iniciaron líneas de investigaciones muy variadas, todas ellas destinadas a conocer y cuantificar la capacidad de adsorción de estos sólidos, y con el objetivo común de desarrollar procesos de descontaminación ambiental (Volzone, 2007, Volzone et al., 2006).

Las propiedades fisicoquímicas de las bentonitas pueden ser modificadas con relativa facilidad para su utilización en determinadas aplicaciones. Una de las modificaciones que se puede realizar es la de transformar la superficie **hidrofílica**, que posee la bentonita por naturaleza, en **hidrofóbica** por medio de tratamientos de intercambio catiónico, es decir reemplazando los cationes interlaminares por cationes orgánicos provenientes, por ejemplo, de sales cuaternarias de amonio, Fig. 1. **Esta es una manera de obtener las llamadas organo-arcillas las cuales pueden ser utilizadas como espesantes, aditivos reológicos para pinturas, gomas, adhesivos, etc. La preparación de organo-arcillas conteniendo cristales de titanio están siendo estudiadas como nuevos materiales cerámicos. El uso de las organo-bentonitas en nanocompuestos de PVC mejora sus propiedades mecánicas haciéndolas más resistentes al impacto. Además, López Machado et al. (2004) estudiaron a las organo-bentonitas como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho, importante material utilizado en la industria cerámica como revestimiento de molinos.**

Trabajos previos han demostrado que, **órgano-bentonitas** preparadas con cationes del tipo: tetrametilamonio: TMA<sup>+</sup>, hexadeciltrimetilamonio: HDTMA<sup>+</sup>, etc., son buenos adsorbentes de compuestos orgánicos contaminantes, tales como: benceno, metilbenceno, naftaleno, **moléculas gaseosas**, etc (Lagaly, 1981; Lee et al., 2004; Slade et al, 2004; Yilmaz et al, 2004; Vidal y Volzone, 2006, 2008; Volzone et al., 2006 ). Esquema de disposición de los cationes orgánicos en la estructura de la esmectita. TMA<sup>+</sup> (catión tetrametilamonio), HDTMA<sup>+</sup> (catión hexadeciltrimetilamonio).

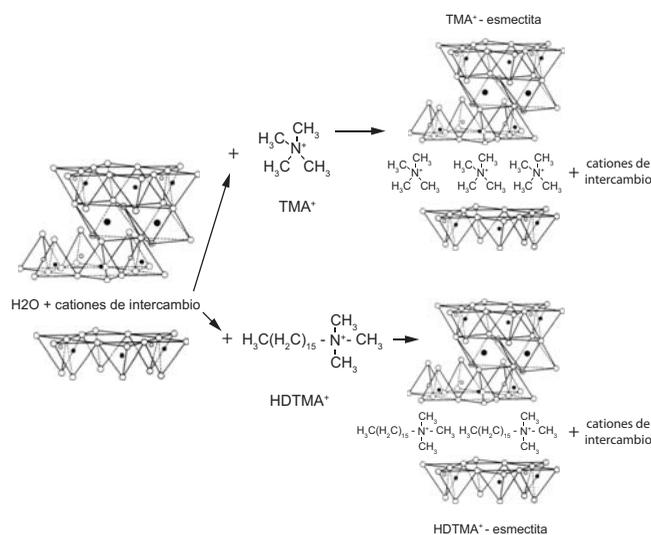


Fig. 2 - Esquema de disposición de los cationes orgánicos en la estructura de la esmectita. TMA<sup>+</sup> (catión tetrametilamonio), HDTMA<sup>+</sup> (catión hexadeciltrimetilamonio).

El metilbenceno (tolueno, fenilmetano o toluol: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), Fig. 3, puede estar presente contaminando los distintos compartimentos ambientales: agua, aire, suelo. En el agua su solubilidad es suficiente como para causar contaminación de los ríos, lagos, lagunas o acuíferos; en el aire: la mayor parte del metilbenceno que se libera al medio ambiente va a la atmósfera, debido a su elevado grado de volatilidad. La degradación es bastante eficiente, de manera que muy poca cantidad de esta sustancia vuelve al suelo por deposición seca o mojada. Por último, en el suelo, donde el metilbenceno se adsorbe, fundamentalmente, a partículas de arcilla y materia orgánica. Si no se derrama en grandes cantidades, el metilbenceno que ha ingresado al suelo escapa hacia la atmósfera o sufre transformaciones químicas y de biodegradación (Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, 2003)

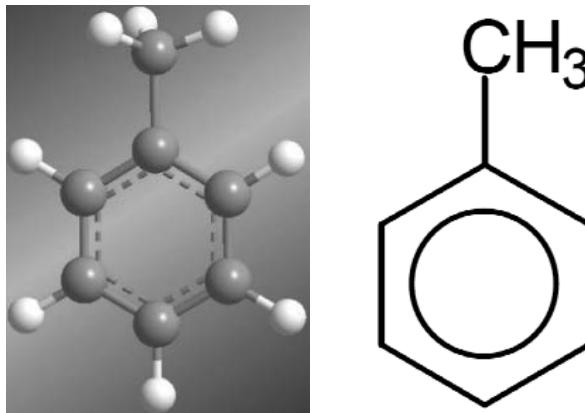


Fig. 3 - Molécula de metilbenceno.

El metilbenceno se encuentra en adhesivos o solventes, gases de automóviles, gasolina, querosén, pinturas, lacas, ciertos cosméticos, quita manchas, colorantes de telas, en el humo del cigarro, etc.

