

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

630-12 EFECTO EXTRACTO DE QUEBRACHO SOBRE LAS ARCILLAS

(Effect of Quebracho Extract on Clays)

Theodore White, Ph. D.

De: "THE BRITISH CLAYWORKER", vol. LXII, nº 742, Febrero 1954, -
pág. 326-8

- - -

De todos es sabido que las sustancias orgánicas influyen en el comportamiento de las arcillas y que el control de las propiedades de éstas por adiciones orgánicas es importante en diversas industrias (1,2).

Los datos más sistemáticos disponibles se refieren al control, por extractos del tanino de quebracho, de barros bentoníticos, aplicación ya señalada por el autor (3, 4, 5). La primera referencia acerca del efecto de un extracto de tanino sobre arcilla, parece ser la de Acheson (6) en 1905. Posteriores investigaciones (7-12) han demostrado que el tratamiento con extracto de tanino aumenta la plasticidad de la arcilla y permite el manejo de suspensiones y masas con contenido en agua inferior al normal, circunstancia importante por la reducción en el coste de cocción que esto lleva consigo. También es sabido que el tratamiento con estas sustancias aumenta notablemente la resistencia a la tensión de las arcillas crudas y disminuye su retracción en el secado, por efecto del fuerte empaquetamiento de las partículas de arcilla debido a la acción dispersante del extracto de tanino.

La aplicación consecuente de este tratamiento por las industrias cerámicas ha sido demorada, sin embargo, por el hecho de que los primeros trabajos se llevaron a cabo con una variedad de extractos, ninguno de los cuales era uniforme o "standardizado". En consecuencia, se obtuvieron resultados muy variables y no era posible asegurar la repetición del efecto deseado. En parte también era debido al desconocimiento de la naturaleza y constitución química de los extractos de tanino disponibles, situación que ha cambiado notoriamente en los últimos años como consecuencia del trabajo de los Laboratorios (13-17) a los que pertenece el autor. Hoy día se sabe que todos los extractos de tanino vegetales son mezclas muy complejas. La uniformidad de composición y comportamiento sólo puede esperarse cuando se hace un extracto a partir de una especie vegetal determinada y en condiciones cuidadosamente establecidas.

Este criterio es aplicable sólo a unos pocos de los extractos comercialmente disponibles. El consumo anual de unas 40000 toneladas de extracto de quebracho para el acondicionamiento de barros se debe principalmente al hecho de que este extracto es aprovechable en gran escala en forma normalizada y por tanto da resultados reproducibles. El extracto de mimosa puede obtenerse de un modo similar, pero normalmente no se aplica para este uso por una variedad de razones que, sin embargo, no impiden su uso en otras industrias. De un modo general, estos extractos exhiben la reactividad típica de polifenoles y su actividad con relación a las arcillas se basa casi con certeza en su capacidad para unir hidrógenos y formar complejos por la presencia de grupos OH^- activos adyacentes.

Las propiedades reológicas de las arcillas afectadas por el tratamiento con extracto de quebracho, se resumen en la fig. 3, y para el fin que nosotros pretendemos en este trabajo podemos considerar las arcillas incluidas en dos grupos principales:

1 - Arcillas no dilatables (non-swelling), de capacidad de cambio de base baja; por ejemplo, caolinitas.

2 - Arcillas dilatables, de capacidad de cambio de base media o alta; por ejemplo, illitas y bentonitas.

Las soluciones verdaderas tienen una relación constante (la viscosidad) entre una carga aplicada y el flujo resultante o cizalla, y deforma aun para pequeñas cargas. Las suspensiones arcillosas difieren de esto en que debe aplicarse una cierta carga mínima antes que el flujo comience, en tanto que la naturaleza del flujo cambia a medida que la carga aplicada aumenta, de modo que la relación entre el grado de flujo y la carga no es constante. Las suspensiones no tienen una viscosidad determinada, pudiendo definirse el flujo solo en términos de la carga particular aplicada en la que se mide; por ello la investigación adecuada del comportamiento de una suspensión arcillosa requiere el examen de la curva flujo-fuerza en un intervalo de carga lo más amplio posible.

Las suspensiones arcillosas difieren también de los líquidos newtonianos en su tixotropía o capacidad para pasar a gel, que rompe en líquido con la agitación y vuelve a gel por reposo, siendo este proceso reversible. Hoffman (19), ha demostrado que esta tixotropía, y la existencia de un límite de fluencia, es debida a la trabazón de las partículas arcillosas

que forman un esqueleto estructural. Es probable que un pequeño aumento en esta trabazón con el correspondiente aumento de contacto de partícula, origina en muchas suspensiones arcillosas valores superiores en el límite, los mayores mantenidos en un estado de reposo. La extensión y velocidad de desarrollo de esta resistencia de gel, aumentada sobre el valor inicial, se toma frecuentemente como una medida de tixotropía.