Es un líquido volátil, no-corrosivo, claro e incoloro, con un olor suave y punzante. Se detecta su olor en el aire cuando su concentración es de 8 ppm (miligramo por litro) y su sabor en el agua cuando la concentración es de 0.04 a 1 ppm. La concentración máxima permitida (CMP) y la concentración máxima permitida para periodos cortos de tiempo (CMP-CPT) es de 100 ppm y 150 ppm, respectivamente (Aldazábal et al, 2005).

Niveles bajos o moderados en exposición permanente pueden producir cansancio, pérdida de la memoria, náuseas, pérdida del apetito, pérdida de la audición, cuando la concentración está en el rango de 50 y 100 ppm. Pérdida de la visión en color, pupilas dilatadas, queratitis y conjuntivitis en exposición de concentración 200 ppm de metilbenceno. También la exposición crónica a altos niveles puede causar daños a los riñones, hígado, sistema nervioso central y periférico. A niveles superiores a 10.000 ppm es letal: muerte súbita. (Aldazábal et al, 2005)

### Procedimiento experimental

Una bentonita de origen nacional proveniente de la provincia de San Juan, denominada Ja, fue utilizada en este trabajo. Esta bentonita tiene como componente mineralógico principal a la montmorillonita (especie esmectítica), acompañada por impurezas de cuarzo y feldespato, que fueron determinados por difracción de rayos X (Volzone et al, 2006). La capacidad de intercambio de la bentonita fue de 98 meq/100 g y se determinó usando una solución 2N de acetato de amonio a pH 8.

Las organo-bentonitas, utilizadas como adsorbentes, fueron preparadas intercalando a la bentonita natural, cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Cl) en cantidades equivalentes a 0,5; 1 y 2 veces la capacidad de intercambio catiónico (CIC). El tiempo de contacto entre la bentonita en suspensión y la solución de HDTMA-

Cl fue de 24 horas. Posteriormente el sólido fue separado, lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente. Previo a la caracterización y utilización los sólidos fueron molidos pasante malla 200 (< 74 µm) y estabilizados a 55% de humedad relativa (RH). Las órgano-bentonitas así obtenidas fueron denominadas Ja0,5H, Ja1H y Ja2H.

**Caracterización de la bentonita natural y las órgano-bentonitas**

**Análisis por difracción de rayos X (DRX)**

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips con goniómetro 3020, usando radiación Cu Kα (λ=1.5405 Å) a 40 kV y 20 mA y filtro de Ni.

**Espectrometría de absorción en el infrarrojo (IR)**

Los espectros de infrarrojo en el rango de 380 - 4000 cm<sup>-1</sup> fueron obtenidos utilizando un equipo Spectrum One Perkin Elmer. Las muestras fueron mezcladas con KBr y compactadas en forma de pastillas.

**Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)**

La cantidad de carbono en las órgano-bentonitas fue determinada utilizando un Analizador de Carbono Orgánico Total, Shimadzu.

**Retención de metilbenceno**

Diferentes cantidades de metilbenceno en solución acuosa, de concentraciones 450, 650 y 990 mg/L, fueron contactadas con las órgano-bentonitas en una proporción de 2% p/v, en un recipiente de vidrio con tapa durante 24 horas a temperatura ambiente controlada y previa agitación. La cantidad del solvente orgánico (metilbenceno) retenido por cada muestra fue determinada utilizando un equipo espectrofotométrico Hewlett-Packard 8435 midiendo en 261nm, analizando el metilbenceno en solución, antes y después del contacto con el sólido. Durante las mediciones se realizaron blancos (soluciones de metilbenceno sin órgano-bentonita) para establecer correcciones por posibles evaporaciones de metilbenceno.

**Resultados y discusión**

**Caracterización de la órgano-bentonita**

La Fig. 4 muestra los espectros de difracción de rayos X en el rango donde se puede leer los espaciados entre las láminas de la bentonita natural (Ja) y de las distintas HDTMA-bentonitas obtenidas (Ja0,5H, Ja1H, Ja2H). El valor del espaciado entre las láminas que se mide por DRX corresponde a la distancia entre la parte superior de una lámina (tetraédrica de Si) hasta la parte superior de la siguiente lámina (tetraédrica de Si). Se observa que el espaciado

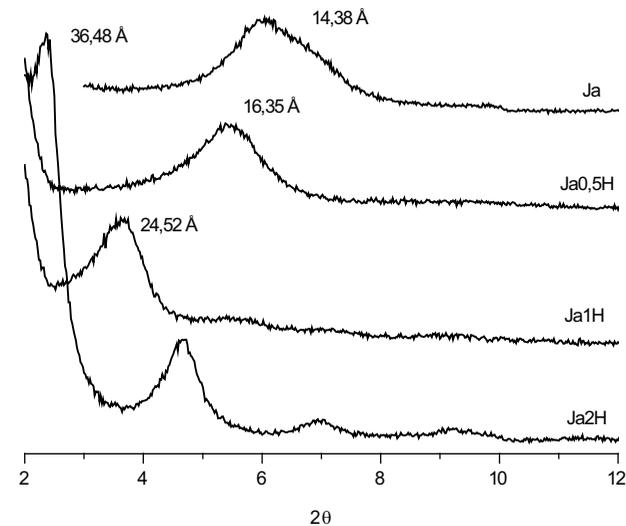


Fig. 4 - Espaciados interlaminares obtenidos por difracción de rayos X, de la bentonita original y tratada con diferentes agregados de HDTMA<sup>+</sup> (órgano-bentonitas).

interlaminar de la montmorillonita (constituyente principal de la bentonita en estudio) aumenta de 14,38 Å a un rango desde 16,35 Å a 36,48 Å a medida que se le adiciona mayor cantidad del catión HDTMA<sup>+</sup> (Fig. 4). El cambio en los valores es atribuido a los reemplazos de los cationes de intercambio ubicados en el espaciado interlaminar por los cationes de HDTMA<sup>+</sup> (Lee et al, 2005). Según Vaia et al (1994); Slade et al (2004); Cheng et al (2005), He et al (2006), la disposición del catión orgánico en el espaciado interlaminar de la arcilla (montmorillonita) puede ubicarse en forma de: monocapa, bicapa, pseudobicapa y parafina, originando diferentes espaciados interlaminares. En la disposición en monocapa las moléculas del catión orgánico se ubican en forma paralela a la lámina de la arcilla (esquemáticamente como se muestra en la Fig. 2), en la disposición tipo bicapa las moléculas del HDTMA<sup>+</sup> lo hacen en dos filas paralelas a la lámina de la arcilla, en la disposición pseudobicapa (es un estado intermedio entre las disposiciones tipo bicapa y tipo parafina) y por último el arreglo llamado parafina en el que las moléculas adquieren cierto ángulo o son casi perpendiculares con respecto a la lámina de la arcilla.

Los espaciados obtenidos en las órgano-bentonitas preparadas indican que para la muestra Ja0,5H cuyo valor de espaciado interlaminar es de 16,35 Å los cationes de HDTMA<sup>+</sup> se dispondrían en forma de bicapa, en la muestra Ja1H con espaciado interlaminar de 24,52Å el HDTMA<sup>+</sup> tendría una disposición pseudobicapa y por último en la Ja200H el catión orgánico se acomodaría en el espaciado en forma de tipo parafina debido a que el espaciado interlaminar obtenido fue de 36,48Å.

La Fig. 5 muestra los espectros en el infrarrojo de la bentonita natural y de las distintas órgano-bentonitas. La bentonita natural, presenta un espectro característico del grupo de las montmorillonitas (Farmer, 1968), con bandas a 3627, 3439, 1025, 910, 835, 520 y 468 cm<sup>-1</sup>, a la que se le suma una pequeña banda ubicada a 783 cm<sup>-1</sup> correspondiente al cuarzo, presente en forma de impureza.

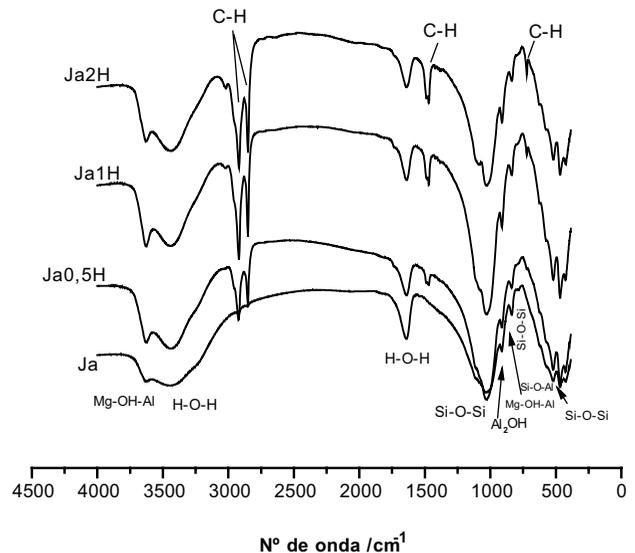


Fig. 5 - Espectros de infrarrojo de la bentonita natural y de las distintas órgano-bentonitas.

La banda de estiramiento correspondiente a uniones Mg-OH-Al ubicada a 3627 cm<sup>-1</sup> se desplazó a 3629 cm<sup>-1</sup> con el agregado del catión orgánico HDTMA<sup>+</sup>, en tanto que la ubicada a 3439 cm<sup>-1</sup> atribuible H-O-H no registró cambios. Las bandas a: 1025, 910, 835 cm<sup>-1</sup> correspondientes a estiramientos de Si-O-Si, y deformaciones de Al<sub>2</sub>OH y Mg-OH-Al, respectivamente; y bandas a 520 y 468 cm<sup>-1</sup> atribuidas a deformaciones Si-O-Al<sup>IV</sup> y Si-O-Si, respectivamente, no exhibieron cambios en el espectro a lo largo del agregado del catión orgánico,

indicando que la molécula orgánica no afecta a estos tipos de uniones. Sin embargo, la presencia del catión orgánico puede confirmarse por la aparición de nuevas bandas en los espectros de las órgano-bentonitas. En la Fig. 5 se pueden observar bandas a 2920 cm<sup>-1</sup> y a 2850 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones antisimétrica y simétrica de CH<sub>2</sub> y un hombro a 2958 cm<sup>-1</sup> atribuido a la unión C-H del grupo terminal -CH<sub>3</sub> (*stretching* asimétrico). Otras bandas ubicadas en la región de 1490 a 1469 cm<sup>-1</sup>, y a 723 cm<sup>-1</sup>, son atribuidas a vibración *scissoring* y *rocking* del grupo metileno (CH<sub>2</sub>), respectivamente (He et al., 2004). En todos los casos las intensidades de las mismas se incrementan con el aumento de HDTMA<sup>+</sup>.