Las propiedades plásticas características de las arcillas en agua: valor límite (resistencia gel), tixotropía (velocidad de formación de gel) y viscosidad aparente dependen de los valores relativos de la carga principal de partícula, de ciertas fuerzas atractivas de borde y de la extensión de la hidratación de la partícula. Las fuerzas atractivas de borde son de origen incierto, pero con frecuencia se suponen debidas a uniones de valencia rotas que tienen lugar cuando los flóculos de mineral arcilloso se rompen para formar pequeñas partículas. Normalmente estas fuerzas están, probablemente, satisfechas por puentes de hidrógeno a moléculas de agua, pero pueden contribuir de un modo efectivo a la reagregación de partículas de arcilla si se reducen la carga repulsiva principal y la hidratación; también se considera que forman los asientos de adsorción de moléculas orgánicas tales como las de los taninos. El otro factor principal que afecta el comportamiento plástico de la arcilla es indudablemente el tamaño de partículas, haciéndose mayores cada uno de los efectos anteriores a medida que la arcilla se encuentra más dispersada.

El extracto de quebracho afecta sólo las fuerzas atractivas de borde de las partículas de arcilla y efectúa una dispersión de partícula efectiva, neutralizando estas fuerzas y pre-

viniendo la floculación bajo condiciones que de otro modo conducirían a ello. El extracto no tiene efecto sobre la hidratación o sobre la carga de la partícula que depende del cambio de base o iones circundantes; pero ello no afecta apreciablemente a la extensión con que una arcilla responderá a cambios en el grado de hidratación o carga.

Puesto que las fuerzas atractivas de borde (o superficie) son de una importancia relativa mayor en el grupo caolinitico de las arcillas (con capacidad de cambio de base bajo) que en las arcillas illiticas o bentoníticas (que hidratan con más facilidad y llevan consigo partículas de carga más elevada), es probable que el efecto de tratamiento por quebracho sea relativamente mayor en este primer grupo. Sin embargo, aún no existen datos directos disponibles sobre este punto, pero lógicamente - queda abierto un campo interesante de trabajo. De nuestra experiencia en general, no obstante, queda claro que los efectos producidos por el tratamiento con quebracho, son aplicables a todos los tipos de arcillas distintos a aquéllos ya peptizados por contener naturalmente materia orgánica.

El resultado de eliminar o reducir las fuerzas atractivas entre las partículas de arcilla por el tratamiento con extracto de quebracho, es dispersar los agregados arcillosos y por tanto reducir la fuerza de gel y la velocidad de formación de gel, así como el límite de fluencia y la tixotropía; los valores de la tixotropía y viscosidad aparente quedan rebajados en consecuencia. Esto está de acuerdo con el hecho de que las partículas de arcilla deslabazadas necesariamente, sólo pueden tener atracción mutua pequeña y en consecuencia no pueden tener un límite de fluencia alto. Como resultado de esto, las suspensio-

nes arcillosas tratadas con extracto de quebracho, se manejan me jo r y fluyen más fácilmente con un contenido de sólidos más alto que el normal.

Para las arcillas bentoníticas el tratamiento es más - efectivo en el intervalo de pH 7-9, donde el efecto repulsivo de la carga mantiene las partículas separadas, y al reducirse la - fricción entre partículas aumenta la viscosidad y rebaja la fuerza del gel, a consecuencia de la eliminación por el extracto de las fuerzas atractivas de borde. A pH superiores la hidratación de la partícula tiene lugar por el anión OH^- , y, al aumentar el - diámetro de la partícula, resulta un aumento en la fricción de la misma y una viscosidad más elevada. El tratamiendo con quebracho neutralizará el efecto de esta viscosidad de influencia creciente hasta pH 12; más tarde el efecto de la hidratación se sobrepo ne a todos los demás.

En los intervalos de pH ordinarios y para valores en el contenido de sólidos más bajos, como ocurre en los barros ordinarios, cantidades muy pequeñas de extracto de quebracho, reducen la viscosidad aparente y el límite de fluencia de las suspensione s arcillosas en una extensión notable. La fig. 4 nos muestra un caso típico para una suspensión illítica con el 22% de sólidos.