La Tabla 1 muestra que la cantidad de carbono retenido es menor a lo que se esperaría según la capacidad de intercambio (365 mgC/g muestra) que posee esta bentonita. Esto puede atribuirse a las características moleculares del catión HDTMA<sup>+</sup> y a la disponibilidad espacial que ofrece la bentonita. Es decir el catión de HDTMA<sup>+</sup> tiene una estructura que consta de una cabeza polar inferida por la presencia de un grupo amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y un cuerpo hidrofóbico inferido por 16 átomos de carbono que componen la cadena carbonada. Al aumentar el agregado del catión a la bentonita, este catión se ve casi imposibilitado de acomodarse en cada una de las cargas negativas presentes en la superficie de la montmorillonita.

Muestras	Carbono agregado (mgC/g muestra)	Carbono retenido (mg/g muestra)
Ja	-	-
Ja0,5H	182,2	115,3
Ja1H	365,0	183,3
Ja2H	729,0	220,0

Tabla 1 - Cantidad de carbono agregado y retenido en la órgano-bentonita.

**Retención de Metilbenceno**

Las cantidades de metilbenceno captadas por la bentonita original y luego de su tratamiento con diferentes agregados del catión HDTMA<sup>+</sup>, utilizando tres soluciones preparadas con diferentes concentraciones de metilbenceno (450mg/L, 650mg/L y 990 mg/L), se detallan en la Tabla 2. Puede observarse un importante aumento en la cantidad retenida de metilbenceno por la bentonita (Ja) luego de los intercambios con el catión orgánico en diferentes adiciones (Ja0,5H, Ja1H, Ja2H). El aumento de carbono retenido (proveniente del HDTMA<sup>+</sup> agregado) favorece la retención de metilbenceno (Tablas 1 y 2). Este comportamiento se observa cuando se utilizan las soluciones de concentraciones 450 y 650 mg de metilbenceno / L (Tabla 2). Sin embargo cuando la concentración es mayor, como lo es la de 990 mg/L, se observa una saturación en la cantidad retenida probablemente debido a una incapacidad de ingreso de metilbenceno en el espaciado interlaminar, ocupado por el catión HDTMA<sup>+</sup>.

Muestras	Metilbenceno retenido (mg/g muestra) (Ci= 450mg /L)	Metilbenceno retenido (mg/g muestra) (Ci= 650mg/L)	Metilbenceno retenido (mg/g muestra) (Ci= 990mg/L)
Ja	0,9	2,1	2,8
Ja050H	13,2	18,0	41,4
Ja1H	14,7	23,0	45,0
Ja2H	17,1	25,0	45,0

Tabla 2 - Captación de metilbenceno por las órgano-bentonitas preparadas, utilizando soluciones preparadas con diferentes concentraciones iniciales (Ci) de metilbenceno.

**Conclusiones**

El intercambio de los cationes interlaminares de la bentonita por el catión orgánico HDTMA<sup>+</sup> favorece la retención de metilbenceno, presente en aguas, debido al ingreso de cadenas carbonadas entre las láminas de la arcilla.

La capacidad de retención de metilbenceno por la bentonita utilizada aumentó aproximadamente veinte veces, llegando a valores de 45 miligramos de metilbenceno por gramo de bentonita.

Los análisis por difracción de rayos X e infrarrojo han demostrado que la estructura de la bentonita (más precisamente montmorillonita) no se modifica, excepto los espaciados interlaminares donde se han ubicado cationes orgánicos HDTMA<sup>+</sup> observados por el cambio en el espaciado interlaminar que aumentó de 14 a 32 Å y por la aparición de nuevas bandas en el espectro del infrarrojo.

**Referencias**

- Aldazábal C., Manrique J., Ortellí M.I., Martínez H., Calibrese U. (2005), *Criteria for surveillance of work-related exposure to toluene*. Ciencia & Trabajo, año 7, número 17, pp. 114-117.
- Chen B., Zhu L., Zhu J., Xing B. (2005), *Configurations Of The Bentonite-Sorbed Myristylpyridinium Cation And Their Influences On The Uptake Of Organic Compounds*. Environ. Sci. Technol., 39, 6093-6100.
- Farmer, V.C.; *Infrared Spectroscopy in Clay Minerals Studies. Invited Review* (1968). Clay Minerals, 7, 373-387.
- He, H., Frost, R.L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Klopogge, T. (2006), *Changes in the morphology of organoclays with HDTMA<sup>+</sup> surfactant loading*. Applied Clay Science, 31, 262-271.
- Lagaly, G. (1981). *Characterization of clays by organic compounds*, Clay Miner., 16, 1-21.
- Lee S-Y, Cho W.J., Hahn P.L, Lee M., Lee Y.B., Kim K.J. (2005), *Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants*. Applied Clay Science 30, 174- 180.
- Lee, S.Y.; Kim, S.J.; Chung, S.Y.; Jeong, C. H. (2004). *Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays*; Chemosphere 55, 781-785.
- López Machado, A., Arroyo, M., Herrero, B., Vicente, R. (2004), *Organo-bentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43, 514-517.
- MacEwan, D.M.C., Wilson M.J., (1980), *Interlayer and intercalation complex of clay minerals*. In Brindley, G., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Indentification*. Mineralogical Society, London, pp. 197-248.
- Slade P.G., Gates W.P. (2004), *The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges*. Applied Clay Science, 25, 93- 101.
- *Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, República Argentina. Niveles Guía Nacional de Calidad de Agua Ambiente. 2003. www.hidrosar-gentina.gov.ar*
- Vaia R.A, Teukolsky R.K, And Giannelis' E.P. (1994), *Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates*. Chem. Mater., 6, 1017-1022 1017.
- Vidal N.C., Volzone C. (2008), *Comparación de la capacidad de retención de tolueno por dos organoarcillas preparadas con diferentes compuestos orgánicos*. 7º EBA - Encuentro Brasileño de Adsorción - Campiña Grande Paraíba Brasil - 23 al 27 de Junio.
- Vidal, N.C., Volzone, C. (2006), *Influencia de la cantidad agregada de Tetrametilamonio a una Bentonita para la Retención de Tolueno*. Anais do 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA 2006. Departamento de Engenharia Química Universidade Estatal de Maringá, Agosto 2006. CD-ROM. Eixo 1, 23, pp5. Área Temática 1: Ambiente.
- Volzone C, *Retention of pollutant gases: Comparison between clay minerals and their modified products*. Applied Clay Science, 36 (2007) 191-196.
- Volzone C., Rinaldi J.O., Ortiga J. (2006), *Retention of gases by hexadecyltrimethylammonium-montmorillonite clays*. Journal Environmtal Management, 79, 247-252
- Volzone, C., *Removal of metals by natural and modified clays*, in Clay Surfaces: Fundamentals and Applicatons. Chapter 10. Edited by F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Elsevier, 2004, 290-319.
- Volzone, C.; Garrido, L.B.; Ortiga, J.; Cesio, A.M.; Cantera, C.; Venaruzzo, J.L (2008). *Adsorbentes preparados a partir de materiales arcillosos para la retención de cromo (III) presente en afluentes de curtiembres*. AQEIC (Asociación Química Española de la Industria del Cuero), 2, 47-52.
- Yilmaz N., Yapar S. (2004), *Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites*. Applied Clay Science, 27, 223- 228. ■

## TECNOLOGÍA DEL YESO

Ing. Jorge Antonio González - Jefe Dpto. Técnico de A.M.Pescio SCA

### INTRODUCCIÓN

Este tema interesa a una amplia y variada cantidad de usuarios:

- La construcción consume casi un 80 % del yeso producido, tanto en revoques como en terminaciones y decoración. Placas de yeso para cielorrasos y molduras con amplia gama de diseños son de cotidiana labor para una rama diferenciada de fabricantes.
- Figuras de yeso en blanco o artísticamente coloreadas, que en algún momento reemplazaron a las de cerámica, no solo subsisten sino que han avanzado en su industrialización.
- A su vez, aunque ya se ha incorporando moldería de resinas sintéticas y en algunos casos, el prensado isostático, todavía se utiliza el yeso, en importantes cantidades, para el modelado, matizado y moldería en la industria cerámica.
- En ortopedia es habitual el uso de vendas enyesadas con tiempos de fraguado regulados y en mecánica dental, donde se utilizan yesos de diferentes durezas y dilataciones.
- También los fundidores de metales blandos lo emplean para su moldería aditivándolos, si es necesario, con materiales más refractarios.
- De manera semejante los artistas se expresan a través de las distintas técnicas de la vitrofusión.

El yeso ha sido ya utilizado por los egipcios hace 4650 años en la construcción de las pirámides. Griegos y romanos hicieron amplio uso de él en la decoración interior de sus villas y en España, país rico en ese mineral, todavía es posible admirar las obras legadas por los árabes.

Una carta real menciona que en 1292 en la región parisiense se estaban explotando 18 canteras de yeso. Como consecuencia del gran incendio que destruyó la ciudad de Londres en 1666 un edicto de Luis XIV, publicado en 1667, obligaba en toda Francia al uso del yeso en la construcción por sus propiedades ignífugas.

Hasta cierta época la fabricación de yeso era totalmente empírica y rudimentaria, recién en 1768 Lavoisier presentó en la Academia de Ciencias el primer estudio científico que ha servido de base para la fabricación del yeso.

### Geología

Es considerado como una evaporita, roca sedimentaria de precipitación química, resultante de la evaporación del agua que la contenía en solución. Estas rocas se pueden formar en ambientes marinos o continentales, aunque en los marinos deben darse determinados parámetros para que se cierre el proceso tales como: zonas endorreicas, albuferas o mares interiores, mantener un alto nivel de evaporación y que el aporte de agua dulce sea escaso.

Las evaporitas presentan espesores considerables (la cantera Cerro Alto de A.M. Pescio S.C.A. tiene un frente de trabajo permanente de 30 metros de altura) debido a que las aguas salinas fueron renovadas intermitentemente, manteniéndose un proceso discontinuo pero acumulativo de precipitación.

Las evaporitas se fueron depositando según la solubilidad de sus componentes:

COMPUESTO	SOLUBILIDAD Kg/m <sup>3</sup>
Calcita	0.015
Dolomita	0.3
Anhidrita	2.0
Yeso	2.5
Halita	360
Silvina	400
Carnalita	645

El yeso o sulfato cálcico dihidratado y su estado anhidro o deshidratado es muy abundante en la naturaleza. Es compacto o terroso y muy blando, cristalizando en el sistema monoclinico. Se presenta en cristales a veces grandes, maclados en punta de flecha y en punta de lanza, también en masas y agregados espáticos. Con frecuencia fácilmente exfoliable (selenita), sacaroideo y traslúcido (alabastro). Incoloro, blanco, grisáceo, amarillento, rojizo y aún negro.