Para contenido de sólidos superiores el efecto es meno s pronunciado, consecuencia de la forma de la curva viscosidad/porcent a j e de sólidos para suspensiones. La fig. 5 demuestra que los efectos son evidentes para una pasta de 60% de sólidos. El valor de este efecto en suspensiones que permiten manejarse - con un contenido en sólidos superior del normal, se ilustra en - la fig. 6. Demuestra la curva de flujo para una pasta de cemento

illítica de 58% de sólidos, la misma curva después de elevar el contenido de sólidos a 64%, y finalmente, la curva obtenida al añadir extracto de quebracho a esta última suspensión. Se observa claramente que la pasta de 64% de sólidos tratada con quebracho, exhibe un grado de movilidad mayor que el material original con solo 58% de sólidos, de tal manera que con este tratamiento se conseguía una reducción de 15% en el contenido de agua de la pasta. Es posible, por tanto, por este tratamiento mantener una baja viscosidad y resistencia al gel y una alta movilidad de arcillas bentoníticas e illíticas, en condiciones en que estas arcillas no podían usarse normalmente.

También es posible aprovechar las ventajas del poder de dispersión del extracto de quebracho para aumentar el poder de suspensión de arcillas no plásticas tales como los caolines que normalmente forman suspensiones pobres. La capacidad de dispersión del extracto de quebracho aumenta apreciablemente en presencia de alcalis y arcillas que dispersan malamente en condiciones ordinarias, demuestran un marcado aumento en el poder de suspensión si se tratan con extracto de quebracho a pH 10-11. Esto es debido a la dispersión de partículas, inducida por el extracto de tanino y la hidratación más elevada motivada por los álcalis. La técnica ha resultado muy efectiva donde se trataba de aumentar la pureza de artículos cerámicos incorporando cantidades elevadas (mayores de las usuales) de caolines no plásticos. La cantidad de extracto de quebracho requerida para conseguir estos fines es normalmente de 0,5% a 1,0% del caolín extrañado.

Este tratamiento es interesante también en relación con la posibilidad de si una arcilla particular dispersará me -

jor con hidróxido, carbonato ó silicato sódicos. Si la arcilla contiene calcio cambiante, el tratamiento con hidróxido sódico produce cal que origina floculación más bien que dispersión. - Tal arcilla se dispersa mejor con carbonato o silicato sódicos, los cuales producen sales cálcicas inocuas altamente insolubles. La acción dispersante del extracto de quebracho en presencia de hidróxido sódico, sin embargo, es aumentada considerablemente por pequeñas cantidades de cal, hecho que ha resultado de gran valor al controlar el comportamiento de barro (20, 21). Por lo tanto es posible utilizar la acción dispersante del hidróxido sódico con más confianza y en un intervalo de arcillas mucho mayor, por adiciones simultáneas de extracto de quebracho.

Tampoco se ha examinado la posibilidad de aumentar más el efecto de dispersión resultante, por la adición premeditada de pequeñas cantidades de cal en el caso de arcillas que no llevan en su composición iones calcio. En muchos casos puede esperarse que el tratamiento produzca una acción dispersante mucho más eficiente y en consecuencia un aumento de poder de suspensión y disminución de viscosidad mayores que otros métodos. Hay grandes posibilidades de que, el uso de esta técnica para reducir la viscosidad aparente y eliminar la tixotropía de suspensiones de bentonita e illita, permita el uso de un margen más amplio de arcillas para usos cerámicos.

El extracto de quebracho también tiene una influencia importante sobre la velocidad de pérdida de agua de suspensiones arcillosas a través de las capas inferiores por donde filtra, y sobre la resistencia a la tensión y rigidez general de tales capas. La acción dispersante del extracto motiva un -

empaquetamiento más cerrado de las partículas de arcilla y este contacto íntimo reduce el espesor de la capa-filtro, aumenta su resistencia tensional y reduce la velocidad del agua a su través. Estos tres efectos son inestimables en el trabajo práctico de los barroes. La fig. 7 ilustra un caso típico de alteración de la velocidad del agua a través de una capa-filtro. En el caso en cuestión el espesor de la capa-filtro se redujo de 3,4 mm. antes del tratamiento a 2,1 mm. por adición de 0,5 % o más del extracto, con el aumento correspondiente en resistencia y rigidez.

Estos efectos tienen aplicación inmediata en el moldeo de piezas cerámicas, en el que el tratamiento con extracto de quebracho puede aumentar la resistencia del moldeado húmedo, reduciendo apreciablemente su retracción en el secado y cocción. También es posible fabricar las piezas con un contenido de sólidos superior, aunque en general a expensas de una permeabilidad más baja al agua y por tanto un tiempo de moldeo quizá mayor. - Puede ser posible, sin embargo, vencer esta dificultad añadiendo a las piezas pequeñas cantidades de cal, como se indicó previamente, para aumentar la acción dispersante del extracto de tanino, junto con pequeñas cantidades de sales inorgánicas solubles, tales como cloruro o sulfato sódicos.