Las características más importantes del yeso son las siguientes:

Masa molecular	172.18
Peso específico	22.70 N/dm <sup>3</sup>
Dureza	1.5 a 2 en la escala de Mohs
Solubilidad en agua	2.23 g/litro a 20 °C – 2.57 g/litro a 50 °C
Soluble en ácido clorhídrico diluido en caliente	
Muy poco soluble en alcohol etílico	

### Fases del Sulfato de Calcio – Agua

El sistema  $\text{SO}_4\text{Ca} - \text{n H}_2\text{O}$  se caracteriza por cinco fases sólidas, cuatro de ellas existen a temperatura ambiente: sulfato de calcio dihidratado, sulfato de calcio hemihidratado, anhidrita III y anhidrita II; la quinta fase sólo existe por encima de los 1180 °C y no se ha demostrado la posibilidad de producirla en una forma estable a menor temperatura. Solo las cuatro primeras fases son de interés para la industria del yeso.

El sulfato de calcio dihidratado ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es tanto el material inicial antes de la deshidratación como el producto final después de la rehidratación. El sulfato de calcio hemihidratado ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) aparece en dos formas distintas,  $\alpha$  y  $\beta$ , representando dos estados cristalinos. Se diferencian entre ellas por sus características en la aplicación, por sus calores de hidratación y por sus métodos de preparación. El hemihidrato  $\alpha$  está formado por grandes partículas primarias compactas, bien formadas y transparentes, a diferencia del hemihidrato  $\beta$  que está formado por partículas secundarias escamosas y rugosas que se agrupan formando cristales muy pequeños.

### Estructura del cristal

La estructura cristalina del sulfato de calcio está formada por cadenas alternadas de iones Ca e iones  $\text{SO}_4$  tetraédricos. La mayor parte de estas cadenas de  $\text{SO}_4\text{Ca}$  permanecen intactas durante los cambios de fase. En el sulfato de calcio dihidratado el agua de cristalización está incrustada entre las capas formando una red de mallas que permite una fácil rotura entre ellas.

Cuando el sulfato de calcio dihidrato se deshidrata para formar el hemihidrato su volumen disminuye y aparecen amplios canales paralelos a la cadena  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .- En algunas posiciones definidas de estos canales el agua de cristalización está poco unida, pudiendo escapar con relativa facilidad, lo que explica su fácil conversión en anhidrita III.



Frente de cantera con operarios efectuando perforaciones para voladuras.

La anhidrita II es la que presenta los iones sulfato de calcio de forma más comprimida y densa; sin embargo, dado que tiene pocos canales, reacciona muy lentamente con el agua.

**Proceso industrial**

**a) Materias primas**

- **Yeso en su estado natural:** Tanto el yeso como la anhidrita son muy abundantes en la naturaleza. Aparecen en formaciones de las eras Paleozoica, Mesozoica y Cenozoica entre 2 y 570 millones de años. Hay importantes yacimientos en Pakistán, Rusia, Canadá, Estados Unidos, Italia, Francia, España y Brasil. En nuestro país se encuentra mineral en la zona cordillerana de las provincias de San Juan, Neuquén y Mendoza, en Río Negro, Tucumán, Catamarca y Entre Ríos. Los distintos depósitos de yeso difieren en dureza, estructura y color. Las mayores impurezas son el carbonato de calcio, dolomita, margas, arcillas, encontrándose con menor frecuencia sílice, betún, glauberita o singenita, entre otros. La coloración de la piedra varía según el contaminante que la acompaña.

- **Desulfuroyeso:** El yeso de desulfuración se obtiene por la captación del azufre de los gases de combustión de suelos fósiles como antracita, carbón bituminoso y petróleo (combustibles de origen orgánico) en grandes plantas, especialmente centrales eléctricas. Se desarrollaron numerosos procesos aunque sólo unos pocos han sido utilizados en la industria. Prácticamente todos operan por lavado a contracorriente limpiando el gas de la combustión con suspensiones acuosas de piedra de cal o de óxido de calcio para separar el dióxido de azufre. Esta reacción, que tiene lugar a un pH entre 7 y 8 produce un sulfito de calcio casi insoluble ( $\text{SO}_3\text{Ca} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ).

En una segunda fase se baja el pH a menos de 5 de tal modo que el sulfito de calcio en suspensión cambie a un bisulfito de calcio soluble ( $\text{SO}_3\text{H}_2\text{Ca}$ ). Este bisulfito de calcio se oxida fácilmente con el oxígeno atmosférico y se convierte en sulfato de calcio dihidratado ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) conocido como sulfuroyeso, desulfuroyeso o yeso de desulfuración.



Playa de reserva y galpón.

Japón, Alemania y Estados Unidos son los principales productores de sulfuroyeso, aumentando paulatinamente las cantidades producidas a consecuencia de la creciente defensa del medio ambiental. Las medidas de protección, cada vez más severas, en este caso la recuperación y reciclaje del azufre en forma de sulfato de calcio, han propiciado el uso de este producto como materia prima para la industria yesera. El desulfuroyeso tiene un elevado porcentaje de sulfato de calcio y un color blanco casi puro. Tanto su finura como su estructura cristalina son importantes para determinar su empleo en la industria del yeso.



Acopio.

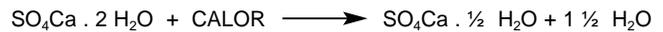
- **Fosfoyeso:** Es un derivado de la industria del ácido fosfórico y se obtiene en el tratamiento por vía húmeda de la fosforita o fluoapatita con ácido sulfúrico. La producción de fosfoyeso también se está incrementando como consecuencia del aumento de producción de fertilizantes a partir de los fosfatos.

El fosfoyeso es un polvo fino y húmedo con un contenido de agua entre 20 y 30 %, más importantes contenidos de impurezas que dependen del origen de la roca y del proceso de fabricación. Sólo se utiliza un bajo porcentaje del fosfoyeso producido; es más económico usar la piedra natural que purificar y procesar el fosfoyeso.

**b) Fabricación**

Aunque se conocen muchos procesos industriales para la fabricación del yeso, sólo unos pocos se utilizan en los países industrializados. El mineral de yeso se extrae de canteras a cielo abierto o de explotaciones subterráneas. La extracción se realiza generalmente mediante perforación y voladura, a uno o más niveles de acuerdo a las características de la cantera. La piedra es extraída en grandes bloques con un contenido entre 0 y 3% de humedad. Para reducir el tamaño de la piedra se utilizan rompedoras a mandíbula y trituradoras a rodillo simple, ambas con tamizado y retorno. Los molinos a martillo o los molinos pendulares se usan para obtener tamaños de grano más pequeños. El tamaño del grano viene determinado por el sistema de calcinación o por el uso a que vaya a destinarse el yeso fabricado. No es común el lavado de la piedra de voladura, excepto si contiene núcleos de glauberita, la cual se elimina muy fácilmente por medio de la lixiviación con agua. A menudo la piedra extraída y triturada es homogenizada antes de su calcinación.

- **Hemihidrato beta:** Cuando la materia prima es el sulfato de calcio extraído de canteras, el hemihidrato se obtiene por calcinación en seco a presión atmosférica a temperaturas entre 120 y 180 °C de acuerdo a la siguiente ecuación:



Este proceso se efectúa en hornos rotativos con fuego directo o en marmitas con fuego indirecto. Las marmitas pueden ser verticales u horizontales.

Para la producción de yesos para la construcción se suelen usar hornos rotativos de alimentación continua con piedra granulada (0 – 25 mm) en contracorriente con los gases calientes. Las plantas con estos hornos están por lo general totalmente automatizadas siendo controladas por un solo operario.

Otro sistema de horno rotativo trabaja por *batch*, también con calefacción directa. Los gases calientes se producen en una cámara de combustión o mediante un generador de alto caudal alineados con la carga del mineral. El sistema permite cambiar ciclos y temperaturas de cocción, si es necesario, en cada *batch*.

El horno tipo marmita es calentado en forma indirecta y alimentado con material molido a tamaño inferior de 2 mm. Últimamente se ha mejorado mucho ese sistema de calcinación a efectos de reducir el consumo energético con el desarrollo de marmitas de producción continua.

En Francia son muy populares las marmitas horizontales con capacidad entre 5 y 10 toneladas, conocidas como marmitas Beau.

Se pueden encontrar otros sistemas de calcinación para obtener el hemihidrato β pero todos basados en el mismo principio, los diseñadores han tratado de optimizar rendimientos con el mínimo consumo energético.

Finalizada la calcinación / deshidratación, el material obtenido, con un grado conveniente de humedad, se somete a molienda y almacena.

- **Hemihidrato alfa:** El hemihidrato α se obtiene mediante procesos de calcinación en húmedo, tanto como a elevada presión en autoclave como a presión atmosférica en soluciones salinas ácidas entre 80 y 150 °C. Sin embargo, solo los procesos de autoclave han llegado a alcanzar importancia industrial.

El hemihidrato β se mezcla a menudo con el hemihidrato α, por esta razón se han desarrollado procedimientos que producen la mezcla de ambos en un solo proceso. Con este sistema se seca el hemihidrato α en un horno rotativo que al mismo tiempo sirve para calentar el hemihidrato β obteniéndose ambos tipos de material.

Autoclaves de capacidades variables, verticales u horizontales, se cargan con la piedra de yeso de tamaño 50 a 75 mm acomodada en contenedores de acero inoxidable y someten a la acción del vapor a una presión entre 2 y 7 Kg / cm<sup>2</sup> durante determinado tiempo, condicionado por el tamaño de la piedra o las características del yeso.

La fabricación del hemihidrato en autoclave en forma continua fue desarrollada en Alemania por Giulini en 1982 y en Japón por Nitto Gypsum en 1970. Estos procesos facilitaron su preparación por vía húmeda sin secado intermedio. La piedra natural de sulfato de calcio finamente molida o el desulfoyeso proveniente de las centrales eléctricas son las materias primas empleadas en este sistema.

El yeso se mezcla con agua para formar un lodo, se incorporan aditivos y se ajusta el pH. Este lodo se envía a un precalentador a una presión de 1 a 3 bar, resultando una temperatura aproximada de 107 °C. Desde el precalentador el yeso es bombeado al autoclave, en el cual se eleva la temperatura en tres etapas sucesivas hasta convertir todo el yeso en hemihidrato  $\alpha$ . Una válvula de descarga permite el paso a un filtro presurizado manteniendo la presión dentro del autoclave, la presión en el filtro es de 2 a 2,5 bar a la entrada y de 1,3 bar en el lado de la salida. La diferencia de presión asegura una eficiente pérdida de agua por parte del lodo. El material filtrado es recogido en separadores, la torta resultante del filtrado es inmediatamente transferida a un secador de calentamiento indirecto por vapor a una temperatura no inferior a los 97 °C pues la rehidratación se produce a temperaturas inferiores.