La experiencia en el manejo de barroes determina que - las suspensiones de arcillas bentoníticas e illíticas así preparadas tienen un buen poder de suspensión, con viscosidad y resistencia al gel muy bajas y una eliminación total de la tixotropía, aun para valores de pH superiores a 12,5. Las capas-filtro inferiores en tales suspensiones son fuertes pero exhiben - una velocidad de paso de agua a su través notablemente elevada, de tal manera que las suspensiones de este tipo tendrían una ve

locidad de moldeo elevada. Esto es probablemente debido a la conversión de las arcillas a la forma cálcica dispersándose lo suficiente por el extracto de tanino para formar suspensiones esta - bles y capas-filtro resistentes, que hidratan sólo en pequeño grado y en consecuencia ofrecen una oposición muy pequeña al paso - del agua. Queda por ver si esta técnica puede aplicarse a la fa - bricación de productos cerámicos en vista del hecho de que se ha de añadir por lo menos un 1% de la sal, pero hay muchas posibilidades de que el uso de extracto de quebracho pueda conducir a - nuevos métodos en el tratamiento de arcillas.

Queda perfectamente claro que el extracto de quebracho presenta mucho interés en el campo cerámico como dispersante y - reductor de la viscosidad, resistencia al gel y tixotropía, y que además de producir efectos favorables sobre la plasticidad de la arcilla puede mejorar las propiedades de resistencia y retracción de los productos moldeados. Es importante, lógicamente, la utilidad del material en forma normalizada capaz de dar resultados reproducibles. Este resumen, indicando su efecto favorable sobre - arcillas en diversos campos de la industria, puede servir de ayuda para aplicaciones más amplias.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Sharratt, E., Francis, M., Trans. Brit. Ceram. Soc., 1943, 42 111.
- 2) Norton, F. H., "Elements of Ceramics" Addison-Wesley Press - Inc., Cambridge, Mass.
- 3) White, T., Ber. d. Daut. Ker. Ges., 1952, 29, 302.
- 4) White, T., Tonindustrie Zeitung u. Ker. Rundschau. 1953 (en prensa).

- 5) White, T., Erdol u. Kohle, 1953 (en prensa).
- 6) Acheson, E. G., Trans. Amer. Ceram. Soc., 1904, 6, 31
- 7) King, R. M., Ceram. Ind., 1930, 14, 62.
- 8) Pearse, L. E., Brit. Pat., 1938, 495174.
- 9) Ford, T. F., Loomis, A. F., Fidian, J. F., J. Phys. Chem. 1940, 44, 1.
- 10) Whittemore, J. W., U. S. Pat., 2326729.
- 11) Paul, A. J., Holmes, M. E., J. Amer. Ceram. Soc., 1929, 12, 676.
- 12) Glick, D. P., J. Amer. Ceram. Soc., 1936, 19, 240.
- 13) White, T., J.S.L.T.C., 1949, 33, 39
- 14) Kirby, K. S., Knowles, E., White, T., J.S.L.T.C., 1951, 35, 338.
- 15) Kirby, K. S., Knowles, E., White, T., J.S.L.T.C., 1952, 36, 45.
- 16) White, T., Kirby, K. S., Knowles, E., J.S.L.T.C., 1952, 36, 148.
- 17) Kirby, K. S., Knowles, E., White, T., J.S.L.T.C., 1953, (en prensa)
- 18) Chem. and Eng. News, 1949, 27, 2283.
- 19) Hofmann, U., Kolloid Zeit., 1952, 125, 86.
- 20) Bergman, W. E., Fisher, H. B., Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 1895.
- 21) van Dyke, O. W., Hermes, L. M., Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 1901.

F.S.S.

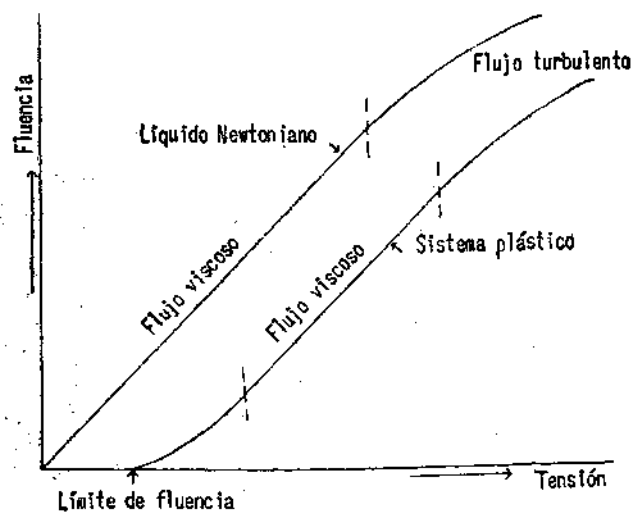


Fig. 3.

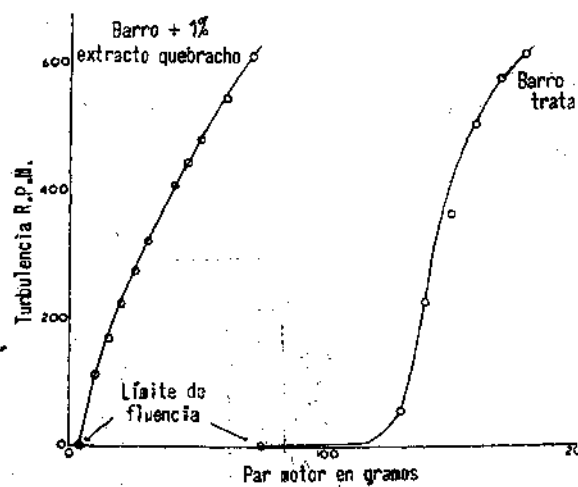


Fig. 4.

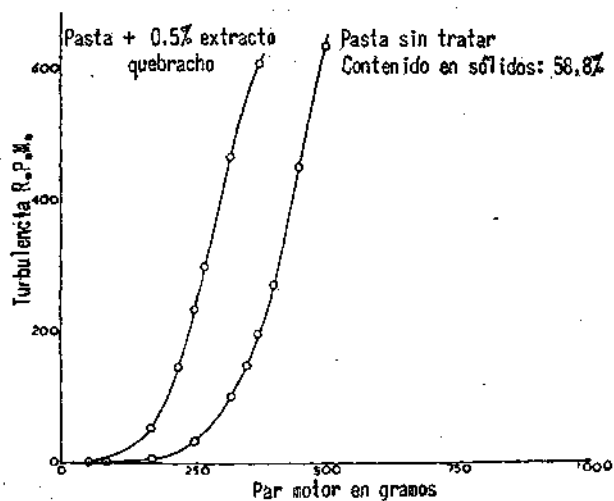


Fig. 5.

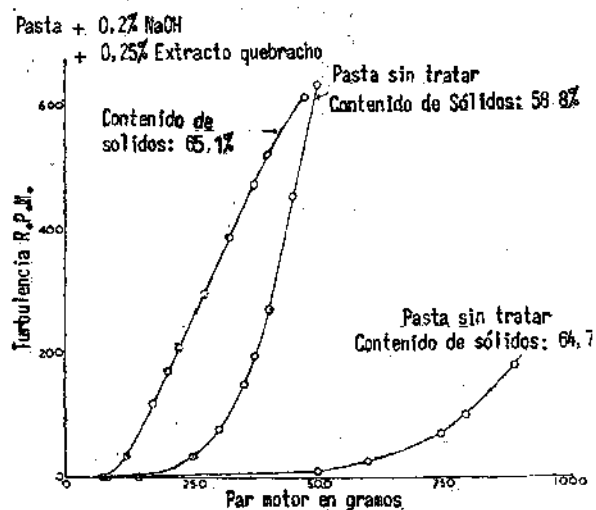


Fig. 6.

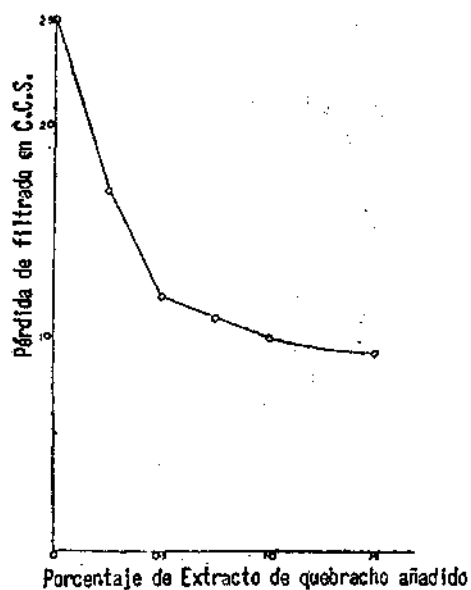


Fig. 7.