Según los requerimientos finales el hemihidrato es molido a la granulometría deseada.

### Rehidratación – Fraguado

El sulfato de calcio hemihidratado, la anhidrita III y la anhidrita II por hidratación en condiciones ambientales se convierten en sulfato de calcio dihidratado. Si la hidratación se realiza con la cantidad de agua adecuada para producir una mezcla homogénea, fluida, estable y no sedimentaria, se solidifica y endurece porque el dihidrato del sulfato de calcio forma agujas que crecen y entrelazan entre sí. Hubo múltiples investigaciones sobre el mecanismo de la rehidratación; hacia el año 1900, Le Châtelier estableció una teoría sobre la cristalización que tuvo gran aceptación. Según ésta, el sulfato de calcio hemihidratado en presencia de agua forma una solución saturada de aproximadamente 8 gr / litro a 20° C. Hoy se sabe que esta solución estaría sobresaturada porque a 20 °C la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado es de solo 2gr / litro, precipitando de la solución.

Cavazzi y después Baykoff establecieron la teoría coloidal señalando que la hidratación se realiza mediante una etapa intermedia en fase coloidal, formándose un tipo de gel, o mediante una adsorción entre el sulfato de calcio y el agua. Esta teoría no se pudo demostrar en forma experimental.

La teoría de Le Châtelier se ha visto apoyada por la constatación de los fenómenos topoquímicos que aparecen durante la hidratación. Estos dos mecanismos no son excluyentes, ya que la transformación en dihidrato siempre aparece en la fase de soluto. La hidratación topoquímica es una hidratación interna de las partículas de hemihidrato que se manifiestan sólo en distancias cortas.

La formación de los cristales de dihidrato cumple las leyes de formación del núcleo y del crecimiento del cristal. La mezcla y la humectación del hemihidrato en polvo, que provocan la desintegración de las partículas del hemihidrato, es seguida por un corto período

de inducción después del cual el núcleo comienza a formarse a partir de la solución sobresaturada. La acumulación de cristales de dihidrato muy pequeños, con gran exceso de agua, ha sido descrita por Kronert y otros como un agrupamiento. Por lo tanto, después de esta nucleación comienza el crecimiento del cristal, que al menos en las etapas iniciales, viene acompañado por continuas recristalizaciones. El porcentaje de formación de núcleos es proporcional a la sobresaturación relativa (Teoría de von Weimann) y el índice de crecimiento del cristal es proporcional a la sobresaturación absoluta (Ecuación de Nernst – Noyes).

El hemihidrato se convierte directamente en dihidrato sin etapas intermedias. La anhidrita III se convierte en dihidrato a través de una etapa intermedia de hemihidrato y la anhidrita II se transforma en dihidrato sin pasar por hemihidrato. Si la proporción de agua es la correcta para el fraguado y para el endurecimiento, la mezcla adquiere dureza formando una estructura de dihidrato, una cristalización final que, según Ludwig y otros, consiste en un intercrecimiento con interconexión de los cristales del dihidrato e inclusiones de los cristales no hidratados. El exceso de agua se elimina por secado.

El sistema de fabricación del yeso (deshidratación) influye en gran medida en su tecnología. Por ejemplo el hemihidrato  $\beta$  procedente de un horno rotativo requiere más agua para lograr una suspensión fluida de consistencia uniforme que la que requiere el yeso fabricado en marmita. Este último requiere a su vez más agua que el yeso de autoclave. Esta relación yeso / agua está relacionada con la resistencia y con la densidad de los productos fraguados.

### BIBLIOGRAFÍA

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
- Materiales de Construcción – Gerardo Mayor González
- Le Plâtre Physico – Chemie - Syndicat National des Industries du Plâtre
- Yesos Especiales en la Industria Cerámica – Hebör Española S.A. ■

NOTA: En el próximo número de Cerámica y Cristal se concluirá esta publicación con el uso de aditivos para homogeneizar propiedades o modificar características en beneficio de los usuarios.

## YES-OS TALLER

de Oscar Bordón

### MOLDES, MATRICES Y MODELOS

especialidad para sanitarios y cerámica blanca

Jewett 455 - (1842) Monte Grande. Tel.: 4367-2434 y 15-3144-2163

## MOLDES DE YESO

PARA FABRICACION DE CERÁMICA

Taller Obdulio

Manuela Pedraza 6056

1431 Buenos Aires

obdumold@datafull.com

Tel: 4571-1385

(15) 4972-3583

obdumold@datafull.com - lun. a vier.: 16 a 20 hs. Sáb.: 10 a 13:30 hs.



Sector de autoclaves



Horno de calcinación.

- MODELOS, MOLDES, MATRICES
- CALCOS VITRIFICABLES
- ALFARERÍA EN GENERAL

Carlos Vizcaino

Calle 4 n° 278, entre 102 y 103 - CP 1884 - Berazategui -Tel: 4275-7740  
alfareriavizcaino@hotmail.com mara\_vizcaino@hotmail.com